

Numéro d'ordre : 41413

Université Lille 1 : Sciences et Technologies

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de  
l'Environnement

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Lille I  
*Discipline : Science des Matériaux*

par

**Eric VIGOUROUX**

soutenu le 22 mai 2014

Titre :

**DIFFUSIVITE DE L'HYDROGENE DANS LA WADSLEYITE:  
ESTIMATION DE LA TENEUR EN EAU DANS LA ZONE DE TRANSITION  
DU MANTEAU TERRESTRE**

M. Patrick CORDIER	Président du jury
Mme Hélène BUREAU	Rapporteur
M. Fabrice BRUNET	Rapporteur
Mme Nathalie BOLFAN-CASANOVA	Examineur
M. Marc BLANCHARD	Examineur
M. Jannick INGRIN	Directeur de thèse







Numéro d'ordre : 41413

Université Lille 1 : Sciences et Technologies

Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de  
l'Environnement

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Lille I  
*Discipline : Science des Matériaux*

par

**Eric VIGOUROUX**

soutenu le 22 mai 2014

Titre :

**DIFFUSIVITE DE L'HYDROGENE DANS LA WADSLEYITE:  
ESTIMATION DE LA TENEUR EN EAU DANS LE MANTEAU DE  
TRANSITION**

M. Patrick CORDIER

Président du jury

Mme Hélène BUREAU

Rapporteur

M. Fabrice BRUNET

Rapporteur

Mme Nathalie BOLFAN-CASANOVA

Examineur

M. Marc BLANCHARD

Examineur

M. Jannick INGRIN

Directeur de thèse



# Remerciements

Le travail qui a permis l'établissement du manuscrit est en premier lieu le fruit d'une idée, d'une curiosité qui est à mettre à l'actif de mon directeur de thèse Jannick INGRIN. Je tiens à le remercier pour avoir été un appui sans faille autant au niveau scientifique qu'au niveau humain, pour avoir fait preuve de patience et de pédagogie envers quelqu'un qui n'avait pas toujours les bases des sciences des matériaux. Jannick m'a ainsi permis de découvrir la vie du chercheur, avec la totalité des aspects expérimentaux, d'analyse, de réflexion, de communication et également l'importance de rendre un travail de qualité tout cela en toute convivialité et avec sens de l'humour à toute épreuve. Pour m'avoir permis ce voyage dans le monde de la recherche, m'avoir transmis une partie de ses connaissances et avoir été une personne si aimable, je lui serai toujours reconnaissant.

Je remercie également les membres du Jury, Patrick CORDIER, Fabrice BRUNET, Hélène BUREAU, Nathalie BOLFAN-CASANOVA et Marc BLANCHARD pour avoir accepté de juger mon travail ainsi que pour leurs remarques pertinentes.

Ma thèse n'aurait pas été possible sans la collaboration de Christophe DEPECKER et d'Isabelle DE WAELE pour la mise à disposition des spectromètres infrarouges, de Nathalie BOLFAN-CASANOVA, Denis ANDRAULT et Ali BOUHIFD pour m'avoir permis d'être autonome sur la presse multi-enclume de Clermont-Ferrand ainsi que Dan FROST pour les premières synthèses d'échantillons à Bayreuth. Je tiens également à remercier Patrick CORDIER pour ses talents de microscopiste en MET mais plus particulièrement pour son accompagnement lors des moments plus difficiles de la rédaction. Je n'oublie pas Pierre HIREL pour le développement de simulation numérique ainsi que Grégory STOCLET et Ahmed ADDAD pour avoir fait la course à la méthode qui permettrait de déterminer ma taille de grains entre AFM et MEB.

La thèse c'est aussi la vie de laboratoire, et dans ce domaine je ne peux que m'estimer heureux d'avoir bénéficié d'un environnement propice à l'échange et l'émulation autant avec les membres de l'équipe Physique des Minéraux qu'avec les autres équipes notamment l'équipe Ingénierie des Systèmes Polymères, les céramistes et autres personnes avec qui nous partageons d'agréables discussions et rigolades lors des pauses café, pauses clope ou restaurants.

Je tiens à saluer tout spécialement ceux qui ont partagé mon bureau et qui ont en commun d'avoir été des personnes ouvertes et d'une gentillesse remarquables : Saadia pour son sourire à la hauteur de sa portée vocale, Thibaut pour les bonnes tranches de fous rires lors de pauses vidéos, David pour être devenu un ami à l'autre bout du monde, Guillaume pour son don du mot juste... ou pas, Peipei pour sa fraîcheur et son don particulier pour les gâteaux, Jia pour avoir tant échangé et

enfin Carole pour avoir mis un peu de Dior dans ma thèse. Je ne manque pas non plus de faire un coucou à tous mes partenaires de galère : les « polymères » Juliette, Julie et Lise, ma voisine et résistante à la polymérisation Priscille, les « warriors » du 210 Boris, Guillaume, François et Nils, ceux qui murmuraient à l'oreille des ordis Pierre, Sebastian, Antoine, Francesca et Sasha, mais aussi Angelika, Corliss, Ainhoa, Jessie et Jonathan. Chaque moment passé avec eux fut une joie de tous les jours et je leur souhaite bonheur et réussite pour la suite.

Je souhaite également faire une place aux joyeux lurons de la salle café que sont l'inénarrable Jean-François, l'indescriptible Alex, les M&M's flingueurs, Philippe le kink-boxer, Karine et sa choupette, Adeline la souriante, Stentor Franck, Jean-Marc et son cigare, Claude l'ancien, Benoît les tongs, Damien J le surfeur, Hugues le mal-nommé, Valérie la schtroumpfette, Anne-Marie blouse blanche nette, Damien C dit « les fils qui se touchent », sans oublier les secrétaires, nos drôles de dames, Corinne, Isabelle et Marie-Jo qui font un travail remarquable.

Enfin, le travail n'étant pas tout, je tiens également à remercier Caroline qui m'a accompagné au quotidien pendant ces années. Que ce soit pendant les périodes plus difficiles que connaissent les doctorants proches de la date de péremption ou les autres, j'ai toujours pu compter sur ton soutien et tes conseils.

J'ai par la même également pu compter sur vous trois, Tom, Minie et Jojo. Tout n'a pas toujours été simple, mais vous avez toujours été là. Merci encore pour tout ce que vous avez fait pour moi. J'en profite aussi pour saluer Papy et Mamie Blonde, vous êtes tous les deux absolument adorables.

Certainement j'oublierai au passage plein d'autres personnes et je m'en excuse par avance, mais je termine ces remerciements par mes sœurs, mon frère Hervé ainsi que par celui à qui je dédie ce manuscrit. Merci papa.

# Résumé

Ce manuscrit présente une étude expérimentale de la diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite à basses températures et pression ambiante ainsi qu'une analyse par spectroscopie infrarouge des défauts hydrogène de la wadsleyite et la ringwoodite. Ces minéraux sont les constituants majeurs de la zone de transition du manteau (ZT ; entre 410 et 670 km de profondeur) qui joue un rôle clé dans la dynamique de l'intérieur de la Terre. La capacité de ces phases minérales à incorporer de fortes concentrations d'hydrogène, assimilées à des teneurs en eau, est une caractéristique qui suscite de nombreuses études sur la capacité réelle de la zone de transition du manteau à être un important réservoir d'hydrogène.

Après synthèses par presses multi-enclumes des échantillons polycristallins de wadsleyite et de ringwoodite, des expériences d'échange isotopique hydrogène-deutérium (H-D) sont menées à basses températures (entre 450 et 300°C) et à pression ambiante à l'aide d'un four à atmosphère contrôlée. L'évolution des concentrations en défauts hydrogènes dans la wadsleyite est suivie par spectrométrie infrarouge en fonction du temps de recuit. Ces expériences montrent deux cinétiques d'extraction clairement distinctes avec 6 bandes OH plus lentes (à 3729, 3667, 3523, 3369, 3349 et 3207  $\text{cm}^{-1}$ ) que les autres. Des mesures infrarouges sur monocristaux en polarisation et d'autres à très basses températures (T entre -194 et 50°C) tendent à lier la cinétique plus lente de ces bandes à des défauts impliquant des sites tétraédriques. Des observations en microscopie électronique viennent appuyer et compléter les résultats de cette étude.

Des différentes mesures du coefficient de diffusion d'échange H-D, nous tirons deux lois  $\log D_H = \log D_0 - \Delta E / RT \ln(10)$  en  $\text{m}^2/\text{s}$  encadrant l'autodiffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite :  $\Delta E = 153(\pm 11) \text{kJ/mol}$  avec  $\log D_0 = -6,04(\pm 1,49)$  pour la limite basse et  $\Delta E = 164(\pm 10) \text{kJ/mol}$  avec  $\log D_0 = -4,26(\pm 1,36)$  pour la limite haute.

Selon les modèles de conductivité électrique terrestre et en supposant celle-ci comme étant la résultante de la mobilité du proton uniquement, ces lois permettent une estimation des teneurs en eau dans la ZT très probablement supérieure à 0,1 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  et pouvant atteindre la saturation pour les régions où la conductivité électrique est la plus forte. Ceci impliquant une teneur en eau au moins 10 fois plus élevée que l'estimation faite par la seule étude de diffusion de référence pour la wadsleyite (Hae et al., 2006). Nos résultats sont parfaitement en accord avec la récente découverte d'un échantillon de ringwoodite en inclusion dans un diamant présentant une teneur en eau d'environ 1 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (Pearson et al., 2014).



# Abstract

This manuscript presents an experimental study of hydrogen diffusion in wadsleyite at low temperatures and ambient pressure and an infrared spectroscopy analysis of hydrogen related defects for wadsleyite and ringwoodite. These minerals are the main components of the mantle transition zone (TZ; from 410 to 670 km depths) which plays a key role in the Earth's interior dynamics. These mineral phases ability to incorporate high hydrogen contents, taken for water contents, is a feature suggesting that the mantle transition zone is an important potential hydrogen reservoir.

After multi-anvil press synthesis of polycrystalline samples of wadsleyite and ringwoodite, hydrogen-deuterium (H-D) isotopic exchange experiments have been done at low temperatures (between 450 and 300°C) and ambient pressure in a controlled atmosphere oven. Evolution of wadsleyite hydrogen defects is followed by infrared spectroscopy in function of annealing time. These experiments show two clearly distinct kinetics of extraction with 6 OH bands (at 3729, 3667, 3523, 3369, 3349 and 3207  $\text{cm}^{-1}$ ) slower than others. Polarized Infrared spectroscopic measurements of monocrystals, other at very low temperatures (T between -194 to 50°C) tend to link the slower kinetics of extraction of these bands with defects involving tetrahedral sites. Electronic microscopy observations comfort and complete the results of this study.

From the different measurements of H-D exchange diffusion coefficient, we show that the hydrogen "self diffusivity" in wadsleyite is delimited by two diffusion laws in  $\text{m}^2/\text{s}$ :  $\log D_H = \log D_0 - 153(\pm 11)/RT \ln(10)$ , with  $\text{Log} D_0 = -6.04(\pm 1.49)$  for the lower limit and  $\log D_H = \log D_0 - 164(\pm 10)/RT \ln(10)$ , with  $\text{Log} D_0 = -4.26(\pm 1.36)$  for the upper limit.

According to the Earth's electrical conductivity models and assuming this one as the only product of the proton's mobility, we show that water content in TZ is most likely higher than 0.1 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  and potentially up to saturation concentrations for regions showing the highest electrical conductivities. This implies a water content at least 10 times higher than the estimate from the diffusion study for wadsleyite by *Hae et al. (2006)*. This result is compatible with the recent discovery of a natural ringwoodite sample included in a diamond with a water content of about 1 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (*Pearson et al., 2014*).



# I. Sommaire

<b>Chapitre 1 : Introduction.....</b>	<b>5</b>
<b>I. La structure verticale de l'intérieur de la Terre.....</b>	<b>6</b>
I1. Les croûtes terrestres .....	7
I2. Le noyau terrestre.....	7
I3. Le manteau terrestre .....	8
<b>II. La composition minéralogique de la zone de transition .....</b>	<b>13</b>
II1. Le grenat majorite.....	13
II2. La wadsleyite.....	13
II3. La ringwoodite .....	14
<b>III. Le modèle dynamique de la convection affectant la totalité du manteau et le rôle de filtre de la zone de transition.....</b>	<b>15</b>
III1. L'effet filtre de la zone de transition, <i>Bercovici et Karato (2003)</i> .....	15
III2. Problèmes et évolutions du modèle, observations géophysiques .....	17
<b>IV. Conductivité électrique de la zone de transition .....</b>	<b>20</b>
IV1. Conductivité électrique.....	20
IV2. Distribution de l'hydrogène dans les phases du manteau et coefficients de partage .....	21
IV3. Détermination des teneurs en hydrogène dans la ZT.....	23
IV4. Estimations de la teneur en eau par mesures de conductivité électrique des phases minérales de la ZT .....	23
IV5. Limites de la méthode.....	31
<b>Chapitre 2 : Nature des défauts hydrogène dans la wadsleyite et la ringwoodite .....</b>	<b>33</b>
<b>I. Les défauts dans les minéraux silicatés.....</b>	<b>33</b>
I1. Généralités.....	33

12.	Défauts ponctuels : énergie de formation et énergie de migration .....	34
13.	Diffusion Atomique .....	37
14.	Théorie de la diffusion – Loi de Fick.....	38
15.	Solutions analytiques pour la diffusion selon les contraintes géométriques et application à des expériences de diffusion séquentielles.....	39
<b>II.</b>	<b>L'hydrogène dans les polymorphes de haute pression de l'olivine.....</b>	<b>41</b>
II1.	Localisation de l'hydrogène dans la structure de la wadsleyite .....	41
II2.	Sites hydrogène et spectre infrarouge de la wadsleyite.....	45
II3.	Localisation de l'hydrogène dans la structure ringwoodite.....	46
II4.	Sites hydrogène et spectre infrarouge de la ringwoodite .....	48
<b>III.</b>	<b>Diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite et la ringwoodite .....</b>	<b>50</b>
<b>Chapitre 3 : Méthodes expérimentales .....</b>		<b>55</b>
<b>I.</b>	<b>Synthèses par presses multi-enclumes.....</b>	<b>56</b>
<b>II.</b>	<b>Préparation des échantillons .....</b>	<b>58</b>
<b>III.</b>	<b>Spectrométrie infrarouge .....</b>	<b>59</b>
III1.	Généralités .....	59
III2.	Principe .....	60
III3.	Spectrométries infrarouges à transformée de Fourier .....	60
III4.	Les concepts de base .....	61
III5.	Les liaisons OH, OD et la spectrométrie infrarouge.....	62
III6.	Coefficient d'extinction intégral .....	63
III7.	Les spectres infrarouges de la wadsleyite, de la ringwoodite et des phases de compositions proches .....	65
III8.	Conditions expérimentales .....	67
III9.	Spectroscopie infrarouge in situ à froid (-194°C).....	69
<b>IV.</b>	<b>Traitement des spectres infrarouges .....</b>	<b>69</b>
<b>V.</b>	<b>Spectroscopie Raman .....</b>	<b>71</b>
<b>VI.</b>	<b>Dispositif et contrôle de l'échange hydrogène-deutérium .....</b>	<b>76</b>

VI1.	Four tubulaire à atmosphère contrôlée.....	76
VI2.	Contrôle du gaz durant l'échange H-D.....	76
<b>VII.</b>	<b>Caractérisation microscopique des échantillons.....</b>	<b>79</b>
VII1.	Observation au microscope électronique à balayage (MEB).....	79
VII2.	Observation au microscope électronique en transmission (MET).....	80
VII3.	Microscopie à force atomique (AFM) .....	81
VII4.	Estimation de la taille de grain.....	82
<b>VIII.</b>	<b>. Supports logiciels et modélisation .....</b>	<b>86</b>
VIII1.	Supports logiciels .....	86
VIII2.	Modélisation .....	87
<b>Chapitre 4 :</b>	<b>Résultats .....</b>	<b>89</b>
<b>I.</b>	<b>Synthèses par presses multi-enclumes.....</b>	<b>89</b>
<b>II.</b>	<b>La cinétique de diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite .....</b>	<b>91</b>
II1.	Expériences de diffusion à 450°C dans l'échantillon Z643_1.....	92
II2.	Caractérisation des coefficients de diffusion à 350°C (Echantillon Z643_3) .....	105
II3.	Caractérisation des coefficients de diffusion à 300°C (Echantillon Z643_4) .....	110
II4.	Observations complémentaires sur Z643 .....	115
II5.	Conclusions sur l'échantillon Z643.....	117
II6.	Expériences de diffusion à 450°C dans l'échantillon CF32_2 .....	119
II7.	Conclusions sur la diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite.....	127
II8.	Diffusion de l'hydrogène dans la ringwoodite .....	128
<b>III.</b>	<b>Caractérisation des défauts OH dans la wadsleyite et la ringwoodite .....</b>	<b>129</b>
III1.	Orientations des liaisons OH dans la wadsleyite .....	129
III2.	Mesures de spectrométrie infrarouge à très basse température .....	140
III3.	Conclusions sur les relations entre spectres et défauts OH dans la wadsleyite et la ringwoodite .....	147
<b>Chapitre 5 :</b>	<b>Discussion .....</b>	<b>151</b>
<b>I.</b>	<b>Energie d'activation et diffusion de l'hydrogène dans le polycristal.....</b>	<b>151</b>

I1.	Régime de diffusion .....	151
I2.	Coefficients de diffusion intracristalline déduits des expériences sur Z643 et CF32.....	153
I3.	Comparaison avec les résultats de diffusion des travaux précédents.....	160
<b>II.</b>	<b>Nature des défauts hydrogène de la wadsleyite et mobilité de l'hydrogène.....</b>	<b>171</b>
II1.	Les attributions les mieux contraintes.....	171
II2.	Les autres bandes .....	176
<b>III.</b>	<b>Extrapolation de la diffusion aux conditions du manteau de transition et implications.....</b>	<b>180</b>
<b>Conclusion.....</b>		<b>187</b>
<b>Bibliographie .....</b>		<b>191</b>
<b>Annexes.....</b>		<b>207</b>
<b>I.</b>	<b>Annexe A1 : Données des bandes OH et OD de Z643_1 à 450°C pour chaque recuit.....</b>	<b>207</b>
<b>II.</b>	<b>Annexe A2 : Données des bandes OH et OD de Z643_3 à 350°C pour chaque recuit.....</b>	<b>210</b>
<b>III.</b>	<b>Annexe A3 : Données des bandes OH et OD de Z643_4 à 300°C pour chaque recuit.....</b>	<b>213</b>
<b>IV.</b>	<b>Annexe A4 : Nombres d'onde des bandes wadsleyite en fonction de la température pour CF32_2 .....</b>	<b>214</b>
<b>V.</b>	<b>Annexe 5 : Nombres d'onde des bandes ringwoodite en fonction de la température pour CF32_2 .....</b>	<b>214</b>

## CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

Depuis les dernières décennies de nouveaux travaux ont permis d'améliorer considérablement notre connaissance de l'intérieur de la Terre. L'évolution des capacités expérimentales (haute température et haute pression) et des méthodes de modélisation numériques ont eu un effet déterminant dans l'accroissement de notre compréhension du fonctionnement de la planète et de son évolution. Ceci tout en sachant que les seuls éléments de départ sont les observations géophysiques et géochimiques faites à la surface.

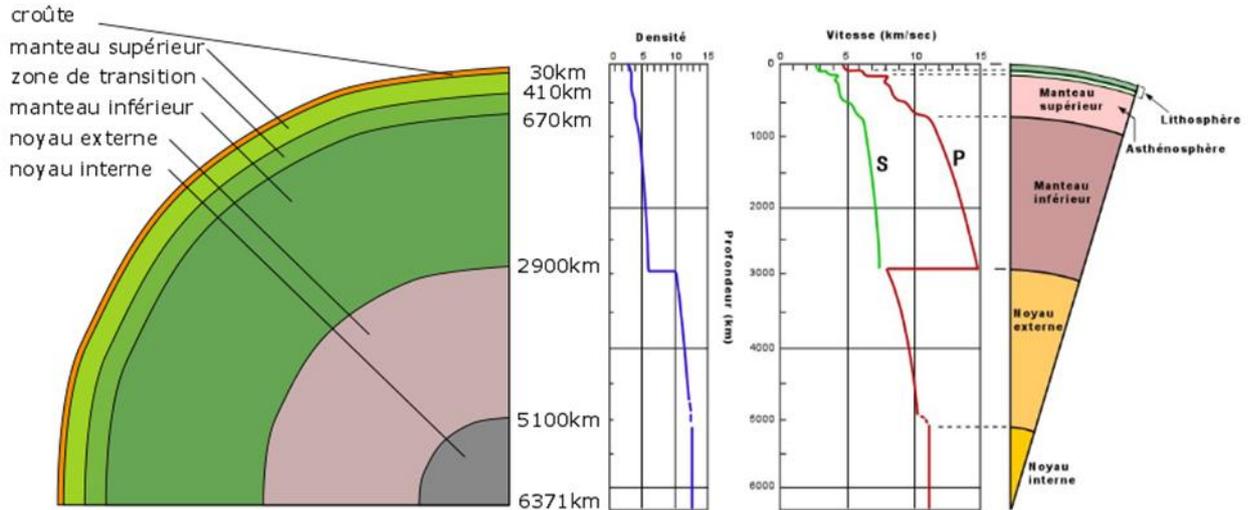
La Terre est une planète différenciée et dynamique. Formée à partir des poussières et des gaz du disque protosolaire, l'accrétion de la planète s'est faite il y a moins de 4,56 milliards d'années. Sa composition globale est sensiblement identique à celle des météorites non différenciées appelées chondrites. La comparaison avec les météorites a également montré qu'une différenciation à partir d'un matériel chondritique mène très rapidement à la formation d'un noyau métallique et d'un manteau silicaté appauvri. Grâce à la sismologie, les grandes limites des enveloppes qui composent l'intérieur de la Terre ont été décrites ainsi que les caractéristiques des milieux traversés par les ondes sismiques. Ces limites sont marquées par un changement de propriétés physiques ou/et de composition. La géochimie a permis de mieux contraindre la répartition des éléments entre ces

enveloppes et la géologie ainsi que la thermodynamique de démontrer la présence d'une dynamique interne, dont le moteur est le flux de chaleur issu des désintégrations radioactives, cette dynamique contrôlant le processus de refroidissement séculaire.

Malgré sa faible épaisseur, un réservoir a joué dans le passé et joue encore un rôle essentiel dans les discussions sur la dynamique du manteau terrestre et son contrôle : il s'agit de la zone de transition (ZT) (de 410 à 670 km de profondeur). Actuellement, c'est le rôle de la ZT en tant que piège des éléments volatiles et notamment l'eau et son impact sur la dynamique qui concentre l'essentiel des discussions. L'eau (bien que sous forme hydroxyle) est un paramètre incontournable pour la plupart des phénomènes physico-chimiques, elle favorise la fusion partielle, modifie les équilibres de phase, l'état d'oxydoréduction et la solubilité d'autres volatiles. L'imagerie par tomographie sismique, les fortes teneurs en eau des phases minérales synthétisées et les mesures de conductivité électrique tendent à montrer que cette zone du manteau pourrait ainsi constituer un réservoir d'eau dont les quantités restent encore à déterminer. La ZT pourrait potentiellement contenir jusqu'à 4 fois l'eau contenue dans les océans (*Smyth, 1994*). Un certain nombre de modèles tentent de contraindre la teneur en eau de la ZT à partir des données géophysiques, nous détaillerons certaines de ces approches plus loin dans ce chapitre (*Bercovici et Karato, 2003 ; Karato, 2011*).

## **I. LA STRUCTURE VERTICALE DE L'INTERIEUR DE LA TERRE**

A la surface la croûte terrestre est marquée par une forte différence de composition entre croûte continentale épaisse de 30 à 70 km et croûte océanique de 0 à 10 km d'épaisseur. La discontinuité qui sépare les croûtes du manteau est la discontinuité de Mohorovicic (ou Moho) dont la profondeur varie entre 7 et 70 km de profondeur (*Mohorovicic, 1909*). Entre le Moho et la discontinuité de Gutenberg à 2900 km de profondeur (*Gutenberg, 1912*) se situe le manteau terrestre. Lui-même se compose de trois parties principales : le manteau supérieur entre le Moho et 410 km de profondeur, la zone de transition du manteau entre 410 et 670 km et le manteau inférieur entre 670 et 2900 km. Sa composition élémentaire globale est généralement considérée comme relativement homogène sur toute sa profondeur, l'essentiel des variations étant dû aux changements de phases induits par la pression et la température. Enfin sous ce manteau se trouve le noyau terrestre formé environ 30 Ma après l'accrétion terrestre. Il est constitué d'une zone externe composée de fer et de nickel fondu (*Jeffreys, 1926*) et une zone interne appelée aussi graine qui a sensiblement la même composition mais est à l'état solide (*Lehmann, 1936*) (**Figure 1.1**).



**Figure 1.1 :** schéma des différentes enveloppes terrestres et des propriétés de densité et de vitesse de propagation des ondes sismiques P et S en fonction de la profondeur.

## I1. LES CROUTES TERRESTRES

La croûte terrestre est la pellicule fine qui sert d'interface entre le manteau, l'atmosphère et l'hydrosphère. La croûte océanique constitue le plancher océanique et sa composition élémentaire est essentiellement faite de silicates ferromagnésiens avec des minéraux de types olivine, pyroxènes mais aussi des plagioclases donnant ainsi une composition de type basaltique. La fusion partielle du manteau sous-jacent provoque la formation des dorsales océaniques où le magma cristallise en arrivant à la surface. Les croûtes océaniques sont des roches extrêmement jeunes (180 millions d'années pour les plus vieilles) comparées aux croûtes continentales du fait de leur recyclage dans le manteau par le mécanisme de subduction. Ce phénomène entraîne la remontée des éléments volatiles de la croûte océanique subductée et engendre la formation de zones de fusion partielle au niveau du manteau sus-jacent à l'origine du volcanisme calco-alcalin.

La croûte continentale forme comme son nom l'indique l'essentiel des continents. Sa composition granitique à dioritique riche en silicates calco-alcalins la rend moins dense ( $2,8 \text{ g/cm}^3$ ) que la croûte océanique ( $3,3 \text{ g/cm}^3$ ). La croûte continentale peut être âgée de plus de 4 milliards d'années pour certains socles anciens (Australie, Groenland).

## I2. LE NOYAU TERRESTRE

La partie la plus profonde de la Terre, le noyau est composé à 80% de Fe et 15% de Ni plus un certain nombre d'éléments légers encore discuté actuellement (Si, O, S, H). La pression varie entre 130 et 370 GPa et la température entre 3800 et plus de 4700°C. La limite entre noyau interne et

noyau externe évolue au cours du temps en fonction du refroidissement de la graine. Lorsque la chaleur interne aura suffisamment été dissipée, le noyau tout entier sera solide. La dynamique du noyau externe est le moteur du champ magnétique terrestre.

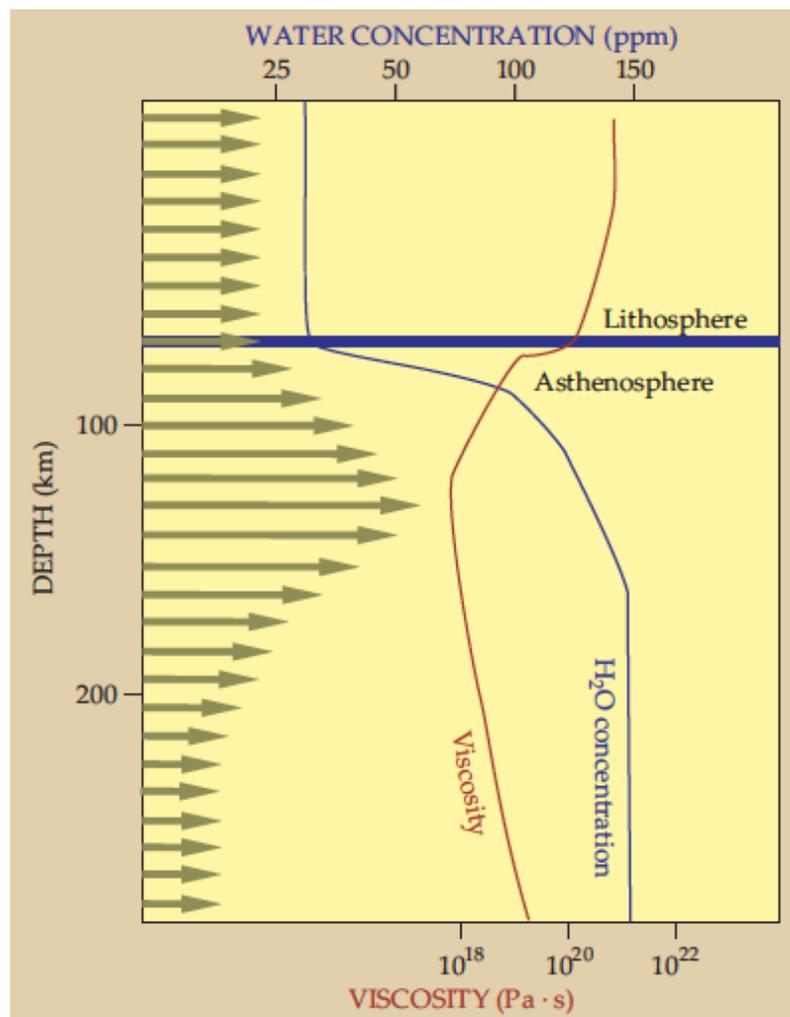
### 13. LE MANTEAU TERRESTRE

Le manteau terrestre composé de trois unités se différencie essentiellement par sa composition minéralogique et constitue le reliquat du matériel primitif terrestre après la ségrégation métallique précoce qui a formé le noyau et la différenciation lors de la formation des croûtes en surface.

#### 13A. LE MANTEAU SUPERIEUR

La composition moyenne du manteau supérieur est constituée par environ 55% d'olivine ( $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ , grenat (20%) et pyroxènes (25%, ortho et clinopyroxènes compris). La partie supérieure constitue la base de la lithosphère dont l'épaisseur varie entre 70 et 200 km pour les parties continentales et 0 à 80 km pour les parties océaniques. La limite lithosphère-asthénosphère dépend du critère que l'on prend pour discriminer les deux unités mais elle correspond à un changement de comportement mécanique. En zone océanique généralement l'isotherme de 1300°C sert de référence par le fait qu'au-delà de cette température, l'olivine a une plus faible viscosité. *Hirschmann et Kohlstedt (2012)* proposent que l'eau joue un rôle déterminant dans la délimitation de cette interface, en contrôlant la viscosité de l'olivine (**Figure 1.2**). Sous les continents cette limite est plus difficilement définie car le gradient de température est moins régulier et les données géophysiques sont plus bruitées sous la lithosphère continentale (car plus épaisse). D'autres propriétés physiques peuvent être prises comme marqueur de la transition lithosphère-asthénosphère, comme le changement de direction de l'anisotropie sismique, la baisse de la vitesse de propagation des ondes S, la forte chute de la résistivité électrique ou l'augmentation du taux de déformation.

La partie asthénosphérique du manteau supérieur est un élément indispensable de la tectonique des plaques car il s'agit de la zone du manteau dont les mouvements dans sa partie la plus superficielle joue le rôle de transmetteur des forces de traction exercées sur les plaques en subduction et les contraintes divergentes au niveau des dorsales océaniques. Cependant le manteau asthénosphérique d'abord pensé comme seul acteur de la convection n'est en réalité que la partie supérieure de la convection qui affecte la totalité du manteau (*van der Hilst et al., 1997 ; Bercovici et Karato, 2003*). Ces mouvements de convection vont alors générer des courants ascendants et divergents au niveau des dorsales océaniques et des courants descendants et convergents au niveau des zones de subduction et de collision.



**Figure 1.2 :** Illustration du rôle de la teneur en eau dans la baisse de viscosité caractéristique du manteau asthénosphérique. La viscosité et la teneur en eau sont illustrées par la courbe fine et l'échelle en rouge et en bleu respectivement. En vert les flèches horizontales représentent les vitesses relatives associées au flux convectif (d'après *Hirschmann et Kohlstedt, 2012*).

### I3B. LE MANTEAU INFÉRIEUR

C'est l'enveloppe la plus importante en volume. Le manteau inférieur se caractérise par sa composition minéralogique qui est essentiellement constituée de pérovskite magnésienne (alumineuse et ferreuse) (75%) mais aussi de pérovskite calcique (10%) et de ferropériclase (15%). Dans sa partie la plus inférieure, la couche D'' très hétérogène (discontinue) latéralement et verticalement (pouvant avoir des épaisseurs de 200 km) correspond à la partie du manteau marquée par la transformation de la pérovskite en post-pérovskite (*Murakami et al., 2004*). Cette couche D'' serait également liée au recyclage profond des lithosphères subductées et absente au niveau des zones où la température est plus élevée c'est-à-dire où s'engendrent les remontées de matériel pour donner naissance aux mouvements ascensionnels de la convection mantellique (*Lay et Garnero,*

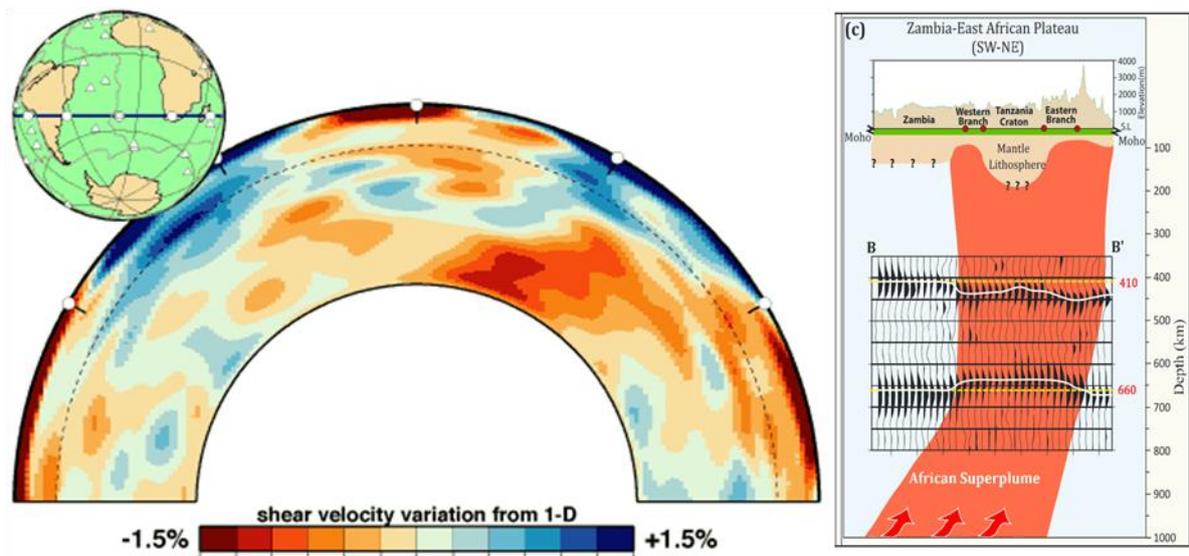
2007). La présence de cette couche serait très marquée au niveau où les reliques de lithosphère subductée atteignent la CMB (limite manteau noyau) notamment du fait du refroidissement induit par le courant descendant (*Hirose et Lay, 2008*). A contrario les courants ascendants se produiraient dans les régions où la post-pérovskite serait absente (par exemple dans le cas des super panaches Pacifique et Africain (*McNamara et Zhong, 2005 ; Garnero et McNamara, 2008*). Ces mouvements ascendants initiés au niveau de la couche D'' sont à l'origine du volcanisme intraplaque qui se caractérise par les laves de type OIB (Ocean Island Basalt). La nature réelle de la couche D'' fait toujours l'objet d'un débat intense entre d'un côté une hétérogénéité thermique/minéralogique simple sans changement de composition et de l'autre la signature d'une hétérogénéité thermochimique (*Ritsema et al., 2007*).

### 13C. LA ZONE DE TRANSITION (ZT) DU MANTEAU

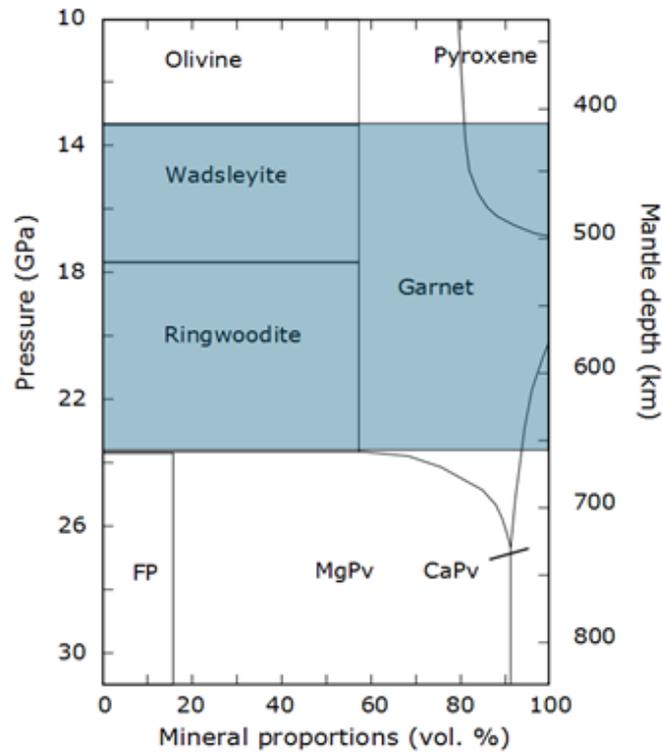
La frontière entre le manteau supérieur et la ZT se situe à 410 km de profondeur et correspond à un changement de phase entre l'olivine et son polymorphe de haute pression : la wadsleyite. Ce minéral n'est stable que sur une centaine de kilomètres de profondeur car vers 520 km de profondeur un autre polymorphe de plus haute pression devient stable : la ringwoodite. Enfin sur toute la ZT, le grenat de type majorite compose le reste de l'assemblage minéralogique avec encore quelques traces de clinopyroxènes. Les polymorphes de l'olivine constituent à eux seuls plus de 60% des minéraux de la ZT contre 35 pour le grenat majorite, et moins de 5% pour le clinopyroxène (**Figure 1.4**). La particularité de ces minéraux est qu'ils peuvent contenir de l'eau sous forme hydroxyle malgré leur composition stœchiométrique anhydre. Des minéraux nominalemt anhydres (NAMs) comme la wadsleyite et la ringwoodite peuvent incorporer dans leur structure jusqu'à 3,3 wt% H<sub>2</sub>O (*Smyth, 1994 ; Inoue et al., 1995 ; Kohlstedt et al., 1996*) ce qui fait de la ZT un réservoir d'eau potentiel important. Si l'on assume que ces phases sont saturées en hydrogène dans la ZT, l'hydrogène ainsi incorporé, représenterait alors près de 4 fois la quantité d'eau présente en surface dans les océans. Cependant, la quantité réelle d'eau présente dans la ZT reste encore à préciser et constitue actuellement un sujet d'étude très actif.

D'abord pensée comme étant la limite inférieure de la convection localisée dans le manteau supérieur, la ZT a été pendant longtemps l'objet de controverses sur sa pénétrabilité par les plaques subductées et sur l'interprétation des données de tomographie sismique (*Ritsema et al., 1999*). Il est actuellement admis que certaines lithosphères océaniques traversent la zone de transition du manteau avant de s'enfoncer jusqu'à la limite manteau-noyau et que la convection mantellique affecte l'ensemble du manteau (**Figure 1.3**) (*Richards et Engebretson, 1992 ; van der Hilst et al., 1997 ; Grand et al., 1997 ; Ritsema et al., 1999, 2007 ; Bercovici et Karato, 2003*). De même, les courants ascendants plus difficiles à distinguer par tomographie sismique semblent capables de

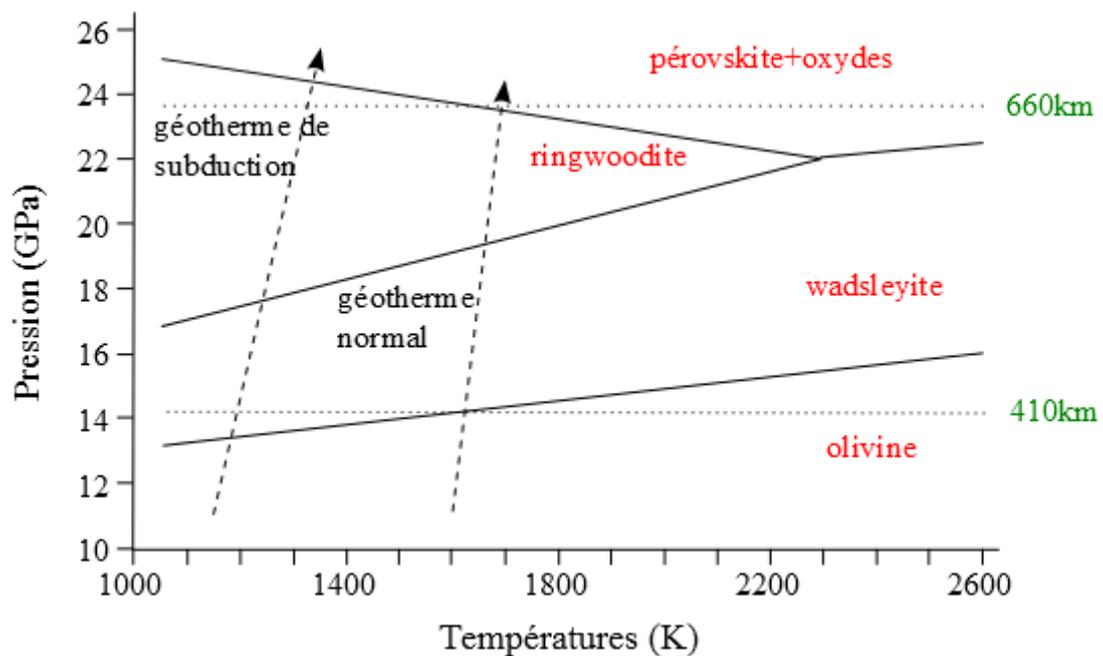
traverser cette fine partie du manteau. Cependant dans de nombreux cas, lors des subductions la ZT constitue un frein à la descente de la lithosphère océanique (Fukao *et al.*, 2001 ; Zhao, 2004). L'épaisseur et la profondeur de la ZT peuvent varier (Figures 1.3 et 1.8) en fonction de la présence d'un courant ascendant ou d'une lithosphère subductée et la pente de Clapeyron des transitions de phases impliquées (Figure 1.5) (Fei *et al.*, 2004 ; Katsura *et al.*, 2004). Ces anomalies ont fait l'objet d'observations détaillées grâce aux récents progrès des modèles d'analyse de la propagation des ondes sismiques (Tauzin *et al.*, 2010 ; Mulibo et Nyblade, 2013).



**Figure 1.3** : A gauche, imagerie par tomographie sismique montrant en pointillés la ZT. Les anomalies positives (en bleu et souvent interprétés comme des zones de températures relativement plus faibles) et négatives (en rouge) semblent capables de traverser la zone de transition (Ritsema *et al.*, 1999). A droite, illustration interprétée des données de tomographie sismique montrant l'amincissement de la ZT sous l'effet de la remontée du super-panache Africain (Mulibo et Nyblade, 2013).



**Figure 1.4 :** Répartition volumiques des phases constituant les différentes enveloppes terrestres en fonction de la profondeur. Les profondeurs correspondant à la ZT du manteau sont soulignées en bleu, les phases ferropériclase, pérovskite magnésienne et pérovskite calcique sont mentionnées respectivement par les abrégés FP, MgPv et CaPv (d'après *Irifune, 1994*).



**Figure 1.5 :** Diagramme de phase du système Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> avec illustration des géothermes terrestres et la délimitation de la zone de transition équilibrée (d'après *Helfrich et Wood, 2001*).

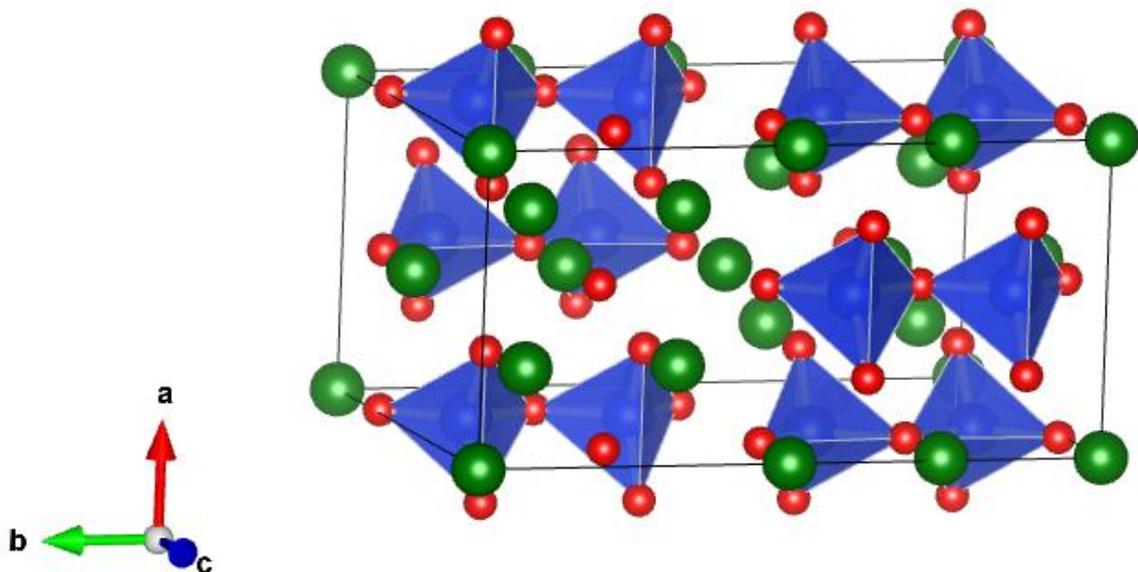
## II. LA COMPOSITION MINÉRALOGIQUE DE LA ZONE DE TRANSITION

Comme énoncé précédemment la ZT est principalement constituée de trois phases minérales (**Figure 1.4**) : le grenat majorite, la wadsleyite et la ringwoodite (*Irifune et Ringwood, 1987*).

### III. LE GRENAT MAJORITE

Le grenat de type majorite est le minéral qui va accepter tous les cations qui ne peuvent être facilement incorporés dans la structure des polymorphes de l'olivine. Sa formule structurale  $(\text{Mg,Fe,Ca})_3(\text{Al,Si})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , lui permet également d'accepter des cations comme  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Le grenat majorite peut également incorporer de l'hydrogène dans sa structure mais en moins grande quantité que la wadsleyite et la ringwoodite (maximum estimé à 0,68 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  ; *Bolfan-Casanova et al., 2000*). Cela en fait néanmoins un candidat crédible pour le stockage de l'eau dans la ZT.

### II2. LA WADSLEYITE



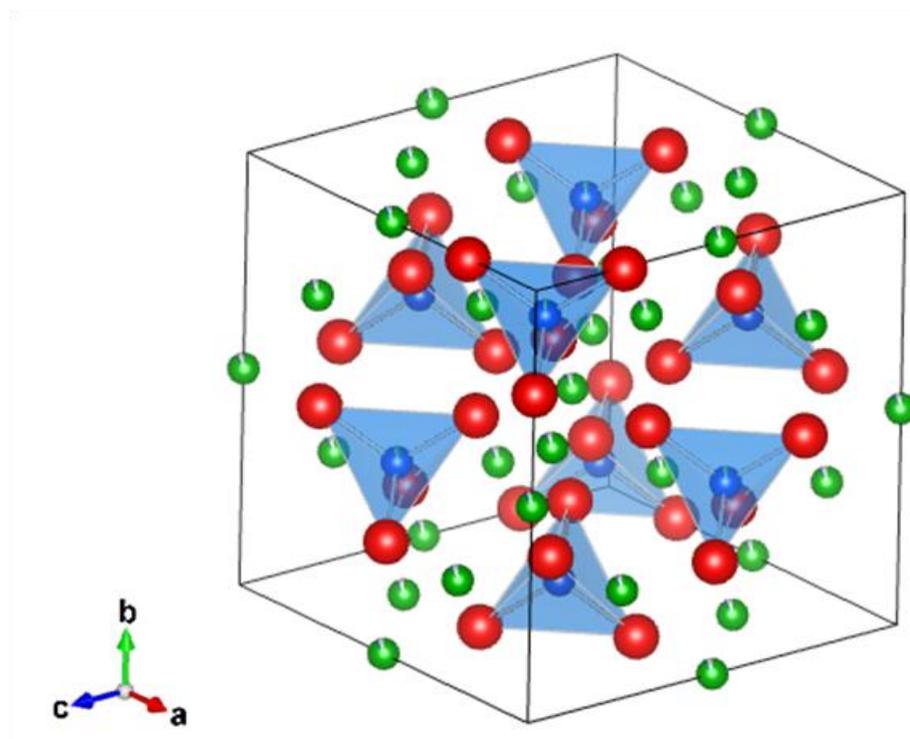
**Figure 1.6** : Représentation de la structure cristallographique de la wadsleyite. Les atomes d'oxygène, de silicium et de magnésium sont représentés respectivement en rouge, bleu et vert. Par ailleurs les tétraèdres  $\text{SiO}_4$  sont matérialisés par les volumes aux surfaces bleutées.

La wadsleyite (ou  $\beta\text{-(Mg,Fe)}_2\text{SiO}_4$ ) est le minéral le plus important en volume de la ZT entre 410 et 520 km de profondeur. Ce minéral est un sorosilicate avec une structure spinelloïde, de système cristallin orthorhombique et de groupe d'espace *Imma*. Sa structure se décrit par des paires de tétraèdres de silice isolés ( $\text{SiO}_4$ ) avec trois types de sites octaédriques M1, M2 et M3. M1O<sub>6</sub> et

$M_2O_6$  partagent six arêtes avec des octaèdres adjacents alors que  $M_3O_6$  en partage sept. Les tétraèdres  $SiO_4$  se présentent en paires, O2 partageant le sommet de deux tétraèdres alors que l'oxygène O1 est libre de toute liaison avec Si (**Figure 1.6**). Les paramètres de maille de la wadsleyite ont été décrits par diffraction des rayons X, donnant  $a = 5,698\text{\AA}$ ,  $b = 11,438\text{\AA}$  et  $c = 8,256\text{\AA}$  (*Horiuchi et Sawamoto, 1981*). La wadsleyite n'est pas un minéral stable aux conditions de surface, elle peut cependant se retrouver à la surface dans des météorites choquées (*Price et al., 1983*).

### II.3. LA RINGWOODITE

A partir d'une profondeur de 520km, la wadsleyite se transforme en une phase plus compacte : la ringwoodite (ou  $\gamma\text{-(Mg,Fe)}_2SiO_4$ ). Ce minéral se caractérise par une structure spinelle avec un empilement cubique faces centrées du sous réseau oxygène. La ringwoodite appartient donc au système cubique avec un groupe d'espace  $Fd\bar{3}m$  où les tétraèdres  $SiO_4$  sont isolés et ne partagent pas d'arêtes (**Figure 1.7**). Les sites octaédriques sont occupés par  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$  et partagent six arêtes avec les octaèdres voisins. Les paramètres de mailles de  $\gamma\text{-Mg}_2SiO_4$  ont été déterminés pour la première fois par *Ringwood et Major (1970)* avec  $a = 8,071\text{\AA}$ .



**Figure 1.7** : Représentation de la structure cristalline de la ringwoodite. Les atomes d'oxygène, de silicium et de magnésium sont représentés respectivement en rouge, bleu et vert. Par ailleurs les tétraèdres  $SiO_4$  sont matérialisés par les volumes aux surfaces bleutées.

Bien que les structures vues pour la wadsleyite et la ringwoodite soient nominalement anhydres, nous verrons dans les chapitres suivants comment ces structures peuvent incorporer des quantités importantes de protons. Ces deux minéraux (bien plus que le grenat-majorite) sont capables d'incorporer une forte proportion d'hydrogène, jusqu'à 3,3 wt% H<sub>2</sub>O (*Smyth, 1994 ; Inoue et al., 1995 ; Kohlstedt et al., 1996*).

### **III. LE MODELE DYNAMIQUE DE LA CONVECTION AFFECTANT LA TOTALITE DU MANTEAU ET LE ROLE DE FILTRE DE LA ZONE DE TRANSITION**

#### **III.1. L'EFFET FILTRE DE LA ZONE DE TRANSITION, *BERCOVICI ET KARATO (2003)***

L'un des modèles les plus récents illustrant le rôle de la zone de transition décrit celle-ci comme un filtre qui compense la descente du matériel subducté riche en fluides par un mouvement ascensionnel passif et lent de tout le manteau de la ZT, se traduisant in fine par la production de croûte océanique au niveau des dorsales (*Bercovici et Karato, 2003 ; Karato et al., 2006*). Ce mouvement du matériel de la ZT vers le manteau supérieur implique la remontée de wadsleyite dans le champ de stabilité de l'olivine (**Figure 1.5**) où la solubilité de l'eau est bien plus faible (*Kohlstedt et al., 1996 ; Bolfan-Casanova et al., 2000*). Il y a alors changement de phase et sursaturation en eau ce qui favorise la fusion partielle du manteau exhumé au dessus de la ZT (*Inoue, 1994 ; Kawamoto et al., 1996*). La présence de zone de fusion partielle créerait alors un appauvrissement en volatiles (donc en hydrogène) et en éléments incompatibles de la phase solide. Même avec un très faible taux de fusion, l'appauvrissement de la phase solide suffirait à produire des signatures typiques des MORB (Mid Ocean Ridge Basalt, avec un appauvrissement en volatiles et éléments incompatibles). De plus, la phase fondue (melt) engendrée par la fusion partielle aurait une densité relativement plus élevée que celle de la phase solide et plus faible que celle de la ZT (*Ohtani et Maeda, 2001*). Ceci aurait donc pour conséquence de piéger ce fondu à l'interface entre le manteau supérieur et la ZT, la phase solide continuant son ascension jusqu'aux dorsales.

Au contact du matériel plus froid et descendant de la lithosphère subductée, ce fondu serait réintroduit dans la ZT par deux mécanismes. Le premier serait la cristallisation du fondu dans le champ de stabilité de la wadsleyite au contact par refroidissement et dans le matériel subducté par

percolation dans la plaque couplé au second qui serait l'entraînement visqueux par mouvement descendant de la plaque subductée. Ce mouvement serait facilité par la cristallisation de wadsleyite dont la densité permettrait à la plaque de pénétrer la ZT. L'hydrogène (ainsi que les incompatibles et autres éléments volatils) serait par ce mécanisme mais également par diffusion réinjecté dans la ZT. La diminution de l'angle de pénétration de la plaque subductée fréquemment observée par tomographie sismique lors de sa rentrée dans la ZT favoriserait également ce retour de l'hydrogène par diffusion. En effet les calculs de modélisation de *Richard et Bercovici (2009)* montrent que la partie du manteau provenant de la ZT entrant en fusion partielle en chevauchant la plaque lithosphérique déviée peut former localement des cellules de convection et éroder thermiquement la partie supérieure du slab. Sa température moyenne augmenterait alors plus efficacement que par simple diffusion de la chaleur. De même que la déshydratation du slab serait plus efficace et la viscosité de la partie supérieure de la plaque subductée fortement diminuée. La forte augmentation de la température de la lithosphère océanique dans la ZT par ce mécanisme, alimenté par sa propre déshydratation, diminuerait sensiblement sa densité contrebalancée seulement en partie par la perte de l'eau. Le temps de résidence de la plaque subductée serait alors lié à sa teneur en eau initiale.

Pour le passage au-delà des 670 km de profondeur, la différence de solubilité de l'eau entre ringwoodite et pérovskite/magnésio-wüstite est telle que lorsque le changement de phase s'opère, il y a également sursaturation d'eau mais pas de fusion partielle du manteau inférieur car les températures de fusion du manteau inférieur sont plus élevées (*Boehler, 1996*). L'eau ainsi produite percolerait et remonterait par perméabilité jusqu'à la ZT.

Pour les remontées provenant du manteau inférieur, les vitesses de remontées dans les panaches sont telles ( $100 \text{ cm.an}^{-1}$ , *Schubert et al., 2001*) que les interactions entre le matériel ascendant et le fondu présent au dessus de la ZT sont très limitées. La température élevée du matériel ascendant (jusqu'à 2100 K) ne donnerait au panache qu'une faible capacité pour l'eau et serait donc sous saturé au moment de sa cristallisation dans le champ de l'olivine empêchant ainsi toute fusion partielle avant de se transformer en magma de type OIB par décompression dans la partie superficielle du manteau supérieur. Ceci empêcherait donc cet effet filtre qui se produit pour l'ascension du manteau de la ZT et donnerait donc la signature distincte des OIB (relativement plus riches en eau que les MORB).

### III2. PROBLEMES ET EVOLUTIONS DU MODELE, OBSERVATIONS GEOPHYSIQUES

Même si certaines données sismiques tendent à confirmer la présence de zones à faible vitesse d'épaisseur variables au dessus de la ZT (*Hier-Majumder et al., 2006* - *Tauzin et al., 2010*), certains détails du modèle sont contredits sur plusieurs points :

- Parmi ces points, le fait que si le fondu s'enrichit uniquement en eau, alors il ne peut pas rester plus dense que la phase solide (*Matsukage et al., 2005*). Pour cela, il faut compenser par la présence d'autres éléments volatiles comme  $K_2O$  et  $Ca_2O$  qui ont également pour effet d'abaisser la température de fusion (*Karato et al., 2006*).

- Le mécanisme de réintroduction de l'eau dans la ZT au niveau de la plaque plongeante est plus complexe à expliquer que le simple piégeage par cristallisation au contact de la matière descendante plus froide. En effet, *Yoshino et al. (2006a)* ont montré que l'angle dièdre de l'eau est quasiment nul avec les grains d'olivine aux conditions de la limite ZT/manteau supérieur, et donc que la mobilité de la phase fluide est très limitée par une organisation du réseau poreux en fines lamelles intergranulaires plutôt qu'en réseaux tubulaires. Même si par action gravitaire la phase fluide arrivait à s'accumuler à 410 km, la ségrégation entre solide et fondu serait rendue plus difficile par cette faible perméabilité. La présence d'une couche fondue clairement distincte de la phase solide peut alors se concevoir plutôt comme une couche où il y a coexistence de fondu et de solide.

La réincorporation ne serait alors possible que par cristallisation de wadsleyite sursaturée et diffusion de l'hydrogène. Pour palier à cette objection *Karato et al. (2006)* font appel à un mécanisme qui se met en place selon 4 étapes. La première est la cristallisation de la wadsleyite saturée en eau à partir du fondu au niveau de la plaque plongeante : lorsque le fondu est entraîné sous la limite à 410 km, il est en équilibre avec la wadsleyite hydratée qui cristallise donc et sort progressivement de la phase liquide en continuant de plonger. Cependant la cristallisation de wadsleyite même sursaturée ne consomme pas la totalité de l'eau présente dans le fondu ce qui crée un enrichissement en eau dans le fondu au fur et à mesure des cristallisations. L'excès d'eau dû aux cristallisations de wadsleyite saturée reste dans la couche de fondu créant ainsi un déséquilibre avec l'olivine sursaturée sus-jacente. Afin de retourner à l'équilibre, l'olivine sursaturée entre en fusion partielle (*Karato et al., 2006*). Ceci entraîne un problème de densité, car la wadsleyite saturée en eau est moins dense que le manteau de la ZT environnant. *Leahy et Bercovici (2007)* mettent en avant le fait que malgré cette densité relativement plus faible, si l'on implique une zone d'entraînement visqueux vertical alors la plus faible densité de la wadsleyite aurait pour incidence une tendance à dévier horizontalement l'entraînement visqueux de la partie supérieure de la plaque

océanique subductée. La déviation de la plaque lithosphérique dans la ZT augmente le temps de résidence favorisant le retour et la distribution de l'eau dans la ZT par diffusion de l'hydrogène.

- Cependant le plus gros problème que rencontre ce modèle est l'observation géophysique de la couche de fusion partielle au dessus de la discontinuité à 410km. En effet, avec le progrès des méthodes d'interprétation de données sismiques, plusieurs différences ont été relevées par rapport aux prévisions du modèle. La plus fréquemment citée est l'observation d'une zone de faible vitesse au dessus de la discontinuité mais avec une épaisseur de 30 à 100 km quand le modèle en prévoit 10 au maximum (Vinnik et Farra, 2007 ; Tauzin et al., 2010). Les travaux de Vinnik et Farra (2007) montrent également une corrélation entre la présence de cette couche et celle d'un volcanisme récent au niveau de vieux boucliers précambriens (indifféremment de la présence ou non de points chauds) alors que le modèle prédit l'absence de cette couche au niveau des points chauds. Les travaux de Hier-Majumder et al. (2006) montrent que la taille de grain au niveau de la limite manteau supérieur/ZT pourrait engendrer des forces de capillarité capable de contrebalancer l'effet gravitaire sur le fondu limitant la séparation de celui-ci d'avec la phase solide. La couche de fondu étant alors constituée d'un ensemble phase solide avec fondu en joint de grain aurait donc une épaisseur plus importante et les effets de capillarité du joint de grain pourraient alors faire exister cette couche biphasée à une profondeur bien plus faible (350 km au lieu de 400).

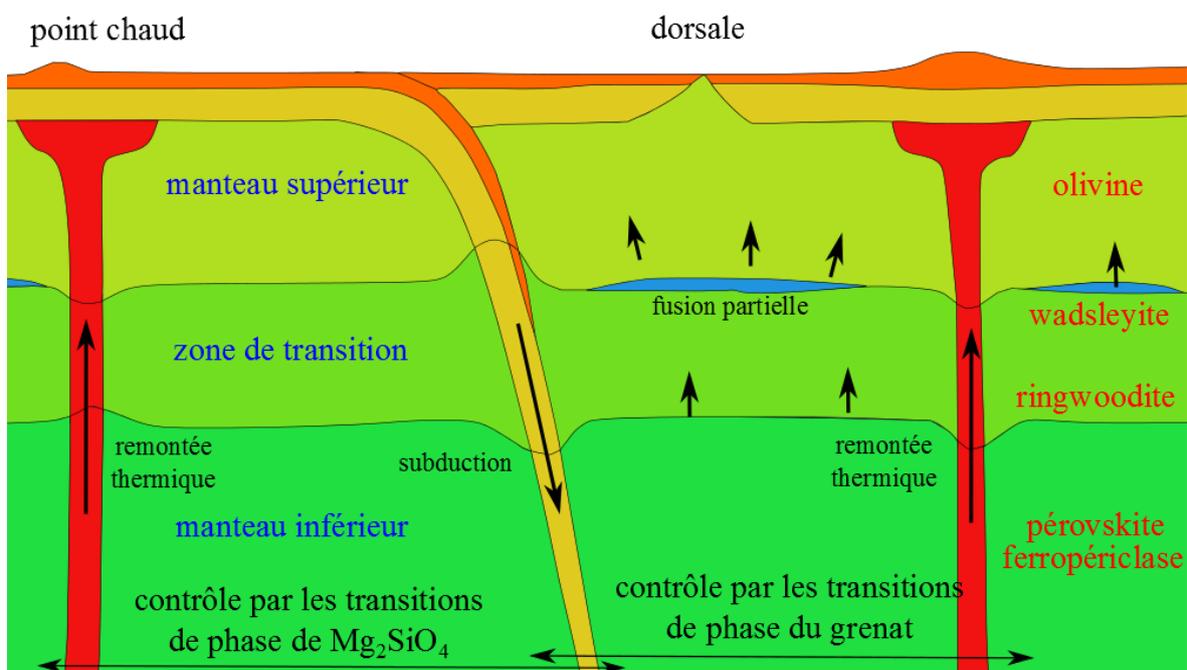


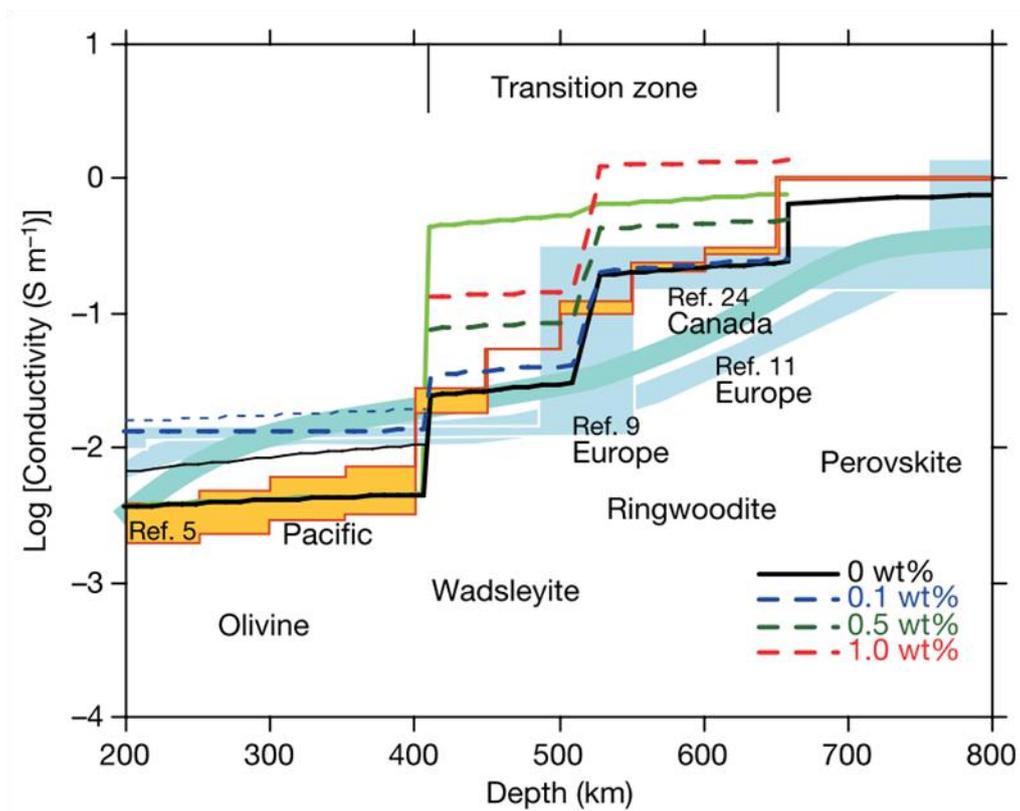
Figure 1.8 : Effet des équilibres de phase sur l'épaisseur et la profondeur de la zone de transition du manteau (Debayle et Ricard, 2010)

- Enfin, ce modèle prévoit un amincissement de la ZT lors de la remontée de matériel chaud provenant du manteau inférieur ainsi qu'un épaissement au niveau des zones de subduction. Si pour cette dernière les observations semblent cohérentes avec le modèle, celles de *Tauzin et al. (2010)* montrent que la ZT peut certes s'amincir (cas en l'Afrique de l'Est et dans le Pacifique) mais également décaler vers le bas les deux discontinuités simultanément (410 et 670 km). Ceci avait déjà été suggéré par les résultats de *Hirose, (2002)* qui met en avant comme explication le rôle de l'autre changement de phase qui se déroule au niveau de la limite ZT/manteau inférieur entre le grenat majorite et les minéraux ferropériclase/pérovskite.

Dans le modèle d'*Hirose (2002)* les changements de phases sont essentiels pour comprendre le phénomène (**Figure 1.5**). A l'interface manteau supérieur/ZT, les changements de phases olivine/wadsleyite ainsi que grenat majorite/grenats+pyroxènes ont un Clapeyron relativement proches. Dans le cas de l'interface ZT/manteau inférieur, les deux types de changement de phase impliqués ont un Clapeyron opposé (**Figure 1.7**). Dans le cas de la remontée de matériel chaud provenant du manteau inférieur et si le contrôle de changement de phase est fait par la cristallisation de ringwoodite à partir de l'ensemble ferropériclase/pérovskite, alors la cristallisation s'effectue à une profondeur plus faible que pour un gradient normal. Ensuite le reste des minéraux du manteau inférieur réagissent avec une partie de la ringwoodite formée pour cristalliser en grenat majorite. Dans le cas où le changement de phase dominant est contrôlé par le grenat majorite, c'est la pérovskite de la partie superficielle du manteau inférieur qui va cristalliser sous forme de grenat majorite. Ensuite le grenat majorite va consommer le ferropériclase restant en recristallisant pour former de la ringwoodite à des profondeurs moins élevées (*Hirose, 2002*). Les observations géophysiques rendraient alors compte du contraste entre les minéraux du manteau inférieur et la ringwoodite ou le grenat pour la discontinuité ZT/manteau inférieur dans le cas des remontées de matériel chaud. Pour ce qui concerne l'interface manteau supérieur/ZT, les Clapeyron des deux changements de phase impliquant le grenat et la wadsleyite sont de même signe et les changements de phase se produisent à des conditions pression-température proches. Du fait de la similitude entre ces deux limites de champ de stabilité, l'interface manteau supérieur/ZT serait alors clairement définie par les mesures géophysiques.

## IV. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DE LA ZONE DE TRANSITION

### IV1. CONDUCTIVITE ELECTRIQUE



**Figure 1.9 :** Modèles de conductivité électrique montrant trois interfaces (olivine/wadsleyite à 410km, wadsleyite/ringwoodite à 520km et ringwoodite/pérovskite à 670km de profondeur). Les mesures de conductivité électrique correspondant à plusieurs études locales sont présentées (en jaune pour le Pacifique, en bleu clair pour l'Europe et en bleu prononcé pour le Canada). Le modèle de conductivité en fonction de la teneur en eau selon *Yoshino et al. (2008a)* est représenté par un trait plein noir dans le cas d'une conductivité purement imputable au polaron et donc avec une teneur en eau nulle. L'effet pour différents teneurs en eau est visualisé par les traits en de couleur pointillés légendés. Les résultats expérimentaux de *Xu et al. (1998)* figurent en trait plein vert clair, ceux de *Yoshino et al. (2006b)* sur l'olivine en fonction de la fugacité apparaissent en pointillés épais et pointillés fins de couleur bleue avec des tampons Mo-MoO<sub>2</sub> et Ni-NiO respectivement (d'après *Yoshino et al., 2008a*).

Le champ magnétique et les vents solaires interagissent avec le champ magnétique terrestre généré par les mouvements du noyau liquide. Cette interaction donne naissance à des courants électriques induits et de courte durée à l'intérieur de la Terre ce qui génère un champ magnétique secondaire fluctuant et mesurable en surface. Selon la fréquence on peut avoir accès à des

profondeurs plus ou moins importantes, cependant plus le signal a une origine profonde, plus le bruit est important. L'interprétation faite par les modèles récents de la conductivité électrique terrestre, reproduit sans difficultés les limites lithosphère/asthénosphère et les limites supérieure et inférieure de la zone de transition (*Schultz et al., 1993 ; Olsen, 1998 ; Utada et al., 2003 ; Tarits et al., 2004 ; Kuvshinov et al., 2005*). Les sauts successifs de conductivité électrique à 410km (changement de phase olivine/wadsleyite) et 670km de profondeur (transition ringwoodite+grenat/pérovskite+ferropériclase) sont nettement visibles, alors que celui à 510km (wadsleyite/ringwoodite) l'est plus difficilement (**Figure 1.8**).

## **IV2. DISTRIBUTION DE L'HYDROGENE DANS LES PHASES DU MANTEAU ET COEFFICIENTS DE PARTAGE**

Afin de savoir dans quelle phase l'hydrogène serait le plus susceptible d'être stockée, il est intéressant d'étudier sa solubilité dans les phases majeures de la ZT et le coefficient de partage entre ces différentes phases minérales. *Bolfan-Casanova et al. (2000), Inoue et al. (2010)* s'accordent vers une relation de coefficient de partage entre les polymorphes de l'olivine en donnant des rapports de l'ordre de 2,5/5/1 pour les teneurs en eau à l'équilibre pour la ringwoodite, la wadsleyite et l'olivine respectivement. Cependant les coefficients de partage en eau des phases du manteau inférieur sont encore très discutés. Les travaux de *Inoue et al. (2010)* proposent un coefficient de partage en eau entre pérovskite et ringwoodite nettement inférieur ( $D_{\text{eau}} \text{ Ring/Pv} \sim 15$ ) à ceux proposés précédemment ( $D_{\text{eau}} \text{ Ring/Pv} \sim 1050-1400$ ) par *Bolfan-Casanova et al. (2003)*. Les rapports des teneurs en eau respectives dans chacune des phases à l'équilibre deviendraient alors 1/15/30/6 si l'on intègre le coefficient de partage en eau entre ringwoodite et pérovskite, la valeur pour la pérovskite étant fixée arbitrairement à 1. Si on rapporte ces teneurs relatives dans le cas d'un manteau saturé en eau en sachant que l'on peut incorporer au maximum 3,3 wt% H<sub>2</sub>O dans la wadsleyite (*Smyth 1994 ; Inoue et al. 1995 ; Kohlstedt et al., 1996*) alors les teneurs maximales dans les autres phases sont de 0,11 wt% H<sub>2</sub>O dans la pérovskite, 1,7 wt% H<sub>2</sub>O dans la ringwoodite et 0,7 wt% H<sub>2</sub>O pour l'olivine aux conditions de la limite supérieure de la zone de transition (*Inoue et al. 2010*). Une fois appliqué aux ordres de grandeurs des teneurs en eau déterminées par conductivité électrique le rapport 1/15/30/6 semble cohérent avec les valeurs de 0,04 wt% H<sub>2</sub>O dans l'olivine dans le manteau supérieur, 0,2 wt% H<sub>2</sub>O dans la wadsleyite et 0,1 wt% H<sub>2</sub>O dans la ringwoodite ainsi que 0,007 wt% H<sub>2</sub>O dans la pérovskite dans le manteau inférieur.

Cependant le coefficient de partage de l'eau entre ringwoodite et pérovskite n'est pas encore clair pour la discontinuité à 670 km. En effet la solubilité de l'eau dans la pérovskite purement magnésienne est très faible (*Bolfan-Casanova et al., 2000*) mais la présence d'impuretés comme Fe ou Al peuvent augmenter la capacité d'incorporation de cette phase. Ceci étant, le coefficient de partage en eau entre les phases du manteau inférieur est clairement plus favorable au ferropériclase ( $D_{\text{eau}}$  entre (Mg,Fe)O et la pérovskite (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> est d'environ 60) (*Bolfan-Casanova et al., 2003*) ceci pouvant alors expliquer les teneurs en eau mesurées par conductivité électrique également. Enfin, les rares spectres infrarouges mesurés sur la pérovskite indiquent des bandes uniquement dans le cas d'échantillons endommagés (craquères, assombris, ou de taille très faibles) alors que pour les mesures faites sur grains clairs, les spectres infrarouges sont complètement plats entre 3800 et 2500 cm<sup>-1</sup> indiquant une quantité d'eau en deçà du seuil de détection (<0,002 wt% H<sub>2</sub>O). Sachant que la solubilité de l'eau décroît avec la température dans la pérovskite (*Bolfan-Casanova et al., 2000*), il semble raisonnable de considérer la pérovskite comme sèche au moins dans les conditions du manteau inférieur (*Bolfan-Casanova, 2005*) et le ferropériclase comme la phase hôte principale de l'hydrogène dans ces conditions ainsi que la présence d'autres phases comme la brucite, des phases alumineuses en traces dans le manteau inférieur mais pouvant incorporer des teneurs de l'ordre du wt % H<sub>2</sub>O (*Ohtani et al., 2013*) ou encore la phase H très récemment découverte par *Nishi et al. (2014)*.

Les coefficients de partage ainsi que la solubilité de l'eau dans les phases du manteau sont très dépendants des conditions environnementales (fugacité d'oxygène et d'eau, composition chimique, température et pression). Dans le cas de l'olivine la solubilité de l'eau augmente avec la température et la pression (*Kohlstedt et al., 1996*) alors que les travaux de *Demouchy et al. (2005)* et de *Ohtani et al. (2000)* ont montré que pour la wadsleyite et la ringwoodite respectivement l'incorporation d'hydrogène est plus favorable pour les températures les plus faibles avec un effet de pression relativement limité. Si l'on tient en compte l'effet de la température sur la wadsleyite et la ringwoodite à leur condition de changement de phase, le coefficient de partage en eau entre wadsleyite et ringwoodite (normalement estimé entre 2 et 2,5) tend vers 1 (*Bolfan-Casanova, 2005*). De plus, la présence de fer, et plus généralement de tout autre type d'impureté telle que Al dans la pérovskite (*Litasov et al., 2003*), accroît également et sensiblement la solubilité de l'eau dans les minéraux du manteau. Le coefficient de partage de l'eau doit donc être modulé par rapport à ces évolutions de conditions. Il faut encore ajouter à tous ces paramètres qu'étant donnés les coefficients de diffusion pour l'hydrogène dans les phases minérales du manteau de transition et du manteau inférieur aux conditions expérimentales (ordres de grandeurs du coefficient de diffusion  $D \geq 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), les mesures de coefficients de partage de l'eau entre phase minérale et fondu peuvent également en être affectées.

### IV3. DETERMINATION DES TENEURS EN HYDROGENE DANS LA ZT

*Karato (1990)* pour la première fois utilise la relation de Nernst-Einstein (1.1) pour lier la conductivité électrique observée dans le manteau à la diffusion de l'hydrogène. Ceci dans le but de déterminer la quantité d'hydrogène présente dans le manteau.

$$\sigma = \frac{Dq^2c}{k_bT} \quad (1.1)$$

En effet si l'on suppose que la conductivité électrique  $\sigma$  est principalement contrôlée par la mobilité de l'hydrogène (on néglige alors les autres phénomènes de conductivité électrique) alors la teneur en hydrogène  $c$  est directement accessible si l'on connaît le coefficient de diffusion  $D$  du porteur de charge, ici l'hydrogène,  $k_b$  étant la constante de Boltzmann et  $T$  la température en kelvin. Cependant dans les minéraux du manteau, le phénomène de conductivité électrique fait appel à au moins deux mécanismes de conductivité distincts : la mobilité de l'ion  $H^+$  ainsi que la mobilité du polaron. Le polaron étant produit par la réduction du Fer III en Fer II.

Par conséquent la conductivité électrique est sensible à de faibles changements de la teneur en eau, en Fer et en fugacité d'oxygène. Malgré la coexistence de ces deux mécanismes, si l'hydrogène joue un rôle important dans la conductivité, une variation de la teneur en eau, devrait avoir un effet sur les mesures de conductivité (*Karato, 1990*). Depuis les années 2000, de nombreuses mesures de la conductivité électrique des minéraux du manteau ont été tentées. L'enjeu de la plupart de ces études étant de calculer la teneur en eau dans la ZT et plus généralement dans la Terre profonde.

### IV4. ESTIMATIONS DE LA TENEUR EN EAU PAR MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE DES PHASES MINERALES DE LA ZT

L'effet de l'eau sur la conductivité électrique des minéraux de la ZT est sujet à différentes interprétations. Que ce soit pour la wadsleyite (*Xu et al., 1998 ; Huang et al., 2005 ; Yoshino et al., 2008a ; Dai et Karato, 2009 ; Karato et Dai, 2009 ; Manthilake et al., 2009 ; Romano et al., 2009 ; Yoshino et Katsura, 2009b, 2012*), pour la ringwoodite (*Xu et al., 1998 ; Huang et al., 2005 ; Yoshino et al., 2008a ; Yoshino et Katsura, 2009a*) ou le grenat majorite (*Yoshino et al., 2008b ; Romano et al., 2009*). Deux vues s'affrontent sur les interprétations des mesures réalisées. D'un côté ceux pour qui la conductivité mesurée au niveau de la ZT s'explique par la conductivité électrique due à la présence

d'eau et de fer (diffusions du proton et du polaron) (Xu et al., 1998 ; Huang et al., 2005 ; Dai et Karato, 2009 ; Karato et Dai, 2009 ; Romano et al., 2009) et de l'autre ceux pour qui la conductivité du polaron est suffisante pour reproduire les mesures de la conductivité électrique terrestre au niveau du manteau (Yoshino et al., 2008a,b ; Yoshino et Katsura, 2009a,b ; Manthilake et al. 2009).

Les premières mesures en laboratoire (Xu et al., 1998 ; Huang et al., 2005) montrent un saut de conductivité électrique entre l'olivine et la wadsleyite de deux ordres de grandeur (cependant il n'y a aucun accès à la teneur en eau des échantillons de Xu et al. (1998)). Pour Huang et al. (2005), il est possible de reproduire ces mesures avec des teneurs en eau comprises entre 0,001 et 0,4 wt% H<sub>2</sub>O menant à une teneur en eau estimée de la ZT d'environ 0,1-0,2 wt% H<sub>2</sub>O mais en appliquant de fortes hypothèses sur les exposants de fugacités dont les valeurs sont encore mal contraintes même si Dai et Karato, (2009) sont parvenus à contraindre plus précisément les variations de conductivité en fonction de la fugacité d'oxygène. Ainsi l'effet de l'environnement chimique sur la conductivité électrique en fonction de la teneur en eau est généralement analysé à l'aide des équations du type (1.2 pour la teneur en eau et 1.3 pour la fugacité d'oxygène) où  $p$ ,  $q$ , et  $s$  sont respectivement les exposants de la fugacité en eau, de la fugacité d'oxygène et de l'activité de l'oxyde métallique correspondant au défaut donné.  $H^*$  étant l'enthalpie d'activation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $T$  la température en Kelvin et  $C_w$  la teneur en eau.

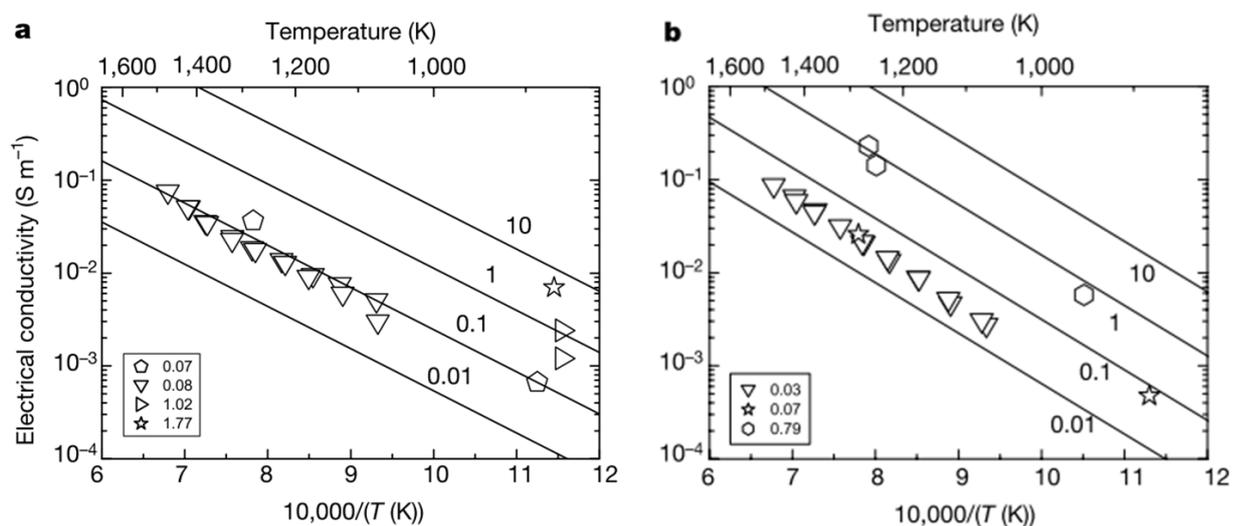
$$\sigma = AC_w^r \exp\left(-\frac{H^*}{RT}\right) \quad (1.2)$$

$$\sigma \propto f_{H_2O}^p f_{O_2}^q a_{MeO}^s \exp\left(-\frac{H^*}{RT}\right) \quad (1.3)$$

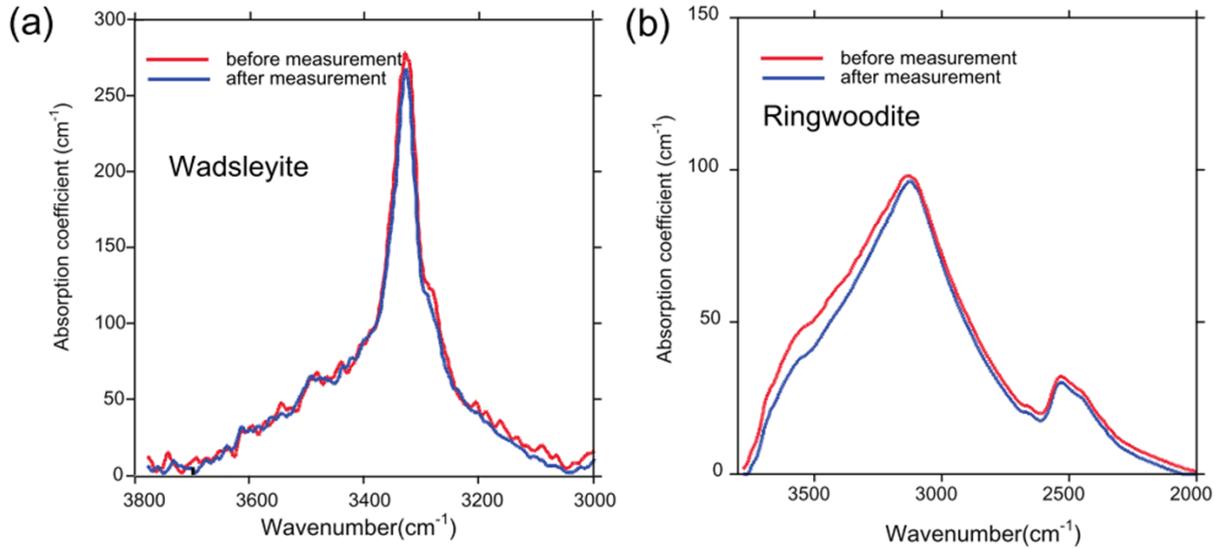
Huang et al. (2005) ont réalisé des mesures de conductivité électrique sur des échantillons de wadsleyite et de ringwoodite avec des teneurs en eau variables selon les échantillons. Ils proposent par exemple que la plupart de l'hydrogène soit incorporé dans la wadsleyite au niveau du site octaédrique M2 (nous verrons cela plus en détail dans le chapitre suivant), l'équation peut alors s'écrire avec  $p=1$ ,  $q=0$ ,  $r=1$ , et  $s=-1$  et appliquent ce calcul aux données de Xu et al. (1998). En analysant leurs résultats, ils en déduisent que la teneur en eau influe directement sur la conductivité électrique de façon équivalente quelque soit la température. Ceci ne modifiant pas l'enthalpie d'activation de la conductivité électrique. Cependant ils concluent de leurs mesures que la conductivité électrique n'est pas due à l'ensemble des défauts hydrogène de la wadsleyite mais à un défaut particulier, minoritaire et non identifié. On peut également remarquer que les contraintes apportées par les mesures sont relativement faibles puisqu'exceptées les mesures de Xu et al. (1998)

qui sont continues de 1100 à 1500 K, les mesures pour les autres teneurs en eau sont généralement des cas extrêmes d'où sont fixées les extrapolations de la dépendance entre conductivité électrique et température (**Figure 1.10**). Par ailleurs, lors du contrôle de la teneur en eau dans leurs échantillons, *Huang et al. (2005)* remarquent une perte pouvant aller jusqu'à 30% de la teneur en eau entre état initial et état final lors de leurs mesures de conductivité électrique. Enfin, ces teneurs en eau révèlent qu'il n'y a pas à proprement parlé de mesures réalisées en condition purement sèche cependant par extrapolation, ils émettent la supposition que l'énergie d'activation doit être sensiblement similaire.

*Yoshino et al. (2008a)* s'opposent à cette interprétation arguant que les mesures effectuées auraient été faites à trop haute température ce qui aurait provoqué la perte d'hydrogène ce qui est d'ailleurs confirmé par le constat cité précédemment d'une différence de 30% entre l'état initial et l'état final des échantillons après mesure (*Huang et al., 2005*) et montrent qu'avec leur propre méthode expérimentale, ils parviennent à conserver la teneur en eau et la nature des défauts hydrogène (**Figure 1.11**). Cette méthode se caractérise également par la mesure de l'impédance sur une ou de deux basses fréquences seulement. *Yoshino et al. (2008a)* critiquent aussi la faible contrainte apportée sur les extrapolations ainsi que sur la méthode de calcul compacte (équation 1.3) sensée intégrer les effets de l'environnement sur la conductivité électrique utilisés par *Huang et al. (2005)*. Pour *Yoshino et al. (2008a)*, il est essentiel de bien séparer mathématiquement les contributions de la conductivité électrique liées d'un côté aux polarons et de l'autre aux protons.



**Figure 1.10** : Mesures de conductivité électrique en fonction de la teneur en eau et de la température et leurs extrapolations pour la wadsleyite (a) et la ringwoodite (b). Ces résultats suggèrent que pour un minéral donné, l'effet de la teneur en eau sur la conductivité électrique n'affecte aucunement l'enthalpie d'activation définie par la pente des extrapolations (d'après *Huang et al., 2005*).

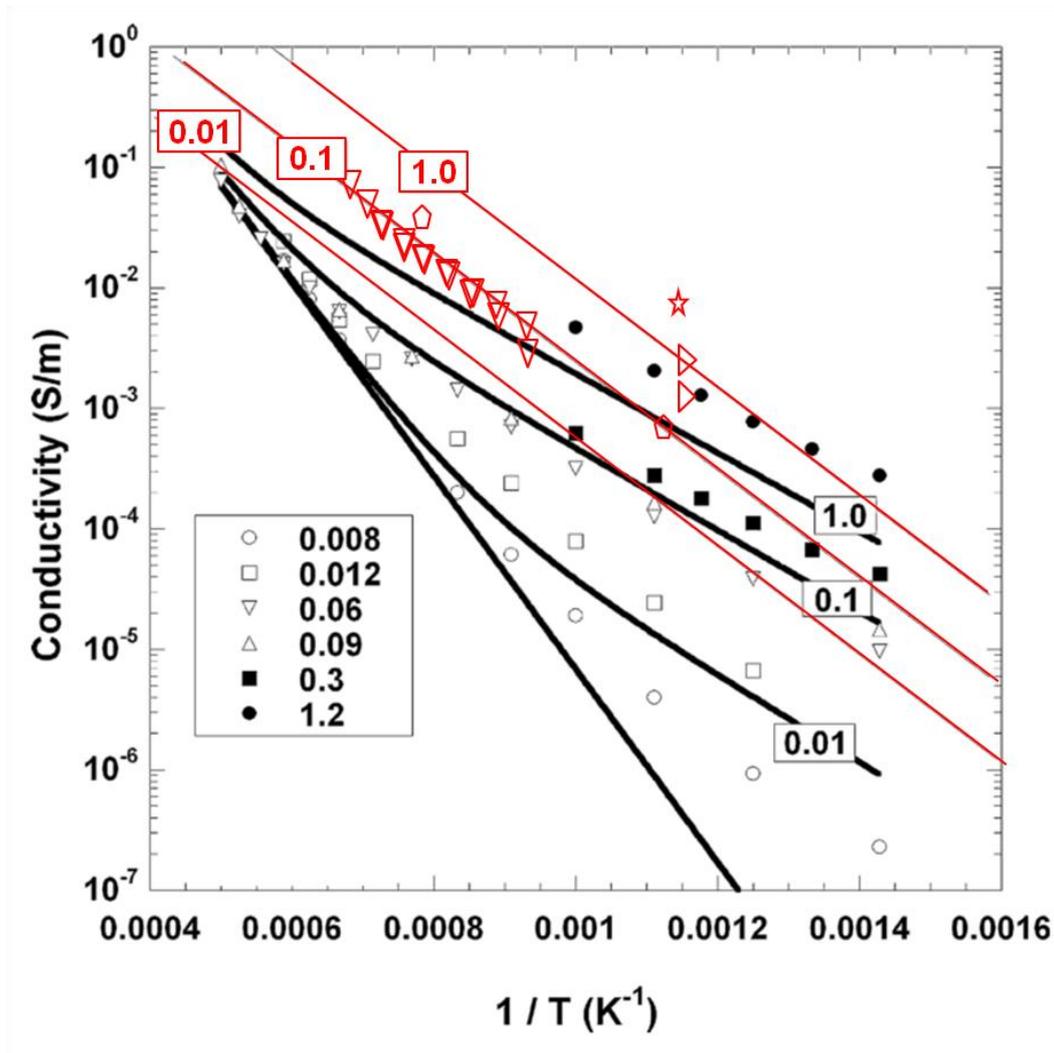


**Figure 1.11 :** Comparaison par spectrométrie infrarouge entre état initial (rouge) et état final (bleu) lors de la mesure de conductivité électrique pour un échantillon de wadsleyite (a) et un échantillon de ringwoodite (b). Dans chaque cas la différence entre état initial et état final est infime et permet d’affirmer qu’il n’y a pas déshydratation (d’après *Yoshino et al., 2008a*).

L’équation 1.4 utilisée pour le calcul de la conductivité électrique par *Yoshino et al. (2008a)* prend explicitement en compte la contribution des deux mécanismes:

$$\sigma = \sigma_{0Fe} \exp\left(-\frac{H_{Fe}}{kT}\right) + \sigma_{0p} C_w \exp\left(-\frac{H_p^0 - \alpha_p C_w^{1/3}}{kT}\right) \quad (1.4)$$

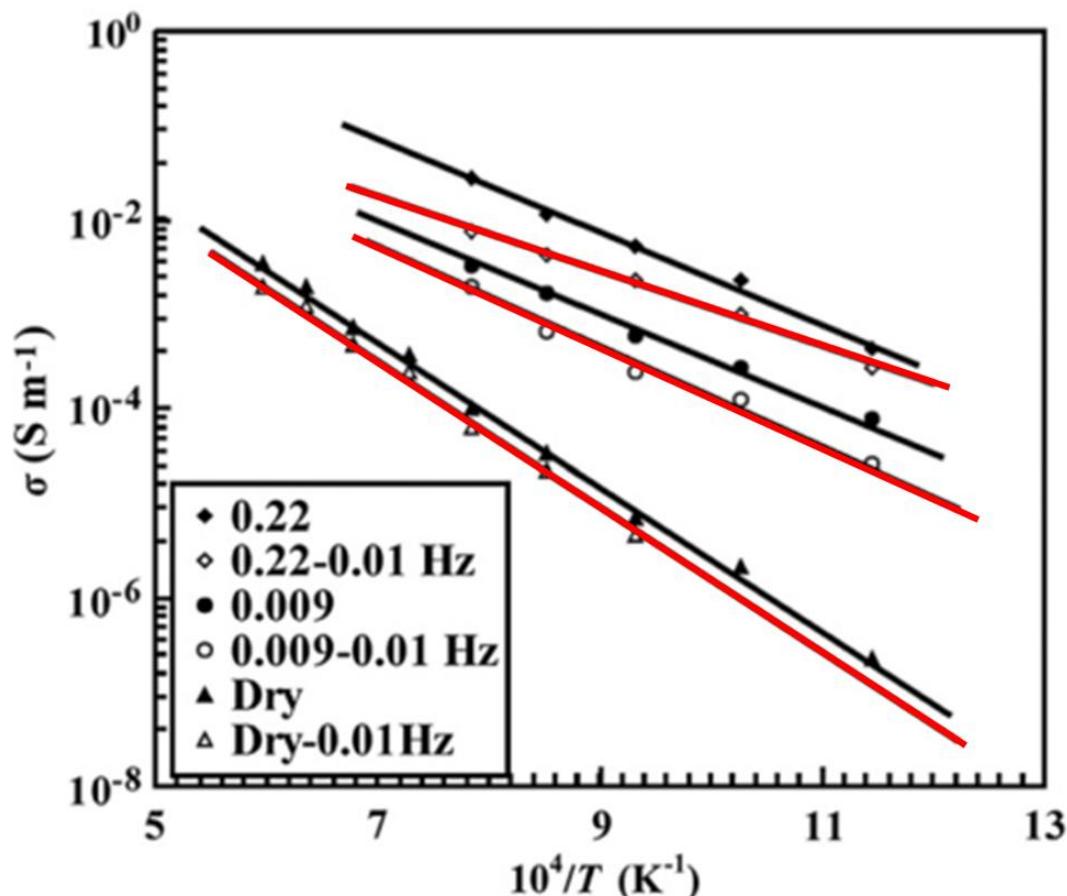
où  $\sigma$ ,  $\sigma_{0Fe}$  et  $\sigma_{0p}$  sont la conductivité électrique mesurée, le facteur préexponentiel de la conductivité du polaron et celui de la conductivité du proton respectivement.  $H_{Fe}$  est l’enthalpie d’activation pour la conductivité électrique du polaron,  $H_p^0$  est celle de la conductivité du proton mesurée à basses températures,  $\alpha_p$  un paramètre géométrique et  $C_w$  la concentration en eau. Le facteur exponentiel 1/3 appliqué à la concentration est mesuré par ajustement de l’énergie d’activation en fonction de la teneur en eau. Cet ajustement hyperbolique de 1/3 fonctionne très bien dans le cas de la wadsleyite mais pour la ringwoodite il apparaît clairement que ce facteur pose quelques problèmes. Ceci s’explique par le fait que le mécanisme d’incorporation de l’hydrogène dans la wadsleyite est clairement lié avec les lacunes de types Mg alors que pour la ringwoodite ce mécanisme d’incorporation est sans doute lié à la fois à des lacunes de types Mg et des lacunes Si (voir chapitre 2). En l’absence d’une meilleure connaissance de ces mécanismes pour la ringwoodite, *Yoshino et al. (2008a)* utilisent également ce facteur de 1/3 tout en émettant certaines réserves.



**Figure 1.12 :** Mesures de conductivité électrique dans la wadsleyite à différentes teneur en eau. En noir figurent les résultats de *Manthilake et al. (2009)* montrant clairement une dépendance de l'effet de la teneur en eau plus importante à basse température qu'à haute température et une variation de l'enthalpie avec la température. En rouge, les données et extrapolation de *Huang et al. (2005)* ne montrant aucune dépendance de l'enthalpie d'activation (d'après *Manthilake et al., 2009*).

Les mesures obtenues donnent une diminution de l'enthalpie d'activation en fonction de la teneur en eau pour les basses températures mais vers les hautes températures cet effet diminue et converge vers l'énergie d'activation mesurée pour les échantillons les plus secs que ce soit pour la wadsleyite ou la ringwoodite (dans une moindre mesure). L'interprétation faite par ces auteurs est qu'il n'y a pas besoin d'impliquer l'eau dans la conductivité électrique de la ZT pour expliquer la conductivité électrique observée dans les modèles semi-globaux de la conductivité électrique terrestre car celle due aux polarons est suffisante alors que les variations de teneur en eau seraient quasiment sans effet aux conditions de température de la ZT. Ceci est confirmé par les travaux de *Manthilake et al., (2009)* et *Yoshino et Katsura (2009b)* sur la wadsleyite. Les mesures obtenues par

ces auteurs ainsi que celles de *Huang et al. (2005)* sont ajustées de façon satisfaisante par l'équation (1.4) (**Figure 1.12**).

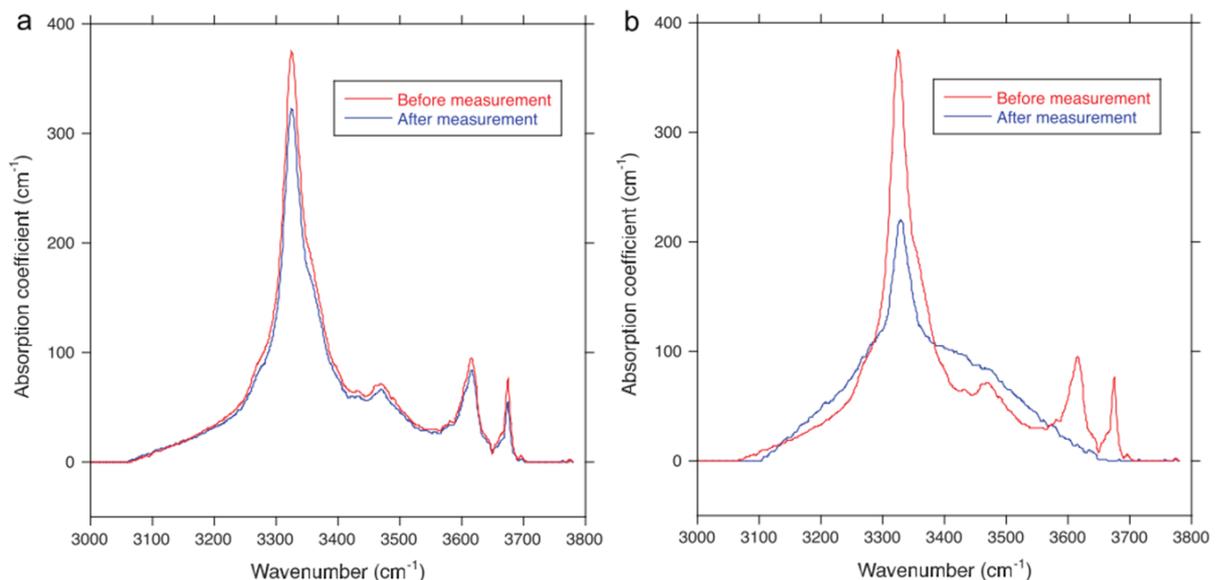


**Figure 1.13** : Mesures de la conductivité électrique sur des échantillons de wadsleyite à des teneurs en eau variables montrant une enthalpie d'activation fonction de la teneur en eau en prenant une seule basse fréquence (en rouge) et une enthalpie d'activation constante pour des teneurs en eau variables en prenant une gamme plus étendue de fréquences (en noir) (d'après *Dai et Karato, 2009*).

Le groupe de *Karato* conteste la qualité des mesures réalisées par *Yoshino et al. (2008a)*, *Manthilake et al. (2009)* et *Yoshino et Katsura (2009a, 2009b)* arguant que les mesures d'impédance ne devraient pas se limiter à une ou deux fréquences car cela ne permet pas de vérifier l'absence d'artefacts dus aux électrodes et illustrent la différence entre les résultats obtenus par la différence de méthode qui consiste à ne prendre qu'une seule fréquence et contre celle qui utilise plusieurs fréquences (**Figure 1.13**). *Dai et Karato (2009)* et *Karato et Dai (2009)* interprètent leurs propres mesures sur la wadsleyite montrant une enthalpie d'activation plus forte pour le polaron également (échantillon le plus sec) mais au-delà d'une teneur en eau critique ( $>0,0023$  wt%  $H_2O$ ), l'enthalpie d'activation, plus faible, ne varierait plus en fonction de la teneur en eau (**Figure 1.13**). Ils justifient cela en apportant de meilleures contraintes sur la fugacité d'oxygène dans leur calcul de la

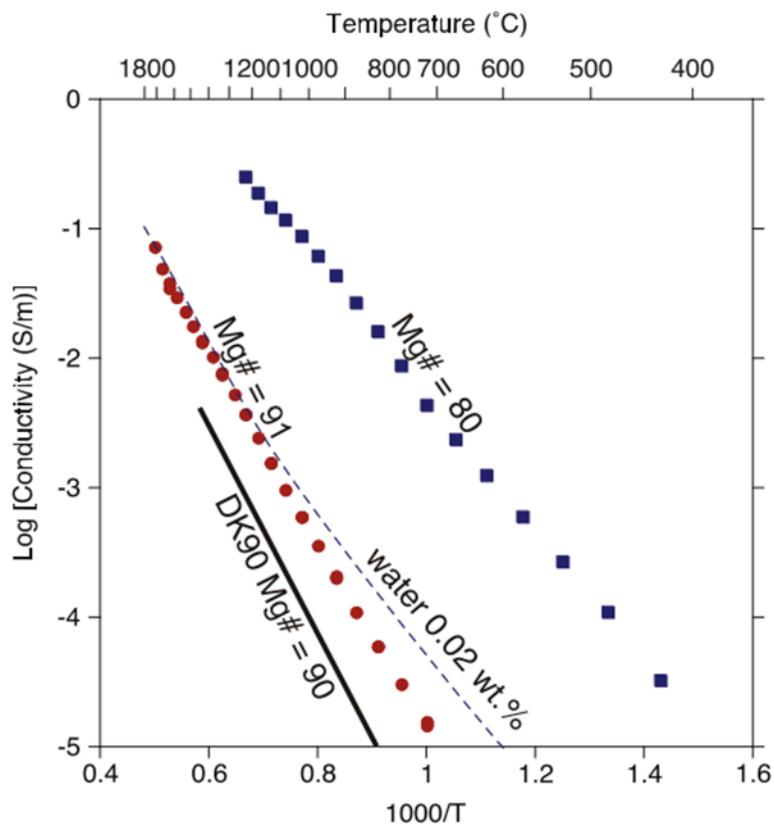
conductivité électrique (Equation 1.3) et expliquent le comportement de la conductivité électrique en fonction de la teneur en eau par un effet de la fugacité d'oxygène. A faible teneur en eau, la conductivité électrique augmenterait avec la fugacité d'oxygène ce qui est le cas lorsque le régime de conductivité électrique est contrôlé par celle du polaron alors qu'à plus forte teneur en eau, la conductivité électrique augmenterait avec la teneur en eau mais diminuerait avec la fugacité d'oxygène menant ainsi à une enthalpie d'activation plus faible. Cela va donc dans le sens d'un rôle important de la teneur en eau dans la ZT.

En particulier, ils interprètent l'existence d'un exposant  $r$  différent de 1 ( $r = 0,72$  ; Equation 1.2) par le fait que seul une fraction des protons présents dans le minéral est impliquée dans la conductivité électrique. En effet *Nishihara et al. (2008)* ont proposé comme explication la présence d'un défaut largement minoritaire dans la wadsleyite dont le facteur  $r$  serait proche de celui produit par l'ajustement des mesures (les défauts du type  $H^\bullet$  avec condition de neutralité de charges par  $[Fe_M^\bullet]=[H']$  ou  $H_M'$  avec la neutralité des charges supportée par  $[Fe_M^\bullet]=[2V_M'']$ ). Seul un type de défauts hydrogène présent dans la structure, les moins liés, participerait à la conductivité électrique. Cependant, ces auteurs n'ont jusqu'à présent pas réussi à identifier de façon convaincante le défaut en question.



**Figure 1.14** : Spectres infrarouges d'échantillons de wadsleyite avant (rouge) et après (bleu) mesures de conductivité électrique (a) avec montée en température inférieure à 1000K et (b) montée en température à 1200K. On ne voit pas de changement significatif dans le premier cas alors que pour le second on remarque la disparition totale de 3 bandes et la très forte diminution de la bande à 3325  $cm^{-1}$  ainsi qu'une augmentation du fond qui peut être associé à la présence de la bande large de l'eau moléculaire à ces nombres d'onde (d'après *Yoshino et Katsura, 2012*).

Lors d'une étude complémentaire sur la wadsleyite, *Yoshino et Katsura (2012)* justifient leur méthode expérimentale, notamment le choix de la mesure de conductivité électrique par une ou deux basses fréquences par le fait que l'angle de phase est pratiquement nul à basse fréquence et ne fait pas intervenir de disproportion trop grande entre les résistivités de l'échantillon à différentes températures. De plus, ils soulignent que les mesures de conductivité électriques produites par le groupe de *Karato (Xu et al., 1998 ; Huang et al., 2005 ; Karato et Dai, 2009 ; Dai et Karato, 2009 ; Romano et al., 2009)* sont systématiquement supérieures aux leurs. *Yoshino et Katsura (2012)* expliquent ce résultat et également la non-dépendance de l'enthalpie d'activation en fonction de la teneur en eau par le fait que les températures maximales utilisées dans les cas d'échantillons hydratés sont trop élevées. Ceci menant alors à une déshydratation même légère des échantillons durant les mesures de conductivité électrique, la conséquence est alors une précipitation d'eau qui contribuerait significativement à la conduction et augmenterait artificiellement la conductivité mesurée. Pour cela ils ont réalisé des expériences parallèles avec une montée en température à 1200 K d'un côté et pour un échantillon identique une montée à une température maximale inférieure à 1000 K et comparent les teneurs en eau ainsi que les relations entre eau structurale et eau libre en fin d'expérience (**Figure 1.14**).



**Figure 1.15** : Comparaison des mesures de conductivité électrique en fonction de la teneur en fer dans la wadsleyite (d'après *Yoshino et Katsura, 2012*). En bleu et en rouge, respectivement les mesures de conductivité électrique pour un échantillon de wadsleyite de composition  $(\text{Fe}_{0,2}\text{Mg}_{0,8})_2\text{SiO}_4$  et un autre de wadsleyite de composition  $(\text{Fe}_{0,09}\text{Mg}_{0,91})_2\text{SiO}_4$ .

Il en résulte que la production d'eau moléculaire est quasiment systématique au-delà de 1200 K et que la conductivité ionique produirait ainsi une augmentation significative qui est fonction de la déshydratation de l'échantillon.

Dans la même étude, *Yoshino et Katsura (2012)* démontrent également qu'une variation de la proportion de fer dans la composition de la wadsleyite a un effet plus important que la variation de la teneur en eau, argument en faveur d'une prépondérance d'un mécanisme de type polaron à haute température (**Figure 1.15**) Ce qui pourrait être appuyé par le fait que les coefficients de partage du fer entre les différentes phases du manteau de transition tendent vers une proportion de fer légèrement plus importante ( $X_{Fe}=0,105$ ) (*Frost, 2003*) que celles communément utilisées lors des synthèses d'échantillon ( $X_{Fe}=0,09$ ).

#### **IV5. LIMITES DE LA METHODE**

Les deux approches expérimentales sont pour l'instant irréconciliables et malgré les progrès récents, la convergence vers une méthode expérimentale satisfaisante semble encore lointaine. Un problème inhérent de ces mesures est qu'elles doivent être extrapolées jusqu'à la température que l'on trouve réellement dans la ZT et rien ne permet de confirmer ou infirmer qu'une telle extrapolation est valide. En effet, il n'est pas actuellement possible de réaliser des mesures de conductivité sur des échantillons dont la concentration en hydrogène est une concentration à l'équilibre. Les expériences sur phases hydratées sont réalisées hors équilibre en mesurant la conductivité électrique à basse température avant que la déshydratation ne soit trop importante. Cependant, à l'heure actuelle, il s'agit bien du seul moyen expérimental disponible pour essayer de mesurer directement la conductivité électrique des minéraux de la ZT.

C'est pour cela qu'une méthode alternative d'estimation de la teneur en eau dans la ZT est nécessaire. En cela, malgré l'importance d'un paramètre comme le coefficient de diffusion de l'hydrogène, peu d'études de la diffusion de l'hydrogène dans les minéraux de la ZT ont été réalisées.

Jusqu'à maintenant la diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite et la ringwoodite n'a été que peu (*Hae et al., 2006*) ou pas étudiée malgré l'importance de ces valeurs dans les modèles de conductivité électrique. L'étude faite par *Hae et al. (2006)* donne une activation d'énergie pour la diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite de  $123(\pm 32) \text{ kJ/mol}$  cependant cette étude porte sur l'incorporation de l'hydrogène uniquement et ne décrit pas forcément la mobilité à proprement parlé de l'hydrogène. Ensuite, la gamme de températures des mesures est faiblement étendue et ne contraint pas de façon optimale l'activation d'énergie calculée. Enfin cette seule étude ne permet pas de mesurer la dépendance en pression de la mobilité de l'hydrogène et d'accéder au volume

## *Chapitre 1 : Introduction*

d'activation. Cependant, même s'il reste à approfondir les mesures de ces coefficients de diffusion, il s'agit d'un premier pas dans la caractérisation du phénomène. L'acquisition de nouvelles données de diffusion de l'hydrogène dans les deux polymorphes de haute pression de l'olivine est l'objet de cette thèse.

Nous présenterons brièvement dans le chapitre suivant les bases de la diffusion atomique, nous ferons le bilan de l'état des connaissances sur les défauts hydrogènes dans la wadsleyite et la ringwoodite et exposerons les résultats de diffusions dans la wadsleyite obtenus par *Hae et al. (2006)* qui font actuellement office de référence. Dans le chapitre 3, nous présenterons les méthodes expérimentales utilisées lors de l'étude et les protocoles et procédures de traitement des données. Le chapitre 4 présentera les différents résultats expérimentaux. Dans un premier temps, les expériences de diffusion avec d'abord les expériences sur polycristal puis celles sur monocristaux. Dans un second temps, nous décrirons les résultats des mesures de spectrométrie infrarouge polarisées réalisées, ainsi qu'une série de mesures infrarouge in-situ à température variables (de -194 à 50°C). L'ensemble des résultats sera discuté dans un chapitre 5 selon trois grandes parties : diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite, nature des défauts OH et application aux conditions de la partie supérieure de la zone de transition. Enfin une conclusion permettra de résumer les avancées réalisées par ce travail de thèse, et les perspectives envisagées à courte échéance.

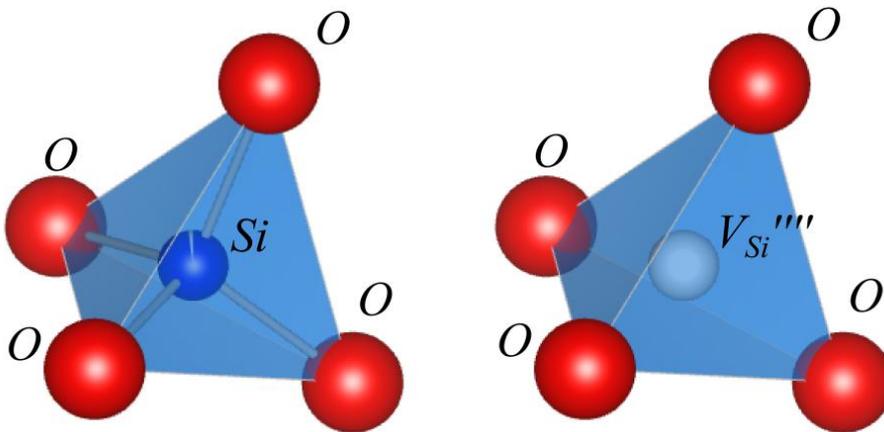
## **CHAPITRE 2 : NATURE DES DEFAUTS HYDROGENE DANS LA WADSLEYITE ET LA RINGWOODITE**

### **I. LES DEFAUTS DANS LES MINERAUX SILICATES**

#### **I1. GENERALITES**

Les minéraux traités dans ce manuscrit sont des silicates qui se caractérisent par une structure atomique tridimensionnelle de base, appelée maille élémentaire, répétée dans les trois directions de l'espace. Dans le cas des oxydes, cette structure peut être assimilée à une grille tridimensionnelle d'atomes d'oxygène (anions car chargés négativement) entre lesquels vont s'intercaler de manière périodique des cations (de Si, Mg et Fe principalement dans notre cas) permettant ainsi de rétablir l'électroneutralité de la structure. La répétition systématique de la maille est imparfaite créant ainsi des singularités appelées défauts ponctuels. Ceux-ci peuvent être situés à la place d'un atome de la structure cristallographique (en site cristallographique) ou entre les différents atomes de la structure (en site interstitiel). Pour décrire les défauts ponctuels dans un cristal, la notation de Kröger et Vink, fondée sur celle utilisée dans la chimie en solution, permet de caractériser la nature

chimique de l'espèce  $X$ , sa position dans la structure  $Y$  et sa charge relative  $c$ . Un défaut ponctuel est donc noté  $X_Y^c$ . Dans le premier terme, il s'agit soit d'un atome, soit d'un ion, soit d'une lacune (notée  $V$  pour vacancy) soit d'un électron libre (noté  $e$ ). Dans le deuxième on retrouve l'atome ou l'ion qu'il remplace ou  $i$  dans le cas d'un interstitiel. Enfin pour le dernier terme, les symboles « $'$ », « $\bullet$ » et « $\times$ » ou « $\phantom{\times}$ » décrivent respectivement une charge relative négative, une positive et l'absence de charge relative. Pour illustrer ce propos, prenons un cas simple où le défaut ponctuel est une lacune cationique dans un tétraèdre de  $\text{SiO}_4$  (i.e. l'absence d'un cation  $\text{Si}^{4+}$ ). Le défaut ponctuel est alors une lacune  $V$  qui remplace un cation  $\text{Si}$  qui est donneur de 4 électrons produisant ainsi une charge relative négative de 4 électrons :  $V_{\text{Si}}''''$  (Figure 2.1).



**Figure 2.1** : Illustration d'un site tétraédrique occupé normalement par un atome de Si à gauche et d'un défaut ponctuel correspondant à l'absence de cet atome dans le tétraèdre ainsi que la notation de Kröger Vink associée à droite.

## I2. DEFANTS PONCTUELS : ENERGIE DE FORMATION ET ENERGIE DE MIGRATION

La structure idéale qui sert de point de départ est le cristal parfait sans défaut. La formation d'un défaut dans cette structure augmente l'énergie interne. Pour une lacune qui correspond formellement au fait de prendre un atome du cristal et de le placer en surface, cette énergie  $U_f$  est souvent assimilée en première approximation dans les métaux à l'énergie nécessaire pour casser  $p/2$  liaisons (énergie de liaison  $B$ ) ce qui correspond également à l'énergie de sublimation  $E_{sub}$  :

$$U_f \sim E \sim \frac{p}{2} B \quad (2.1)$$

L'enthalpie libre de formation d'une lacune  $G_f$  peut s'exprimer :

$$G_f = H_f - TS_f \quad (2.2)$$

où  $H_f$  et  $S_f$  sont respectivement l'enthalpie et l'entropie de formation du défaut et  $T$  est la température.

L'introduction de  $n$  lacunes distribuées sur  $N$  sites conduit à l'introduction d'une entropie de configuration  $S_c$ . La variation d'énergie libre du cristal associée à l'introduction de  $n$  défauts est donc :

$$\Delta G = nG_f - TS_c = nG_f - kT \ln(W) \quad (2.3)$$

$$W = C_N^n = \frac{N!}{(N-n)!n!} \quad (2.4)$$

La concentration de défauts  $c=n/N$  à l'équilibre thermique est obtenue à partir de la minimisation de l'énergie libre :

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial c} = 0 \quad (2.5)$$

Cette concentration de défauts à l'équilibre est alors reliée à la température par :

$$c = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \quad (2.6)$$

La concentration de défauts d'équilibre  $c$  peut alors s'exprimer en fonction de l'énergie de formation  $\Delta H_f$  et de la température  $T$  :

$$c = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right) \exp\left(\frac{\Delta S_f}{kT}\right) \quad (2.7)$$

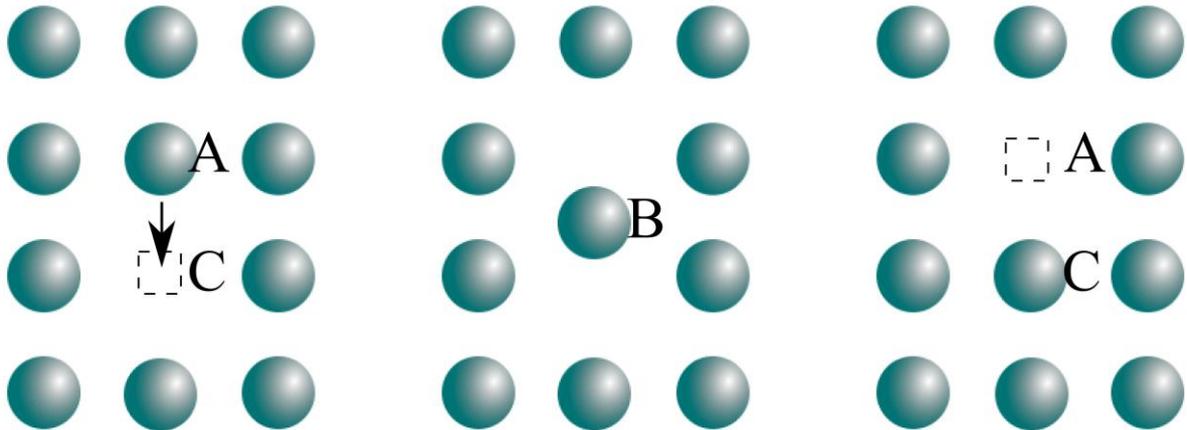
Or  $\Delta S_f$ , l'entropie de formation, provient essentiellement du changement d'entropie de vibration des atomes proches voisins et est approximativement égal à 1 ce qui réduit  $c$  à :

$$c \approx \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Dans la plupart des matériaux solides courants (les métaux sont souvent pris en exemple), les enthalpies de formation des sites interstitiels sont environ cinq fois plus élevées que celles des sites lacunaires (5eV vs 1eV). Par conséquent, les concentrations en interstitiels sont généralement négligeables devant les concentrations en défauts lacunaires.

La présence de défauts cristallins est à l'origine du phénomène de mobilité atomique. Un atome en position interstitielle pourra migrer sur un autre site interstitiel voisin. Dans le

cas d'une lacune, celle-ci pourra échanger sa position avec un atome voisin qui aura de ce fait pu effectuer un saut atomique (**Figure 2.2**). Quel que soit le mécanisme, interstitiel ou lacunaire, il faudra franchir une barrière d'énergie qui correspond à l'énergie de migration, et qui dépend de la nature du défaut et de son environnement proche.



**Figure 2.2** : Illustration des étapes de la diffusion d'un atome en position **A** qui saute dans une lacune voisine en position **C**.

Le déplacement d'un défaut est donc dépendant de la barrière énergétique  $\Delta G_m$  qu'il lui faut franchir aidé en cela par l'agitation thermique. La statistique de Maxwell-Boltzmann décrit la probabilité que le défaut franchisse cette barrière d'énergie :

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.9)$$

Ce qui correspond à une fréquence de saut où  $\nu_D$  est la fréquence à laquelle le défaut attaque la barrière (de l'ordre de  $10^{-13} \text{ s}^{-1}$ , fréquence de Debye):

$$\nu = \nu_D \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) = \nu_D \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.10)$$

$$\nu = \nu_D Z \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.11)$$

Il faut encore compléter cette expression par le nombre de positions ( $Z$ ) permettant le saut (d'amplitude  $b$ ) ce qui fait intervenir la coordinance. Si aucune force n'intervient dans le déplacement des défauts, alors celui-ci va se faire suivant un mouvement désordonné de type brownien. La distance  $R$  parcourue par le défaut pendant un temps  $t$  est définie par le parcours quadratique moyen résultant des  $N$  sauts  $b$  :

$$\langle R^2 \rangle = Nb^2 = vtb^2 \quad (2.12)$$

Le coefficient de diffusion  $D$  est défini comme :

$$D = \frac{\langle R^2 \rangle}{2t} = \alpha v_D b^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.13)$$

avec  $\alpha$  un facteur numérique dépendant de la géométrie du cristal et du défaut.

### 13. DIFFUSION ATOMIQUE

Lorsque la température augmente, l'agitation thermique facilite la migration des atomes. On parle d'autodiffusion lorsqu'un atome diffuse parmi des atomes de même nature et d'hétérodifusion lorsqu'un atome diffuse parmi des atomes de nature différente. Dans le premier cas, il existe plusieurs mécanismes de migration possibles dont le mécanisme lacunaire est souvent le plus facile énergétiquement. La migration des lacunes entraîne la migration des atomes. Toutefois si le saut ne pose pas de problème pour la lacune (forte disponibilité d'atomes voisins pour échanger son site), il n'en va pas de même avec un atome du cristal qui doit attendre qu'une lacune vienne dans son voisinage immédiat pour s'y engouffrer. La fréquence de saut atomique  $v_a$  est ainsi réduite par rapport à celle de la lacune  $v_l$ .

$$v_a = v_l c_l = Z v_D c_l \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{kT}\right) \quad (2.14)$$

avec  $c_l$  la concentration de lacunes. D'où l'on en déduit le coefficient d'autodiffusion :

$$D_a = D_l c_l = \alpha c_l v_D b^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.15)$$

$$D_a = \alpha v_D b^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{kT}\right) \quad (2.16)$$

$$D_a = \alpha v_D b^2 \exp\left(-\frac{\Delta G_{ad}}{kT}\right) \quad (2.17)$$

$$D_a = \alpha v_D b^2 \exp\left(\frac{\Delta S_{ad}}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_{ad}}{kT}\right) \quad (2.18)$$

$$D_a = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{ad}}{kT}\right) \quad (2.19)$$

Ceci, établi pour un défaut lacunaire, est également vrai pour un défaut quelconque.  $D$  s'écrit :  $D = D_0 \exp(-\Delta H/kT)$ , avec  $\Delta H = \Delta H_f + \Delta H_m$  et  $D_0$  le facteur préexponentiel.

Quelque soit le mécanisme de migration, il fait intervenir une enthalpie d'activation  $\Delta H$ , qui correspond à la barrière de potentiel à franchir pour que l'atome migre plus l'enthalpie de formation du défaut. Or à faible pression ( $P\Delta V \approx 0$ ), l'assimilation de l'enthalpie à l'énergie d'activation est raisonnable. Expérimentalement, la loi d'Arrhenius lie l'énergie d'activation  $\Delta E$  au coefficient de diffusion par :

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (2.20)$$

où  $k = R/\mathcal{N}_a$ ,  $R$  étant la constante des gaz parfaits,  $\mathcal{N}_a$  le nombre d'Avogadro et  $T$ , la température en Kelvin. Les termes de formation et de migration des défauts impliqués dans la diffusion qui composent l'énergie d'activation font de celle-ci une caractérisation complète du mécanisme de diffusion. Le parallèle entre mesure expérimentale de cette énergie avec des modèles de défauts ponctuels permet, dans certains cas, d'identifier les mécanismes dominants.

La diffusion est le processus fondamental par lequel la matière (atome, ion, molécule) est transportée dans ou à travers un milieu sous l'effet d'un potentiel chimique. Dans notre cas, il s'agit essentiellement de la diffusion atomique dans un solide cristallin. L'approche atomique permet d'expliquer le mécanisme fondamental et de définir le processus par lequel un atome peut sauter d'un site initial dans une structure donnée à un autre. D'un autre côté, l'approche phénoménologique permet de décrire, en termes de paramètres mesurables, les variations de concentrations au sein d'un minéral. De fait l'évolution des quantités mises en jeu dans la diffusion est un phénomène observable et quantifiable.

#### 14. THEORIE DE LA DIFFUSION – LOI DE FICK

Par analogie avec la loi de Fourier pour la conduction de la chaleur et de la loi d'Ohm pour l'électricité, Fick a été le premier à décrire en 1855 la diffusion avec un coefficient de proportionnalité reliant le gradient de concentration ( $C$ ) au flux ( $J$ ). La théorie mathématique de la diffusion dans les substances isotropes est pour cela fondée sur l'hypothèse que le taux de transfert d'une substance diffusée à travers une unité de surface est proportionnel au gradient de concentration mesuré perpendiculairement à la section. Cette relation est connue sous le nom de première loi de Fick :

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.21)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'espèce considérée. La concentration  $C$  varie en fonction du temps et de la position. Le fait que cette expression soit négative indique que le mouvement va des régions à forte concentration vers les régions les moins concentrées de l'espèce considérée.

En régime non permanent, le flux de particules varie avec la position au temps  $t$ , l'équation de conservation des espèces s'écrit alors :

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial C}{\partial t} \quad (2.22)$$

En combinant les équations (2.1) et (2.2), on arrive à la deuxième loi de Fick qui pour un coefficient de diffusion indépendant de la concentration s'écrit :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2.23)$$

Les solutions de cette équation aux dérivées partielles du second ordre dépendent des conditions initiales spatiales et temporelles du système étudié.

## **15. SOLUTIONS ANALYTIQUES POUR LA DIFFUSION SELON LES CONTRAINTES GEOMETRIQUES ET APPLICATION A DES EXPERIENCES DE DIFFUSION SEQUENTIELLES**

Le

Les solutions de la seconde loi de Fick, en considérant un coefficient de diffusion indépendant des concentrations pour les différentes géométries s'appuient sur l'équation établie par *Carslaw et Jaeger (1959)* :

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_1 - C_0} = \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (2.24)$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion,  $C_1$  la concentration de la source externe homogène supposée infinie et  $C_0$  la concentration initiale au sein d'un solide semi-infini et  $x$  la distance à la surface dans un axe perpendiculaire à celle-ci.

Dans le cas d'un solide compris entre deux plans parallèles infinis séparés d'une distance  $2L$ , la concentration en fonction de l'éloignement du centre dans la direction  $x$  perpendiculaire aux plans et du temps  $t$  peut se décrire par la solution donnée par *Ingrin et Blanchard (2006)* :

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{2L}\right) \quad (2.25)$$

Si comme dans le cas de mesures infrarouge en transmission la mesure expérimentale donne accès à une mesure moyenne de la concentration sur l'épaisseur de l'échantillon, alors l'équation (2.19) doit être intégrée pour donner :

$$\frac{C_{(t)} - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4L^2}\right) \quad (2.26)$$

Dans le cas d'une diffusion tridimensionnelle pour une géométrie parallélépipédique rectangle de dimension  $2L \times 2a \times 2b$  selon  $x$ ,  $y$  et  $z$ . Les coefficients de diffusions pouvant être différents selon les directions  $D_x$ ,  $D_y$  et  $D_z$  sont explicités :

$$\begin{aligned} \frac{C(x, y, z, t) - C_0}{C_1 - C_0} = & 1 - \frac{64}{\pi^3} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{l+m+n}}{(2l+1)(2m+1)(2n+1)} \\ & \exp\left[\frac{-\pi^2 t}{4} \left(\frac{D_x (2l+1)^2}{L^2} + \frac{D_y (2m+1)^2}{a^2} + \frac{D_z (2n+1)^2}{b^2}\right)\right] \\ & \cos\left(\frac{(2l+1)\pi x}{2L}\right) \cos\left(\frac{(2m+1)\pi y}{2a}\right) \cos\left(\frac{(2n+1)\pi z}{2b}\right) \end{aligned} \quad (2.27)$$

De même que précédemment, pour les mesures sur la totalité de l'épaisseur de l'échantillon, l'expression (2.21) peut être intégrée pour donner :

$$\begin{aligned} \frac{C(t) - C_0}{C_1 - C_0} = & 1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2l+1)^2 (2m+1)^2 (2n+1)^2} \\ & \exp\left[\frac{-\pi^2 t}{4} \left(\frac{D_x (2l+1)^2}{L^2} + \frac{D_y (2m+1)^2}{a^2} + \frac{D_z (2n+1)^2}{b^2}\right)\right] \end{aligned} \quad (2.28)$$

Enfin dans le cas d'une symétrie sphérique, la solution (2.22) peut alors se décrire en fonction de l'éloignement au centre (2.13) et l'intégration de cette solution donne alors l'expression (2.24).

$$\frac{C(r, t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 + \frac{2R}{\pi r} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \sin\left(\frac{n\pi r}{R}\right) \quad (2.29)$$

$$\frac{C(t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{R^2}\right) \quad (2.30)$$

Grâce à ces équations il est donc possible de décrire non seulement le coefficient de diffusion pour des expériences de diffusion impliquant des géométries différentes. Mais également, que ce soit pour des profils de diffusion post mortem avec ( $C=f(x)$  à  $t$  fixé) ou des mesures de concentration en fonction du temps de diffusion ( $C=f(t)$  à  $x$  fixé), il est donc possible d'estimer le coefficient de diffusion de l'espèce diffusée.

Dans cette étude il est principalement question de la diffusion d'un traceur A\* (le deutérium) dans un milieu contenant des défauts A (les défauts hydrogène) en faible concentration, que nous assimilerons en première approximation à de l'autodiffusion, mais également de la diffusion chimique de ces défauts hydrogène vers l'extérieur du cristal. L'utilisation d'un isotope induit un effet de masse ou effet isotopique sur le coefficient de diffusion de l'élément, cependant cet effet est faible, de l'ordre d'un facteur racine de 2 dans le cas du deutérium (*Cathcart et al., 1979*) ce qui peut être négligé dans une première approximation.

## II. L'HYDROGENE DANS LES POLYMORPHES DE HAUTE PRESSION DE L'OLIVINE

### II.1. LOCALISATION DE L'HYDROGENE DANS LA STRUCTURE DE LA WADSLLEYITE

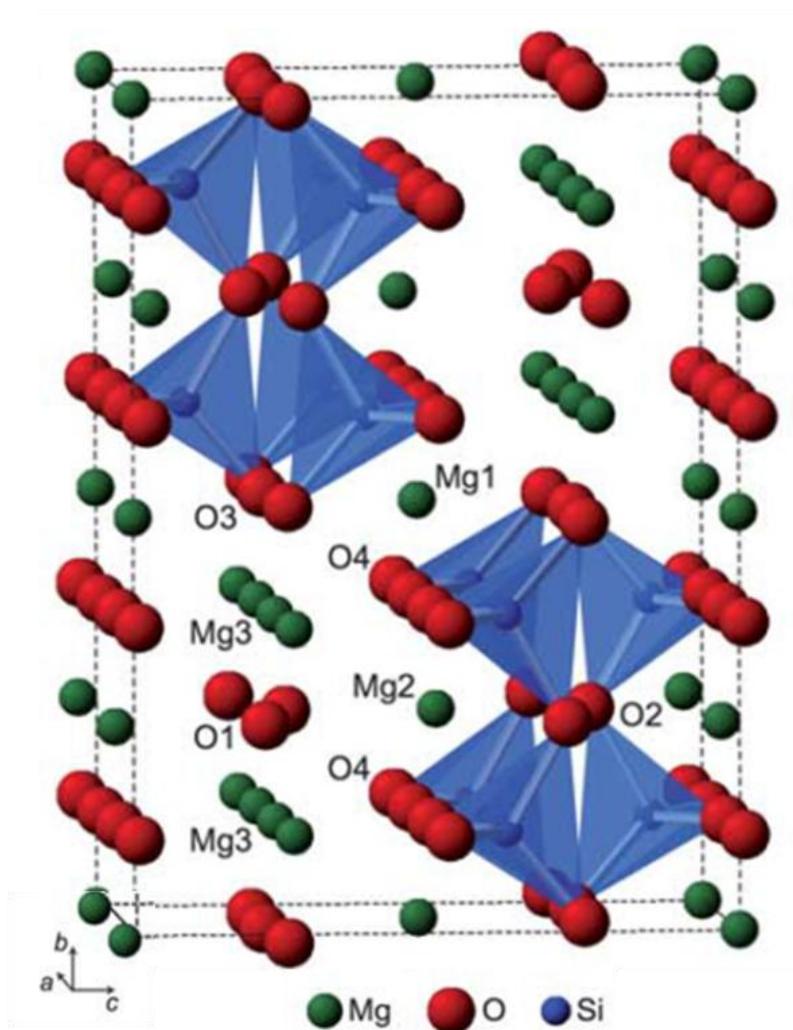
La description de la structure (**Figure 2.3**) qui suit détaille les cas où la wadsleyite est purement magnésienne et ne contient donc pas de fer même si les compositions naturelles sont plus proches d'un ratio 90/10 pour Mg/Fe (composition dite type « San Carlos »). Elle se compose de groupes pyrosilicates  $\text{Si}_2\text{O}_7$  contenant un unique site cristallographique Si, un site oxygène O2 servant de lien entre les 2 tétraèdres et deux sites oxygène non liant O3 et O4. Le site oxygène O1 n'est pas lié à un atome de silice mais coordonné avec  $5\text{Mg}^{2+}$ . L'environnement de O1 se caractérise alors par la faiblesse des forces de liaisons par rapport aux espèces oxygène divalentes conventionnelles. Pour le magnésium, M1, M2 et M3 sont chacun coordonnés à six oxygènes voisins.

L'incorporation de l'hydrogène se fait par la formation de groupements  $\text{OH}^-$  qui sont alors contrebalancés par la création de lacunes cationiques ou substitutions couplées (*Walker et al., 2007*). Pour la wadsleyite, on peut incorporer jusqu'à 3,3 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  d'« eau » sous forme hydroxyle (*Smyth, 1994*; *Inoue et al., 1995*; *Kohlstedt et al., 1996*). Ce cas correspond à une perte complète de deux cations Mg par maille. Il existe trois sites magnésium disponibles (M1, M2 et M3) liés à 4 types d'oxygène différents où l'hydrogène peut se fixer. Il y a donc un grand nombre de possibilités pour l'agencement des lacunes dans la structure.

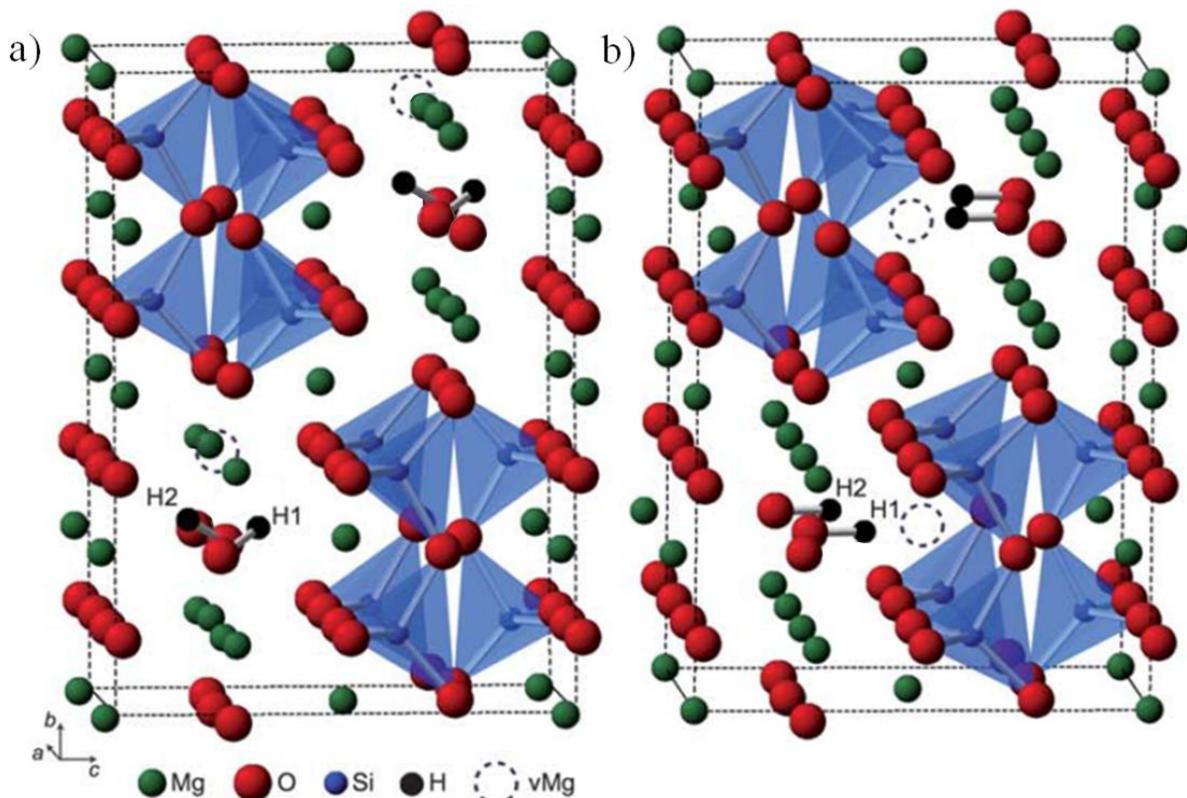
La localisation de l'hydrogène dans la wadsleyite a donc été étudiée par diverses approches, aussi bien expérimentales que numériques. Les études numériques s'appuient sur la modélisation à l'aide de potentiels fondées sur une approche purement électrostatique, de potentiels empiriques

plus complexes, ou plus récemment d'approches *ab-initio* faisant appel à la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'approche « électrostatiques » de *Smyth (1994)* a permis de montrer que l'oxygène O1 était susceptible d'accepter un proton compensé par la présence de lacune M2 (**Figure 2.4 b**). Ce déficit de charge de l'oxygène O1 a ensuite été confirmé par plusieurs études par calculs *ab-initio* (*Winkler et al., 1995* ; *Wright et Catlow, 1996* ; *Walker et al., 2006* ; *Tsuchiya et Tsuchiya, 2009* ; *Verma et Karki, 2009* ; *Blanchard et al., 2013*) cependant *Tsuchiya et Tsuchiya (2009)*, *Griffin et al. (2013)* ainsi que *Blanchard et al. (2013)* montrent que la substitution par une lacune M3 est plus stable énergétiquement. Il ressort de ces études que la lacune M3 est le principal lieu de la fixation d'hydrogène, mais également que selon les conditions (notamment les concentrations) d'autres sites potentiels pourraient devenir favorables comme dans le cas d'une structure complètement anhydre où la lacune M1 serait plus favorable (*Walker et al. 2006*) mais toujours en fixant le proton sur O1 ce qui est confirmé par les calculs DFT de (*Verma et Karki 2009*).



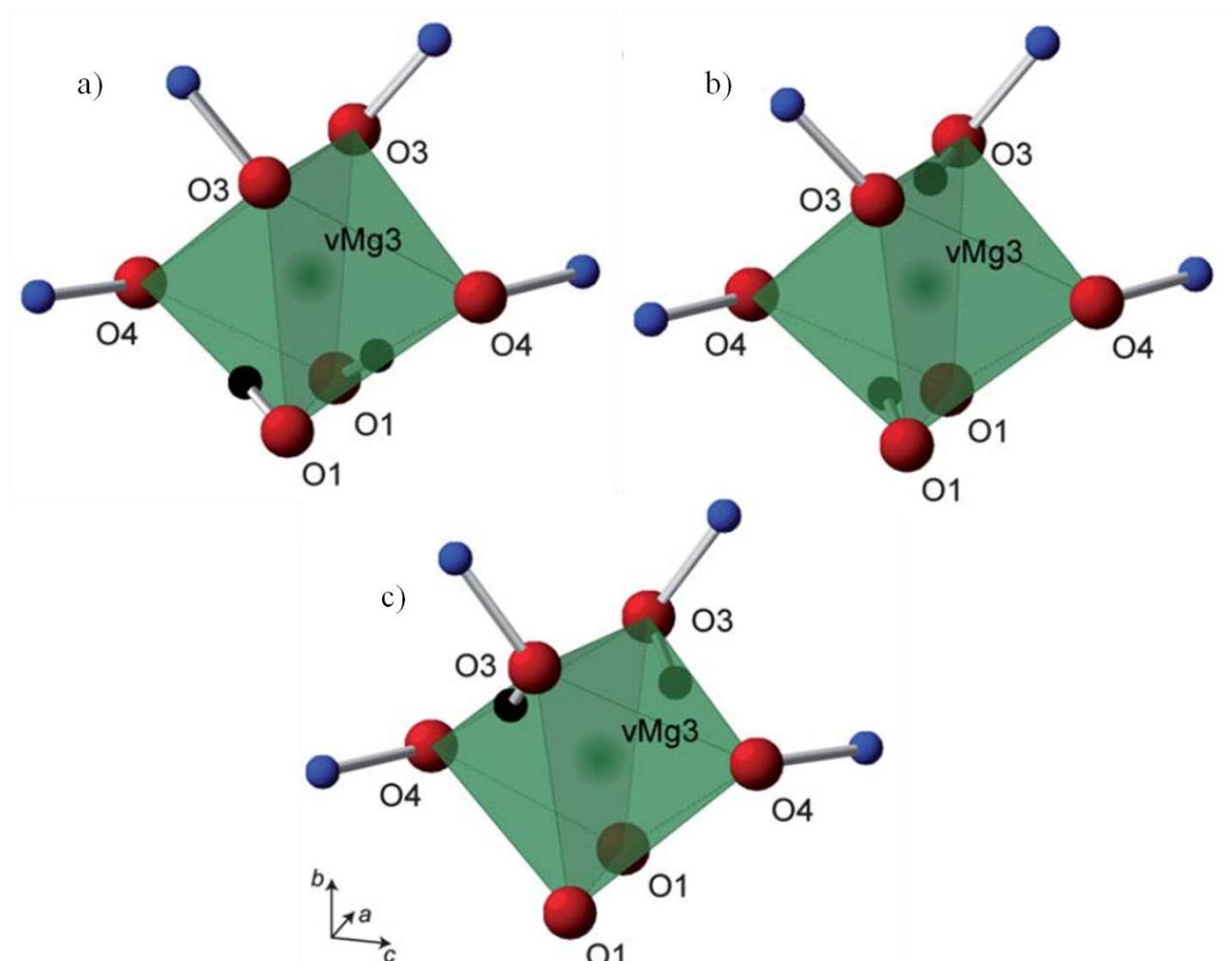
**Figure 2.3** : Structure cristallographique et détail de la nomenclature des différents atomes de la wadsleyite magnésienne anhydre (d'après *Griffin et al., 2013*).



**Figure 2.4 :** Structures de wadsleyite complètement hydratées par la création de deux lacunes cationiques M3 (a) et M2 (b) (d'après *Griffin et al., 2013*).

Plusieurs approches expérimentales ont été utilisées pour caractériser les OH dans la wadsleyite comme la diffraction des rayons X (DRX), la diffraction des neutrons, la résonance magnétique nucléaire (RMN) ou la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Les premières études par DRX ont suggéré que la plupart des protons sont situés sur des faces de l'octaèdre occupé par une lacune M3 (*Kudoh et al., 1996 ; Kudoh et Inoue, 1999 ; Holl et al., 2008 ; Ye et al., 2010*). La diffraction de neutrons sur un échantillon contenant 1,6 wt% D<sub>2</sub>O montre une localisation du deutérium préférentiellement sur les oxygènes O1 et O4 (*Sano-Furukawa et al., 2011*) confirmant ainsi les calculs de *Tsuchiya et Tsuchiya (2009)* et les résultats de RMN et FTIR de *Kohn et al., (2002)* pour différents niveaux de concentration (entre 0,8 et 1,5 wt% H<sub>2</sub>O). L'analyse de données infrarouges par *Jacobsen et al., (2005)* attribue principalement les bandes des spectres de la wadsleyite à des hydrogènes le long des vecteurs O1...O1, O1...O3, O1...O4 pour des échantillons ayant des teneurs de 0 à 1 wt% H<sub>2</sub>O, interprétation également supportée par une étude couplée FTIR et DRX sur des échantillons de 0,8 à 1,6 wt% H<sub>2</sub>O (*Deon et al., 2010*). Enfin, l'étude par calculs *ab-initio* et RMN (<sup>25</sup>Mg, <sup>17</sup>O, <sup>2</sup>H) de *Griffin et al., (2013)* démontre clairement que l'incorporation d'hydrogène implique un couplage avec la création d'une lacune cationique sur M3 (**Figure 2.4 a**) et que M3 est plus favorable qu'une lacune en M2 même sous forte concentration avec hydratation complète de la structure. De plus, la fixation de l'hydrogène utilise préférentiellement O1 pour

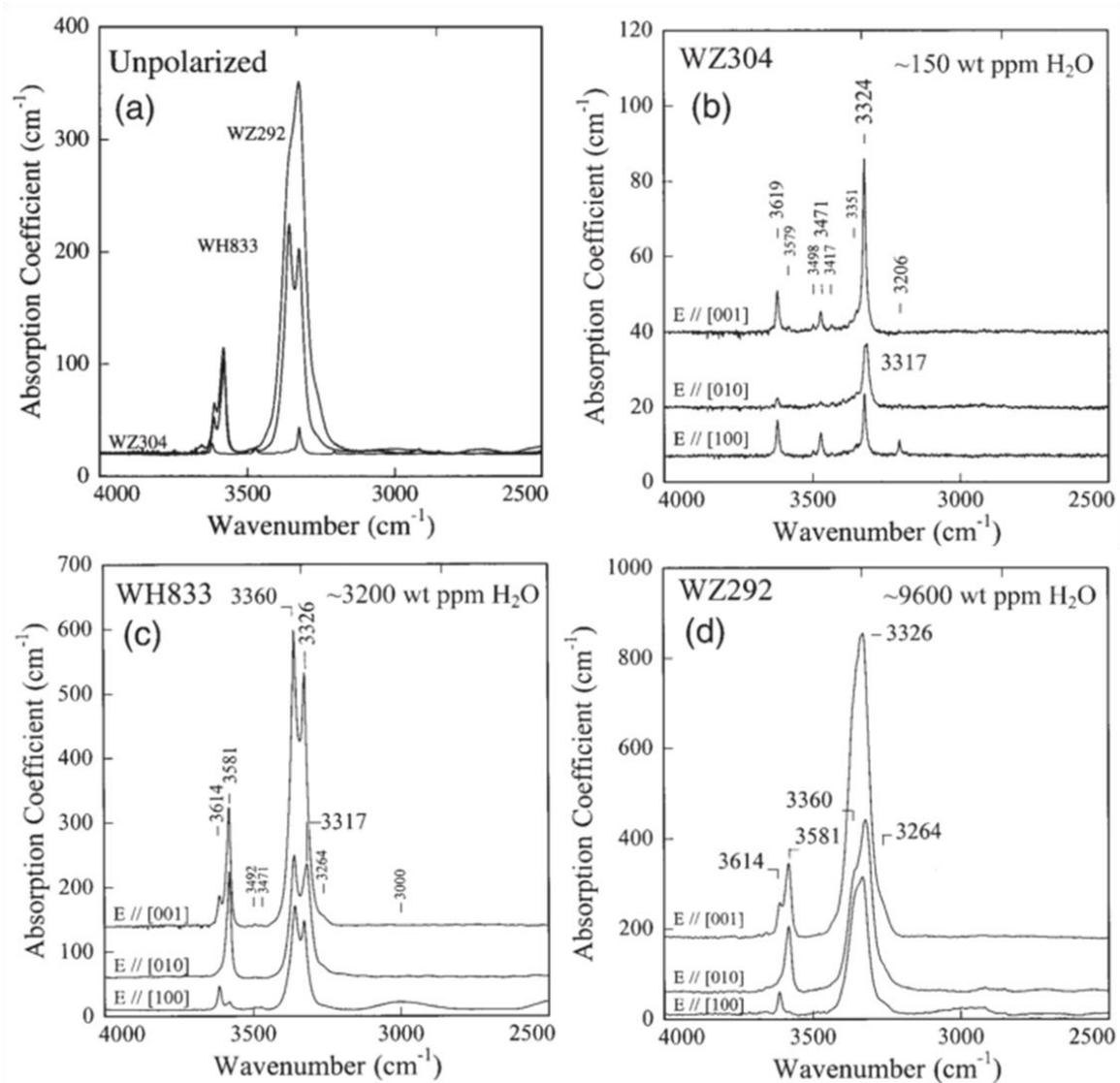
former un groupement Mg-O-H sur l'arrête O1-O4 de la lacune octaédrique M3 (**Figure 2.5 a**). Cependant, les oxygènes O3 et O4 peuvent également accepter des hydrogènes en formant des groupements silanols Si-O-H (**Figure 2.5 b et c**) mais apparemment en plus faibles quantités car l'énergie nécessaire à leur formation est supérieure à celle de la fixation de l'hydrogène en groupement hydroxyle sur O1. Cette quantité d'hydrogène sur les groupements silanols pourrait représenter jusqu'à 20% des protons dans la structure (*Griffin et al., 2013*). Ces proportions dans l'occupation des sites ressemblent fortement à celles trouvées expérimentalement par *Sano-Furukawa et al. (2011)*, à savoir 74,8% des hydrogènes (deutérium dans leur cas) sur O1...O4 formant une liaison O1-H et 25,2% occupant O1...O3.



**Figure 2.5 :** Vue en détails de la lacune M3 et des défauts hydratés selon les différentes configurations : l'hydrogène peut se fixer sur O1 dans la direction O1-H...O4 en groupements hydroxyles (**a**), en groupements silanols sur Si-O3-H (**c**), ou encore en une combinaison de ces deux sites (**b**) (d'après *Griffin et al., 2013*).

## II.2. SITES HYDROGENE ET SPECTRE INFRAROUGE DE LA WADSLLEYITE

Comme le montrent par exemple *Libowitzky (1999)* et *Balan et al., (2008)*, il y a un lien direct entre distances O-H et fréquences observées par spectrométrie infrarouge. Plusieurs études ont porté sur l'assignation des bandes observées par estimation de la longueur O-H soit de façon expérimentale grâce à la DRX (*Smyth, 1994 ; Kudoh et Inoue, 1999 ; Jacobsen et al., 2005 ; Deon et al., 2010*) et la RMN (*Kohn et al., 2002 ; Griffin et al., 2013*) soit par modélisation (*Walker et al., 2006 ; Tsuchiya et Tsuchiya, 2009 ; Griffin et al., 2013 ; Blanchard et al., 2013*). Si toutes ces études convergent pour expliquer les bandes les plus caractéristiques de la zone OH du spectre de la wadsleyite, pour les autres bandes il reste beaucoup d'incertitudes.



**Figure 2.6 :** Spectres infrarouges de la wadsleyite sur trois monocristaux dont les teneurs en eau sont distinctes. Les mesures ont été réalisées selon les différentes orientations cristallographiques par spectrométrie infrarouge polarisée (*Jacobsen et al., 2005*).

La bande principale de la wadsleyite (**Figure 2.6**) est une convolution de plusieurs bandes autour de 3320-3360  $\text{cm}^{-1}$ . Elles sont dominées par deux bandes : la première est polarisée dans le plan ( $a,c$ ) alors que la deuxième montre un très fort pléochroïsme avec une polarisation selon l'axe  $b$ . Ces deux bandes seraient liées aux elongations O1-H...O4 sur M3 avec les protons situés sur les arrêtes O1-O4 qui donneraient les bandes à 3324  $\text{cm}^{-1}$  à faibles concentrations, devenant 3326 et 3317  $\text{cm}^{-1}$  fortement pléochroïques pour des teneurs en eau plus importantes (Jacobsen et al., 2005). Confirmation de l'attribution des bandes 3325 et 3317  $\text{cm}^{-1}$  au défaut  $V_{M3\_O1\_O1}$  est faite par les calculs *ab-initio* de Blanchard et al. (2013). La bande à 3360  $\text{cm}^{-1}$ , est supposée provenir du même type de défaut hydrogène que les deux autres cependant il est également possible de l'attribuer à une liaison de type O3...O4.

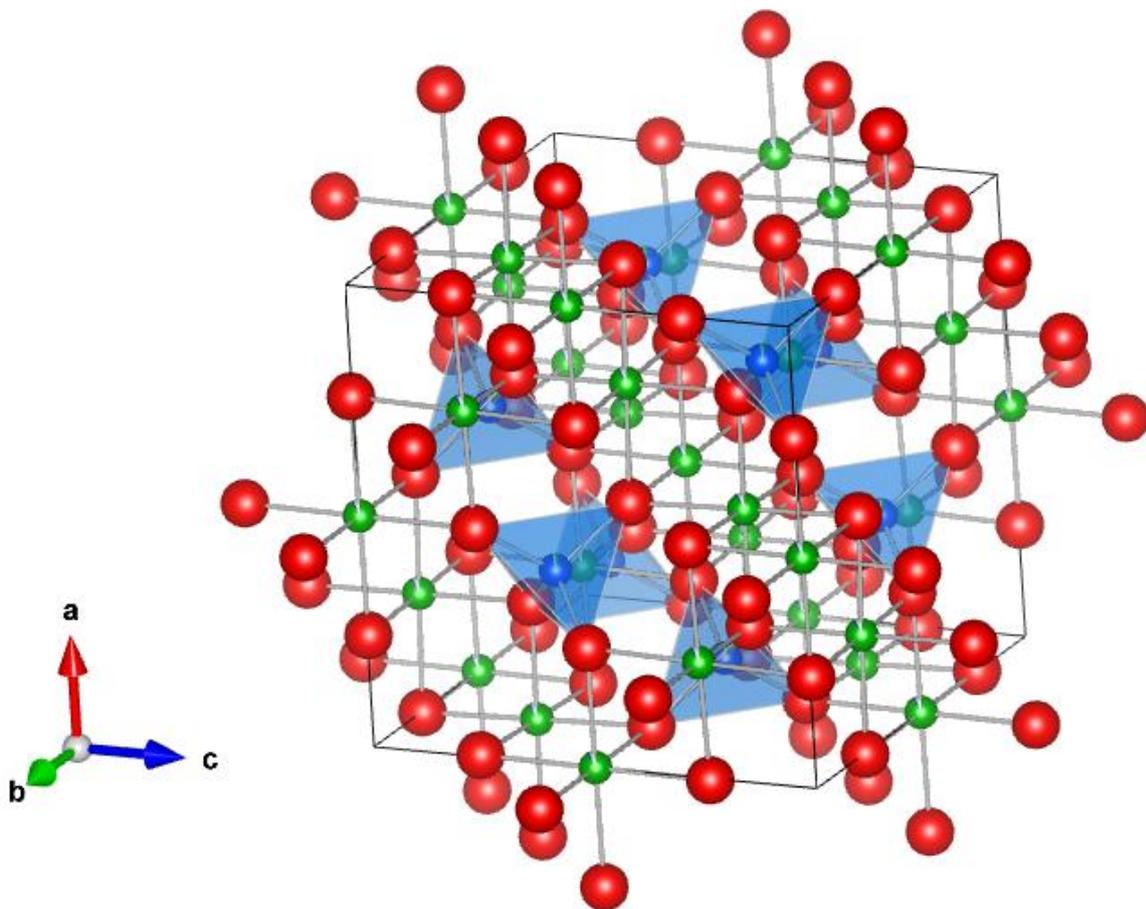
Pour les autres bandes infrarouges, l'identification est plus difficile, seules les bandes à 3612-3616 et 3581-3587  $\text{cm}^{-1}$  ont fait l'objet d'une tentative d'interprétation. Pour ces deux bandes, Jacobsen et al. (2005) y voient d'autres liaisons OH liées à une lacune M3 (O1...O3 et O1...O1) alors que Deon et al. (2010) proposent une liaison O1-H...O2 non linéaire. La nature de ce doublet de bandes pourrait également correspondre au doublet que produirait un défaut de type « hydrogrenat » (Walker et al., 2006) mais cette configuration induirait d'autres bandes non visibles sur le spectre. Une autre hypothèse pour l'origine de ces deux bandes serait la déformation de la structure qu'engendrerait une hydratation partielle d'une lacune tétraédrique couplée à la migration d'un silicium dans un site tétraédrique normalement vide (Si2) et qui serait alors compensée par l'hydratation complète d'un site M3. Cependant, dans ce dernier cas une bande aux alentours de 3000  $\text{cm}^{-1}$  serait également associée au défaut (Blanchard et al., 2013). Il n'y a toujours pas d'explication pleinement satisfaisante pour ce doublet pourtant fréquemment observé. Il reste donc encore beaucoup d'éléments à comprendre sur les spectres infrarouges de la wadsleyite.

### II.3. LOCALISATION DE L'HYDROGENE DANS LA STRUCTURE RINGWOODITE

De la même manière que pour la wadsleyite, la structure de la ringwoodite « hydratée » a été étudiée principalement par DRX (Kudoh et al., 2000 ; Smyth et al., 2003), modélisation numérique (Blanchard et al., 2009), spectroscopie Raman (Kleppe et al., 2002) et IRTF (Kohlstedt et al., 1996 ; Bolfan-Casanova et al., 2000 ; Panero et al., 2013) mais également par la synthèse d'analogues structuraux  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  (Blanchard et al., 2005a,b ; Thomas et al., 2008). Tout comme dans le cas précédent bien que la composition de la ringwoodite dans la zone de transition comporte du fer, pour des raisons de simplification, la caractérisation des défauts hydrogène s'est essentiellement faite en considérant une ringwoodite de composition  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ . Contrairement à la wadsleyite, dans la ringwoodite les sites pour un atome sont identiques, avec des tétraèdres (T) de silice ( $\text{SiO}_4$ ) et des

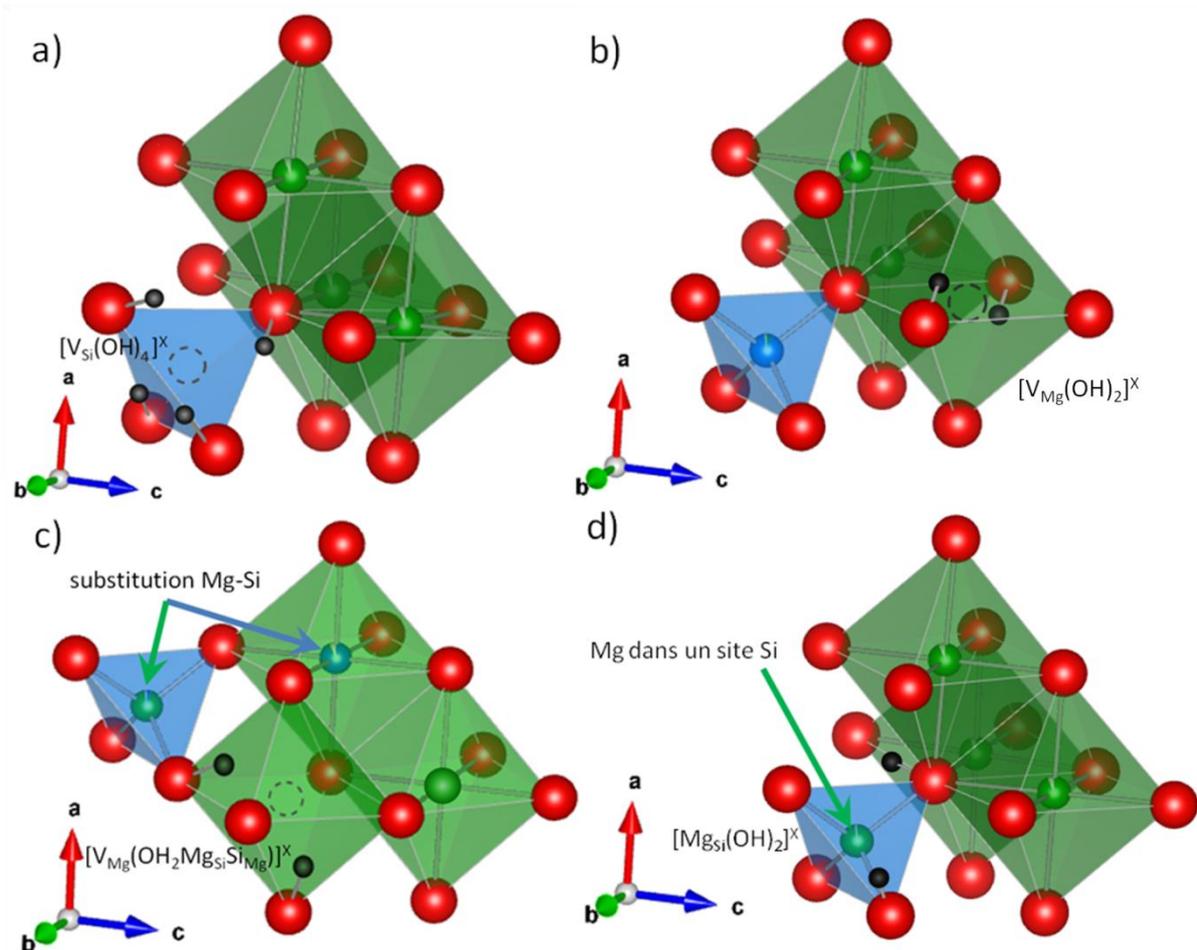
octaèdres (O) abritant le magnésium ( $MgO_6$ ). Organisés en couches selon la direction  $1:1:1$  avec un empilement de couches OT et O (**Figure 2.7**). Il y a cependant un site octaédrique normalement vacant présent dans la couche OT entre deux tétraèdres (*Kudoh et al., 2000*).

L'hydrogène peut vraisemblablement être incorporé selon quatre mécanismes (cf **Figure 2.8**) : le premier d'entre eux est l'incorporation dans les lacunes tétraédriques par des défauts de type « hydrogrenat », le second est la fixation de deux H sur une lacune octaédrique compensant la présence d'un défaut Mg. Ces deux types de défauts semblent les plus favorables énergétiquement. Par calculs *ab-initio*, les bandes haute fréquence sont associées au défaut hydrogrenat alors que la bande principale l'est plutôt aux sites O-H en relation avec une lacune Mg (*Blanchard et al., 2009*) alors que les études antérieures tendaient vers une interprétation opposée du fait des distances O-H...O respectives (*Smyth et al., 2003 ; Chamorro Pérez et al., 2006*). A ces deux mécanismes s'ajoutent deux configurations supplémentaires possibles 1) par la compensation d'une lacune Si par un Mg et deux protons, 2) par un échange Mg-Si en présence d'une lacune octaédrique voisine pouvant expliquer la bande large à basse fréquence (*Blanchard et al., 2009*).



**Figure 2.7 :** Structure cristalline de la ringwoodite montrant la succession de couches de groupements octaédriques (vert) et de couches alternant groupements octaèdres et tétraèdres (en bleu et vert) selon le plan  $[1\ 1\ 1]$  (structure *Kudoh et al., 2000*).

## II.4. SITES HYDROGENE ET SPECTRE INFRAROUGE DE LA RINGWOODITE



**Figure 2.8 :** Sites hydrogène de la ringwoodite : (a) défaut tétraédrique de type hydrogrenat, (b) défaut octaédrique avec lacune Mg, (c) fixation de 2H dans une lacune octaédrique associée à un échange Mg-Si et (d) occupation d'un site tétraédrique par un Mg compensée par la présence de 2 H. (d'après *Blanchard et al., 2009*).

Le spectre infrarouge de la ringwoodite (**Figure 2.9**) se caractérise par sa très large bande à  $3150\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$  et deux groupes de bandes plus complexes le premier vers  $3695\text{ cm}^{-1}$ , le second vers  $2450\text{ cm}^{-1}$ . La singularité de la très large bande principale a été discutée suite aux travaux de *Hazen et al., (1993)*, *Kudoh et al., (2000)* et *Smyth et al., (2003)* qui mettent en évidence une plus grande quantité de désordre Mg-Si ayant pour conséquences l'occupation possible de sites tétraédriques par des cations  $\text{Mg}^{2+}$ . Au-delà de 5% d'occupation des sites Si par Mg, il devient alors possible de compenser la charge en incorporant l'hydrogène entre les paires O-O d'un octaèdre voisin normalement vacant situé entre deux tétraèdres de la couche OT. La bande principale reflèterait alors une grande variété d'environnements disponible entre les configurations d'incorporation de l'hydrogène dans les octaèdres normalement vacants (où les 2 protons peuvent se fixer sur 6



### III. DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LA WADSLEYITE ET LA RINGWOODITE

Les seules données de la littérature à l'heure actuelle sur la diffusion et les mécanismes appliqués aux défauts présents dans ces deux phases sont celles de *Hae et al.*, (2006) et quelques rares données sur un analogue germanate (*Hertweck et Ingrin*, 2005a, 2005b).

Dans le cas d'*Hae et al.*, (2006), il s'agit d'une expérience mise en place pour mesurer le coefficient de diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite polycristalline (taille de grain moyenne de 9  $\mu\text{m}$ ) de composition San Carlos ( $\text{Mg}_{1,78}\text{Fe}_{0,22}\text{SiO}_4$ ) préalablement synthétisée à 17 GPa et 1400°C avec la presse multi-enclumes (SPIRIT-3000) de type Kawai installée à l'Université de Tohoku. Cette expérience consiste en la création de défauts hydrogène et leur diffusion lors d'une mise en température rapide à une pression de 15 à 16 GPa de l'échantillon qui est initialement pauvre en eau (382-487 wt ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ) par rapport à la brucite qui l'entoure et servant de source d'hydrogène pendant la mise aux conditions expérimentales. Lorsque l'expérience est terminée, l'échantillon est récupéré et coupé en 3 parties d'environ  $500 \times 500 \times 200 \mu\text{m}$ . Seule la partie centrale est alors exploitée en considérant que la diffusion est unidirectionnelle entre 2 des bords initiaux (pas ceux issus de la coupe). Les auteurs mesurent le profil de diffusion en réalisant une série de mesures ponctuelles (taille du faisceau allant de  $50 \times 100$  à  $30 \times 100 \mu\text{m}$ ) entre les deux bords de référence par intervalles de 10 à 25  $\mu\text{m}$ . Ensuite le coefficient de diffusion est estimé par correspondance entre les profils de diffusion et ceux calculés à l'aide de l'équation (2.31).

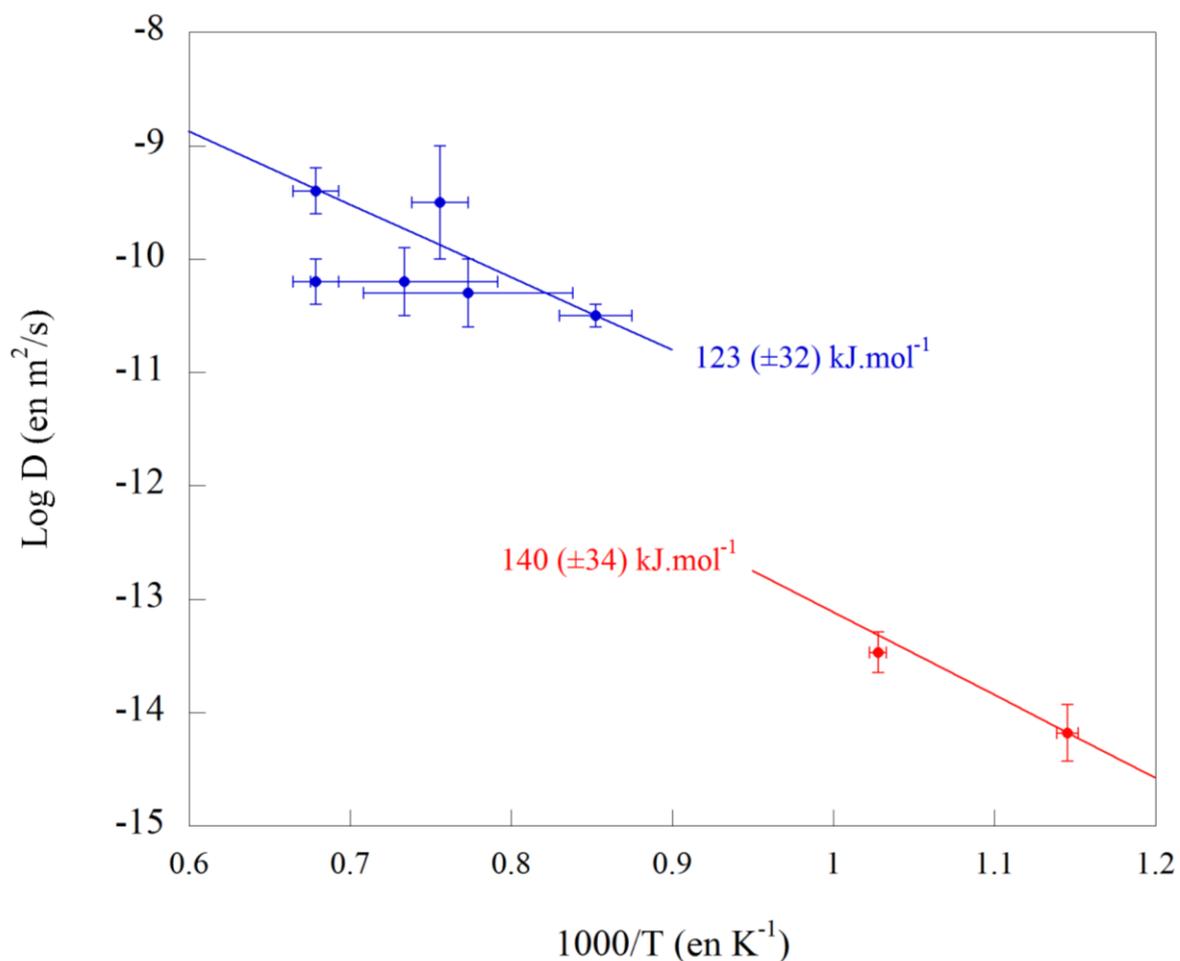
$$C_{OH}(x) = C_i + C_0 \left[ \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{\tilde{D}t}} + \operatorname{erfc} \frac{X-x}{\sqrt{\tilde{D}t}} \right] \quad (2.31)$$

avec  $C_{OH}(x)$ ,  $C_i$  et  $C_0$  les teneur en eau en  $x$ , teneur en eau initiale (à l'interface brucite wadsleyite) et teneur en eau d'origine (dans la wadsleyite) respectivement.  $x$  étant la position et  $X$  la distance entre le milieu de la distance et le bord. La diffusion chimique apparente est alors définie selon l'équation (2.32).

$$\tilde{D} = \tilde{D}_H = \frac{2D_p D_H}{D_p + D_H} \approx 2D_H \quad (2.32)$$

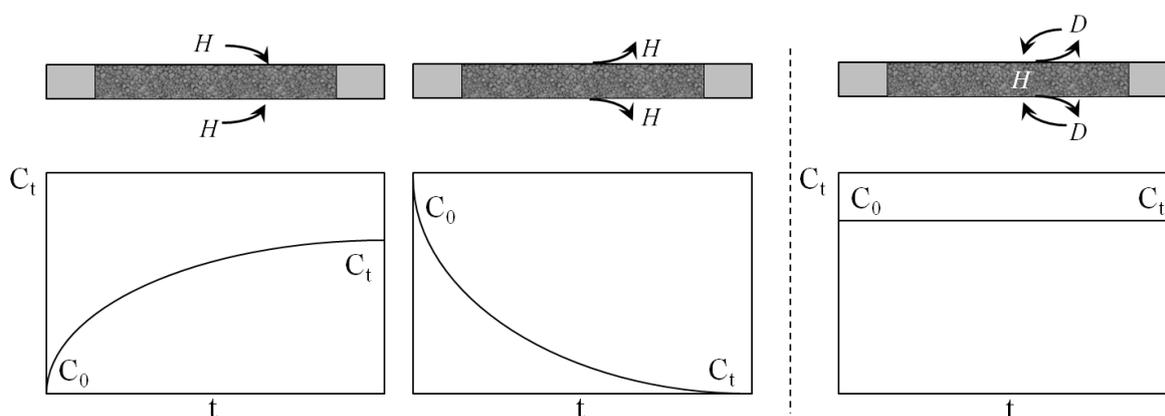
avec  $\tilde{D}$  la diffusion chimique apparente des défauts relatives à l'hydrogène,  $D_p$  et  $D_H$  sont les coefficients de l'autodiffusion du polaron et de l'hydrogène respectivement. Par similitude de l'organisation structurale des défauts dans la wadsleyite avec l'olivine, l'hypothèse  $D_p \gg D_H$  (*Kohlstedt et Mackwell*, 1998) donne alors  $\tilde{D} = \tilde{D}_H$  (équation 2.32). Le champ des conditions balayé

par leurs mesures se situe entre 900 et 1200°C et entre 15 et 16 GPa avec des marges d'erreur assez étendues (30 à 100°C ; 0,5 GPa). La valeur de l'énergie d'activation obtenue par *Hae et al. (2006)* ( $123(\pm 32) \text{ kJ/mol}$  à  $P = 15 \text{ GPa}$ ) (**Figure 2.10**) sert de référence actuellement comme valeur de la diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite en l'absence de résultats complémentaires. Cependant, il s'agit là d'expériences d'incorporation et non proprement dit d'expériences de mesure de la diffusion de l'hydrogène. L'analyse de ces données et leur interprétation reposent sur un certain nombre d'hypothèses qui peuvent être discutées et que nous serons amenés à discuter plus avant par la suite (chapitre 5).



**Figure 2.10 :** Graphique Arrhenius de la diffusion d'hydrogène dans la wadsleyite et l'analogue germanate de la ringwoodite  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$ . La droite bleue représente la régression linéaire pour les données à 15 GPa qui mène à une énergie d'activation  $\Delta E = 123(\pm 32) \text{ kJ/mol}$  et un facteur préexponentiel  $D_0 = 9,6 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  ( $\text{Log} D_0 = -5,4 \pm 1,3$ ) à 15 GPa (*Hae et al., 2006*). La droite rouge représente celle pour les données sur l'analogue de ringwoodite mesurées par (*Hertweck et Ingrin 2005a, 2005b*) avec une énergie d'activation  $\Delta E = 140(\pm 34) \text{ kJ/mol}$  et un facteur préexponentiel tel que  $\text{Log} D_0 = -5,8 \pm 1,9 \text{ m}^2/\text{s}$  à pression ambiante.

Il est nécessaire avant d'aller plus loin d'expliquer les différences entre les mesures de diffusions par extraction ou incorporation d'un côté, et par échange isotopique de l'autre. La principale d'entre elles est que lors des mesures d'extraction ou d'incorporation, la concentration de l'espèce étudiée (H dans notre cas) évolue (diminue et augmente respectivement) alors que dans les mesures d'échange entre l'hydrogène et son isotope (le deutérium noté D), la teneur totale définie par la somme des teneurs de chaque isotope de l'espèce est idéalement constante (**Figure 2.11**). Ceci a pour conséquences que lors des mesures d'extraction ou d'incorporation, la cinétique de diffusion peut être contrôlée par différents types de défauts successivement favorisés par des conditions de teneurs en eau différentes. Ce qui explique également le fait que la présence de Fer puisse avoir un impact sur ces mesures. De l'autre côté, les mesures par échange HD semblent indépendantes de la teneur en Fer pour les différents minéraux silicatés ferromagnésiens où ces mesures ont été réalisées (*Ingrin et Blanchard, 2006*). La cinétique mesurée par le biais de mesures d'échange HD apparaît donc plus appropriée pour décrire l'«autodiffusion» de l'hydrogène.

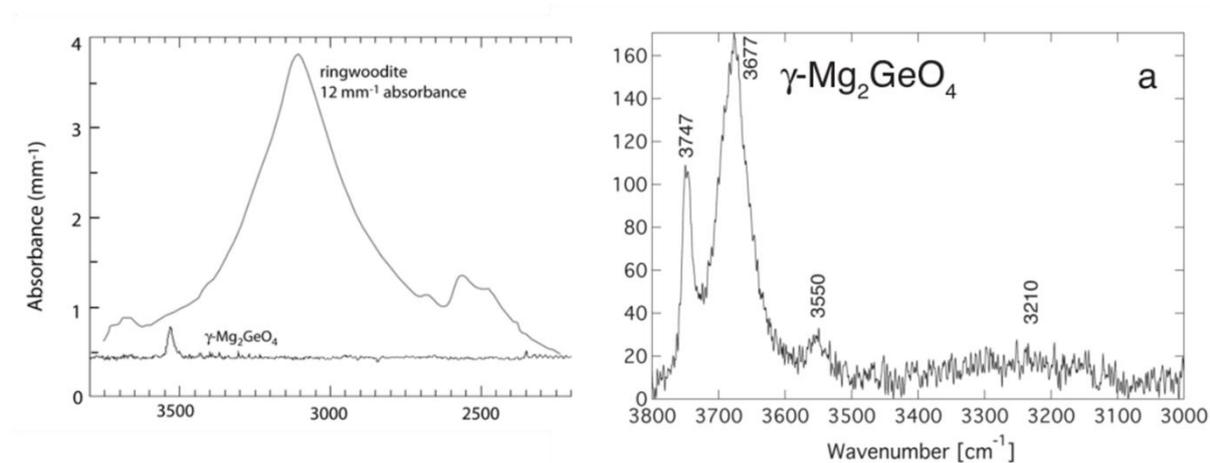


**Figure 2.11** : Illustration de la variation de la teneur en hydrogène ( $C_t$ ) en fonction du temps pour les expériences d'incorporation, d'extraction et d'échange HD en fonction du temps (t). On peut clairement remarquer que les deux premières font fortement évoluer la teneur en hydrogène alors que l'échange HD permet de la maintenir constante avec  $C_0$  étant la teneur initiale.

Pour *Hertweck et Ingrin (2005a, 2005b)* et *Ingrin et Blanchard (2006)*, malgré l'étude sur l'analogue  $Mg_2GeO_4$  de structure spinelle, il s'agit de la seule étude de diffusion d'hydrogène, plus précisément d'échange hydrogène-deutérium dans la structure « ringwoodite » existante.

Les spectres infrarouges entre la ringwoodite et son analogue germanate sont très différents (**Figure 2.12**) et la capacité d'incorporation de l'analogue est très limitée (0,0005 à 0,0010 wt%  $H_2O$ ) en comparaison avec la ringwoodite ce qui indique une différence structurale majeure pour la création de défauts hydrogène. Pourtant il a été possible de calculer une loi de diffusion après expériences d'échange hydrogène-deutérium à 600 et 700°C (*Hertweck et Ingrin, 2005b* ; *Ingrin et*

Blanchard, 2006). Cette loi de diffusion se caractérise par une énergie d'activation  $\Delta E=140(\pm 34)$  kJ/mol et un facteur préexponentiel  $D_0$  défini par  $\text{Log } D_0=-5,8(\pm 1,9)$  m<sup>2</sup>/s (**Figure 2.10**).



**Figure 2.12** : Spectres infrarouges obtenus pour les analogues germanate  $\text{Mg}_2\text{GeO}_4$  de la ringwoodite avec une bande étroite à  $3531\text{ cm}^{-1}$  et comparaison avec un spectre infrarouge de référence pour la ringwoodite  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  (à gauche, le spectre infrarouge est indépendant de l'échelle, son amplitude maximale étant de  $12\text{ mm}^{-1}$ , la faible bande de l'analogue germanate ne serait plus visible à la même échelle). A gauche, le spectre infrarouge obtenu par *Hertweck et Ingrin (2005a)* et à droite celui obtenu par *Thomas et al. (2008)*.

Les travaux de *Thomas et al. (2008)*, montrent des spectres infrarouges d'analogues germanate de la ringwoodite plus ressemblants à ceux de la ringwoodite (malgré la faible intensité de la bande large à  $3210\text{ cm}^{-1}$ , **Figure 2.12**) avec des teneurs en eau nettement supérieures (de 0,09 à 0,22 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ ) mais toujours très inférieures aux teneurs maximales de la ringwoodite malgré des conditions expérimentales de synthèse similaires à celle de *Hertweck et Ingrin (2005a, 2005b)*. Cependant après analyse des nombres d'onde des bandes majeures ( $3747$  et  $3677\text{ cm}^{-1}$ ), ainsi que le comportement très différent de la bande à  $3210\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température et de la pression (décalage inversé, éclatement de la bande en plusieurs pour l'analogue alors que la bande large de la ringwoodite à  $3100\text{ cm}^{-1}$  est relativement invariante en fonction de ces facteurs), ces mêmes auteurs concluent que la quantité d'eau réellement incorporée dans l'analogue est très largement inférieure à ce que les spectres infrarouges montrent (les bandes majeures correspondant à des dipôles très fortement marqués) et que le mécanisme d'incorporation de l'hydrogène dans l'analogue germanate est très différent de celui de la ringwoodite.

Que ce soit pour la wadsleyite ou pour la ringwoodite, les données de diffusion de l'hydrogène sont minces. Bien que les études soient plus nombreuses et variées concernant la

caractérisation des défauts hydrogènes, il reste beaucoup encore de chemin dans ce domaine pour pleinement comprendre et l'incorporation et la mobilité de l'hydrogène. Etant donné les solubilités de l'eau dans les minéraux de la ZT, les faibles vitesses de propagation des ondes sismiques au niveau de la ZT et la conductivité électrique caractéristique de cette région du manteau, il est essentiel d'accroître notre compréhension des mécanismes de l'hydratation dans les principaux minéraux de la ZT. C'est dans ce but que s'inscrit l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite et la ringwoodite qui est le sujet de cette thèse. Ceci afin de mieux contraindre la répartition de l'eau dans cette région de l'intérieur de la Terre en sachant le rôle prépondérant de ce facteur dans la thermodynamique interne de la planète.

## **CHAPITRE 3 : METHODES EXPERIMENTALES**

Afin de pouvoir étudier nos échantillons, il faut dans un premier temps pouvoir les synthétiser car la wadsleyite et la ringwoodite ne peuvent se trouver sur la surface terrestre naturellement que par suite d'impacts météoritiques donnant des variétés de très haute pression. Pour obtenir des échantillons nous devons les synthétiser en amenant les éléments dont on a besoin à leurs conditions de stabilité. C'est-à-dire des pressions allant de 13 à 21 GPa et des températures comprises entre 1000 et 1400°C. C'est grâce aux presses multi-enclumes que l'on peut atteindre cette gamme de conditions tout en maximisant le volume d'échantillon.

Une fois la synthèse réalisée, nous obtenons le cylindre de la capsule contenant l'échantillon. Il faut alors le couper de façon à obtenir le plus de disques possibles d'environ 100 à 200µm d'épaisseur et dont on polit ensuite les deux faces au papier SiC puis à l'alumine 1µm. Le polissage est alors suffisant pour pouvoir réaliser des mesures par spectrométrie infrarouge. Une fois ces mesures d'échange effectuées, on peut alors réutiliser ces échantillons pour de l'observation par microscopies en balayage ou en transmission.

## I. SYNTHÈSES PAR PRESSES MULTI-ENCLUMES

L'avantage des presses multi-enclumes est d'utiliser des échantillons de « large volume » avec des gradients de température et de pression au sein de l'échantillon réduits par rapport à ceux des cellules à enclume diamant.

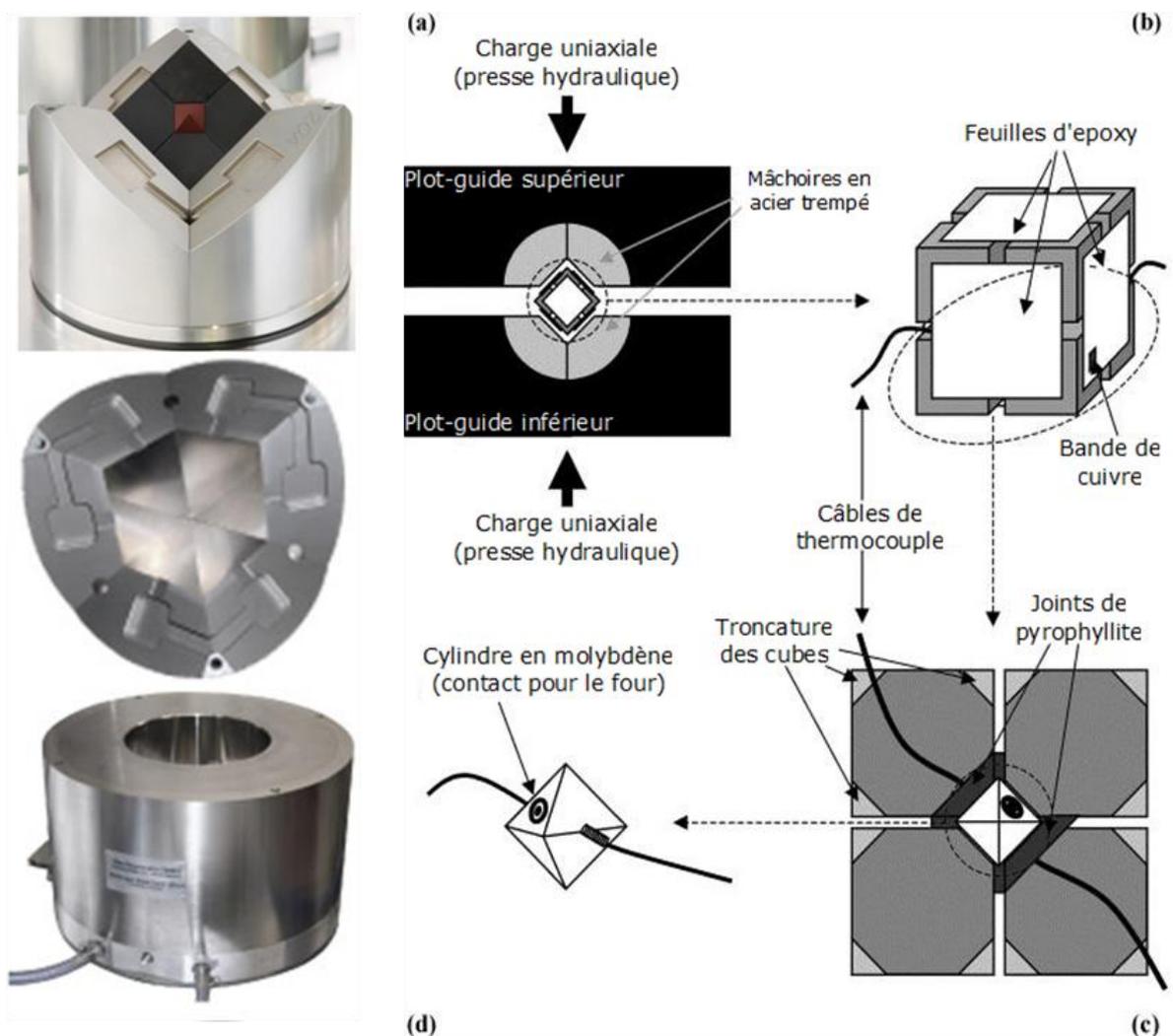


**Figure 3.1** : Photographies des presses multi-enclumes de Clermont-Ferrand à gauche et de Bayreuth à droite.

Les presses multi-enclumes nous ont servi pour la synthèse de phases wadsleyite et ringwoodite aux conditions de la zone de transition du manteau terrestre, à des pressions allant de 15 à 21 GPa et des températures allant de 1100 à 1400°C. Deux presses multi enclumes ont été utilisées, la première est une Zwick 5000 tonnes du Bayerisches Geoinstitut de Bayreuth en Allemagne et la seconde est une Voggenreiter Mavo LP1500-1000/200 1500 tonnes du laboratoire Magmas et Volcans de l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand (**Figure 3.1**). Elles sont toutes les deux équipées d'un module octaédrique de type Walker (*Walker et al., 1990*) (**Figure 3.2**).

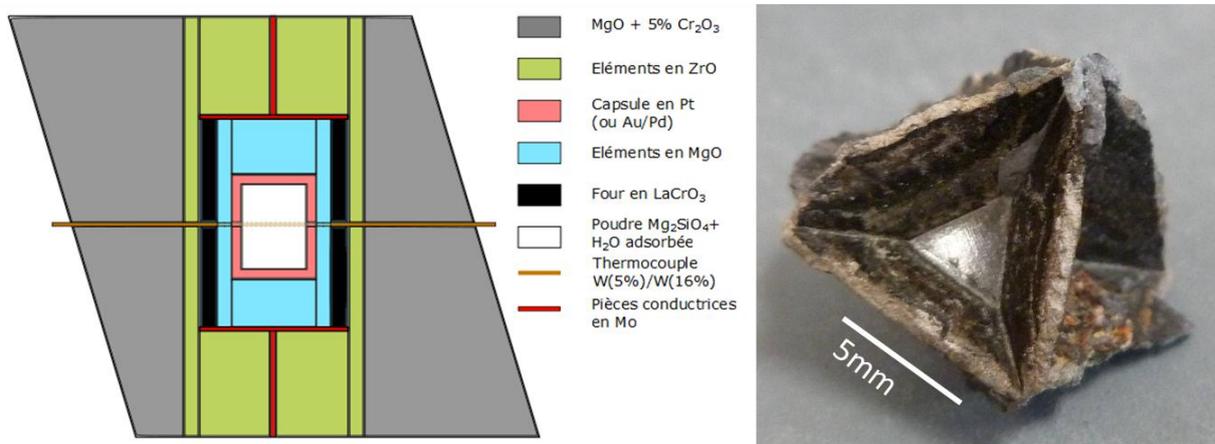
L'octaèdre au centre des cubes en carbure de tungstène qui contient le four va transmettre toute la pression à la capsule qui contient l'échantillon. La taille des octaèdres en MgO avec 5% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dépend de la capacité de la presse et de la pression que l'on désire atteindre. Nous avons utilisé des octaèdres 10/4 (longueur en mm de l'octaèdre/longueur de la troncature des cubes en WC) à Clermont-Ferrand et 18/11 (18M) à Bayreuth. L'échantillon est constitué de poudre de forstérite Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> synthétique avec l'eau adsorbée au contact de l'air ambiant. La poudre est tassée dans une capsule en Pt (ou Au/Pd pour les synthèses à Clermont-Ferrand), hermétiquement fermée

par soudure à l'arc. Autour de cette capsule se trouvent un four cylindrique en  $\text{LaCrO}_3$  percé de deux trous en son milieu afin de laisser passer le thermocouple W5%/W16% dont la soudure est placée au plus près de la capsule pour avoir la mesure de température la plus précise possible. Enfin pour permettre l'alimentation électrique du four, deux rondelles en Mo viennent à chaque extrémité du four et un petit contacteur, également en Mo, vient au contact de ces rondelles pour faire contact avec l'alimentation électrique externe qui se fait par l'intermédiaire des cubes en WC opposés qui sont isolés entre eux. Une série de cylindres pleins et creux, en MgO et ZrO, sont disposés afin d'occuper les espaces vides et servir de transmetteur de pression ainsi que d'isolants thermiques et électriques (**Figure 3.3**).



**Figure 3.2** : A gauche, photographies des composants d'un module octaédrique de type Walker avec en partant du bas le plot guide inférieur, les mâchoires en acier trempé vues du dessus et une photo illustrant un module de Walker avec quatre des huit cubes (en noir) et l'octaèdre de l'assemblage (en rouge). A droite et au centre schémas (a) de l'assemblage des cubes dans le module de type Walker, (b) de l'assemblage des 8 cubes juste avant mise en place, (c) d'une moitié de l'assemblage, (d) de l'octaèdre contenant four et échantillon (d'après *Cordier et Rubie, 2001*).

Une fois le dispositif prêt et installé sur la mâchoire inférieure du module Walker, la mise en place de la mâchoire supérieure et le contrôle de la presse se font par interface informatique. La mise en pression se fait rapidement jusqu'à environ 500 MPa, puis progressivement en 4 à 6 heures, jusqu'à la pression ciblée. C'est alors seulement que le four est mis en chauffe par étapes successives afin de ne pas provoquer de changements trop brusques au sein de l'assemblage. Ensuite, une fois la température atteinte, elle est maintenue pendant 2 ou 3 heures, tout au long de la synthèse proprement dite. En fin d'expérience, l'alimentation électrique est coupée, et la décompression qui peut durer environ 12 heures se fait à température ambiante.



**Figure 3.3 :** à gauche schéma du type de l'octaèdre 10/4 utilisé à Clermont-Ferrand. Et à droite, photographie après synthèse.

## II. PREPARATION DES ECHANTILLONS

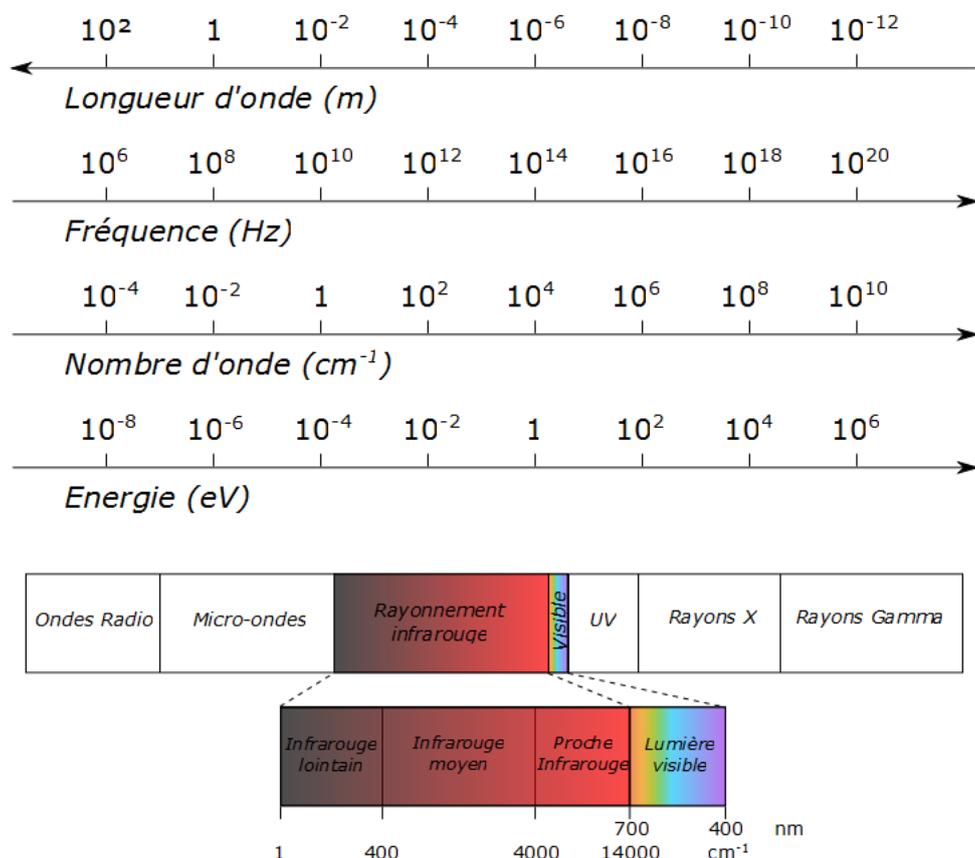
Une fois la synthèse effectuée, on extrait la capsule de l'assemblage. Cette capsule mesure au maximum 1,5 mm et elle est coupée en tranches de 150 à 200  $\mu\text{m}$  d'épaisseur à la scie à disque diamanté. Ainsi, de chaque synthèse, il est possible d'obtenir jusqu'à quatre lames épaisses qui constitueront les échantillons pour les études de cinétique. Ces échantillons, sont polis sur leurs deux faces au papier SiC 1200, 2400, puis 4000 et enfin poli à l'alumine  $1\mu\text{m}$ . Entre chaque étape de polissage, l'échantillon est nettoyé à l'ultrasonneuse afin de libérer la surface des grains restant du polissage précédent. Cette procédure peut légèrement altérer la nature de l'échantillon car elle met en jeu différents produits de collage et de nettoyage susceptibles de se glisser par capillarité dans les joints de grains et micro-fractures des échantillons. Les produits utilisés sont en général, l'eau pour faciliter la découpe à la scie à disque diamanté et le polissage, le *Crystal Bond*<sup>®</sup> pour le collage, l'acétone et l'alcool éthylique comme produits de nettoyage. Ce polissage est suffisant pour

effectuer de très bonnes mesures de spectrométrie infrarouge sans avoir d'interaction de l'état de surface. Cependant, sur certains spectres des bandes d'absorption des liaisons C-H parasites liées à des résidus de la colle utilisée.

### III. SPECTROMETRIE INFRAROUGE

La spectrométrie infrarouge est le principal outil pour l'étude de la diffusion de l'eau au sein d'échantillons cristallins. La première raison à cela est la forte sensibilité de cette méthode expérimentale aux liaisons O-H et la seconde est que cette méthode permet également la différenciation entre les liaisons O-H et les liaisons O-D lors des expériences de deuteration. Enfin dernier avantage de la méthode : il s'agit d'une mesure non destructive. Ici nous allons présenter les détails de cette technique ainsi que ses avancées et limites.

#### III.1. GENERALITES



**Figure 3.4 :** Schéma présentant les longueurs d'onde, fréquences, nombres d'onde et énergies caractéristiques du rayonnement infrarouge et pour le reste du spectre électromagnétique.

Le spectre infrarouge appartient au spectre électromagnétique compris entre les longueurs d'ondes allant de 800nm à 1000µm (**Figure 3.4**). Cette région est elle-même subdivisée en trois régions distinctes :

- Le proche infrarouge (800 nm à 2,5 µm/14000 à 4000 cm<sup>-1</sup>) où généralement l'on étudie les variations des couches électroniques des métaux de transition.
- L'infrarouge moyen (2,5 à 25 µm/4000 à 400 cm<sup>-1</sup>) où l'on trouve les vibrations moléculaires fondamentales de type vibrationnelles et roto-vibrationnelles. C'est également le domaine de vibration des liaisons O-H et donc de la molécule d'eau.
- L'infrarouge lointain (25 à 1000 µm/400 à 10 cm<sup>-1</sup>) de plus faible énergie et utilisé pour les vibrations rotationnelles.

### III2. PRINCIPE

La liaison entre deux atomes absorbe une partie de l'énergie d'un faisceau infrarouge incident si cette énergie est identique à l'énergie de liaison. Cette absorption se fait alors à une longueur d'onde/nombre d'onde caractéristique. Comme précisé précédemment, les liaisons moléculaires absorbent principalement dans l'infrarouge moyen. Une absorption signifie qu'il y a vibration, par contre une liaison peut engendrer plusieurs absorptions. La symétrie de la molécule et donc de la liaison elle-même détermine quel mode vibratoire va être actif ou non. La théorie des groupes est une base de calculs qui permet de savoir en fonction de la structure géométrique quels modes vibratoires vont être actifs ou non que ce soit en spectroscopie infrarouge ou en spectroscopie Raman. Une molécule, ou une structure cristalline, étant composée de plusieurs liaisons, va donc absorber à plusieurs longueurs d'onde/nombres d'onde ce qui crée alors un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques du matériau.

### III3. SPECTROMETRIES INFRAROUGES A TRANSFORMEE DE FOURIER

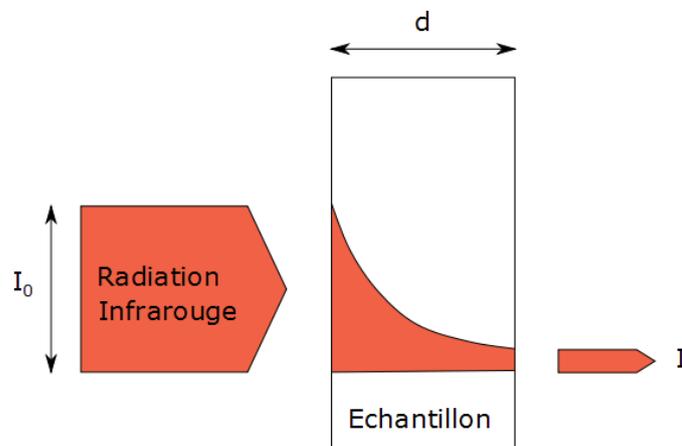
La spectrométrie à transformée de Fourier utilise un interféromètre de Michelson qui sépare le faisceau source en deux faisceaux en les déphasant légèrement afin de produire une interférence à deux ondes. Cette interférence va alors donner un signal appelé interférogramme au niveau du détecteur qui correspond à une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. Cette intensité est la somme de toutes les fréquences du faisceau. L'interférogramme est enfin converti en spectre infrarouge (intensité de l'absorption en fonction de la longueur d'onde) par une opération mathématique appelée transformée de Fourier (*Dalibart et Servant, 2000*). Ce processus

mathématique permet de décomposer ce signal complexe, fonction du temps, mais pas forcément périodique, en une somme de signaux simples de fréquences connues, donc périodiques.

Dans le cadre de cette étude, deux spectromètres IRTF ont été utilisés : un spectromètre Perkin-Elmer 2000 équipé d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide et spectromètre Bruker Vertex 70 couplé à un microscope IR Hyperion 3000 muni également d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide.

### III.4. LES CONCEPTS DE BASE

Lors d'une mesure infrarouge en transmission, l'intensité de la lumière transmise est logarithmiquement corrélée à la concentration de l'absorbant (**Figure 3.5**).



**Figure 3.5** : Schéma présentant la relation entre intensité lumineuse du faisceau incident  $I_0$ , intensité lumineuse du faisceau transmis  $I$  et l'épaisseur de l'échantillon  $d$ .

Pour transformer cette corrélation de manière plus pratique dans le contexte où les spectres d'absorption sont calculés à partir des intensités de la lumière transmise en fonction des fréquences par la relation suivante :

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (3.1)$$

où  $A$  est l'absorbance,  $I$  l'intensité de la lumière transmise et  $I_0$  celle du faisceau incident.

Pour calculer la teneur en eau dans les solides cristallins, on utilise alors la loi de Beer-Lambert qui décrit la relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes :

$$I = I_0 \times 10^{-c\mathcal{E}d} \quad (3.2)$$

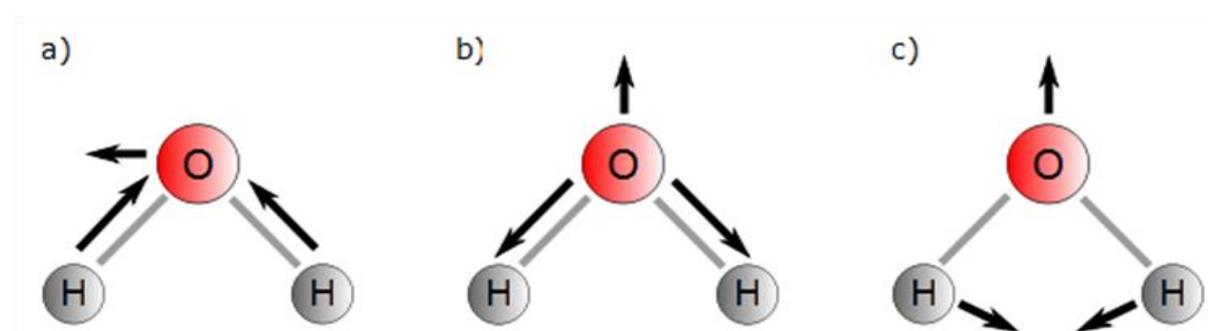
où  $c$  est la concentration des espèces absorbantes (mol/L),  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm) et  $d$  l'épaisseur de l'échantillon (cm).

Pour les calculs quantitatifs, cette relation est alors ré-exprimée de la façon suivante :

$$c = \frac{A_i \times m}{\varepsilon \times \rho \times d} \quad (3.3)$$

où  $c$  est la concentration de l'espèce absorbante exprimée en fraction massique,  $A_i$  est l'absorbance intégrée d'une bande donnée (cm<sup>2</sup>),  $m$  est le poids moléculaire des espèces absorbantes,  $\varepsilon$  est le coefficient d'extinction intégral (L/mol/cm<sup>2</sup>) spécifique à cette bande,  $\rho$  a densité de l'échantillon (g/L) et  $d$  l'épaisseur de l'échantillon (cm).

### III5. LES LIAISONS OH, OD ET LA SPECTROMETRIE INFRAROUGE



**Figure 3.6** : Vibrations des molécules de H<sub>2</sub>O : **a)**  $\nu_3$  la vibration d'élongation antisymétrique (3756 cm<sup>-1</sup>) ; **b)**  $\nu_1$  vibration d'élongation symétrique (3651 cm<sup>-1</sup>); **c)**  $\nu_2$  la vibration de déformation (1595 cm<sup>-1</sup>) (d'après *Beran et al., 2004*).

La molécule d'eau présente plusieurs modes de vibrations dans la gamme de l'infrarouge moyen (**Figure 3.6**). Les fréquences de vibrations d'élongation des OH dans les minéraux nominalemeent anhydres sont observées en général à plus basse fréquence que celles de la molécule d'H<sub>2</sub>O isolée, dans la gamme 3700 et 3100 cm<sup>-1</sup>. La force de la liaison hydrogène entre l'atome d'hydrogène et les oxygènes voisins (O-H...O) influence fortement la fréquence d'élongation de la liaison O-H (*Nakamoto, 1955 ; Novak, 1974 ; Libowitzky, 1999*). De manière générale, plus l'ion O<sup>2-</sup> est lié à l'hydrogène, plus la fréquence d'élongation se produit à haute fréquence. C'est pourquoi la molécule d'eau isolée, sans liaison hydrogène présente des fréquences d'élongation en général à plus haute fréquence.

Nous allons faire intervenir comme déjà précisé précédemment le deutérium. Le décalage des fréquences d'élongation des bandes OH produit lors du remplacement de H par D dépend du rapport de masse des deux isotopes  $m_H = 1,0078$  et  $m_D = 2,0141$  g/mol, pour un oscillateur harmonique elle s'exprime sous la forme:

$$\frac{\nu_{OH}}{\nu_{OD}} = \frac{\sqrt{\frac{(m_H + m_O)}{m_H m_O}}}{\sqrt{\frac{(m_D + m_O)}{m_D m_O}}} \quad (3.4)$$

avec  $m_O$  la masse de l'atome d'oxygène.

On obtient une valeur théorique  $\nu(OH)/\nu(OD)$  de 1,374, cependant dans nos échantillons nous observons plutôt une valeur autour de 1,355.

La liaison O-H est une liaison dipolaire. Cela donne donc une polarisation à cette liaison qui peut donc donner un signal fort lorsque la vibration qu'elle subit change son moment dipolaire et plus faible voire inexistant lorsque ce moment dipolaire est quasi inchangé.

### III.6. COEFFICIENT D'EXTINCTION INTEGRAL

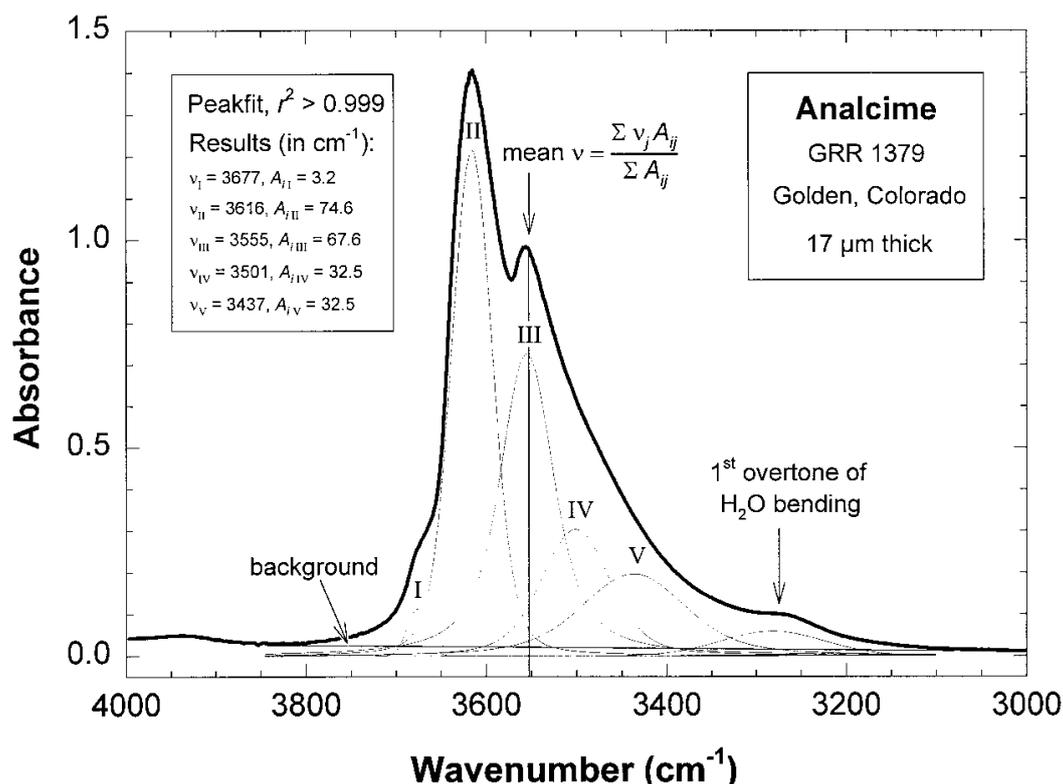
Une attention toute particulière doit être portée sur le coefficient d'extinction intégral  $\varepsilon$  qui est établi à l'aide de calibrations par des méthodes analytiques indépendantes comme la manométrie d'extraction de gaz, SIMS, méthode de Karl-Fischer, l'ERDA (analyse par détection des atomes de recul par faisceau d'ions) entre autres. La première calibration de ce coefficient a été réalisée par *Paterson (1982)*. Elle a été établie en considérant différents matériaux, principalement des verres, contenant des teneurs en eau variables. Son expression en fonction de la fréquence des bandes est la suivante :

$$c = \frac{1}{I} \int K(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{\Delta}{I} \quad (3.5)$$

où  $I$  est défini selon

$$\frac{I}{\gamma} = 180 \times (3740 - \tilde{\nu}) \quad (3.6)$$

Avec  $c$  la concentration molaire,  $K(\nu)$  le coefficient d'absorption,  $\Delta$  le coefficient d'absorption intégral,  $I$  le coefficient d'absorption molaire intégral (en  $\text{cm}^{-2}$  par mole d'H par litre),  $\nu$  le nombre d'onde (en  $\text{cm}^{-1}$ ) et  $\gamma$  un facteur d'orientation compris entre 1 et 1/3 pour le cas d'une orientation aléatoire de la liaison OH considérée au sein d'un cristal.



**Figure 3.7 :** Exemple d'application du calcul de concentration selon la calibration de *Libowitzky et Rossman (1997)* sur un spectre infrarouge d'analcite.

Cette calibration sert encore de référence comparative de teneur en eau entre différents travaux, mais elle est de plus en plus abandonnée. Les études plus récentes montrent clairement que cette calibration sous-estime généralement les teneurs en OH pour comme cela a été montré pour l'olivine (*Bell et al., 2003*, par NRA ; *Aubaud et al., 2009* ; *Withers et al., 2012*). Ces études tendent toutes à démontrer que les concentrations estimées à partir de la calibration *Paterson* sont systématiquement sous-estimées au moins dans le cas des NAMs (Nominally Anhydrous Minerals) et qu'elles peuvent être également légèrement surestimées si l'on prend la calibration de *Bell et al. (2003)* pour l'olivine ou la forsterite. Il n'existe pas de calibration spécifique pour les bandes OH de la wadsleyite ou la ringwoodite. Aussi, dans notre cas, nous utiliserons la calibration de *Libowitzky et Rossman (1997)* qui n'est pas spécifique à un minéral et prend en compte les fréquences de chaque bande d'absorption ainsi que les absorbances intégrales de chacune de ces bandes comme base de calcul (**Figure 3.7**).

Afin de pouvoir appliquer cette méthode de calcul il est impératif de bien caractériser les différentes bandes que l'on peut rencontrer dans nos échantillons, chacune ayant un coefficient d'extinction qui lui est propre. Il est également essentiel pour la justesse du calcul de bien corriger la ligne de base et d'enlever la contribution de l'eau atmosphérique et éventuellement de l'eau libre qui peut être présente dans le polycristal produisant une bande large autour de  $3400 \text{ cm}^{-1}$ . Cette eau libre se rencontre parfois lors des mesures infrarouge sur les solides polycristallins car elle peut se

présenter sous forme d'inclusions fluides ou aux joints de grains. Après ceci fait on peut décomposer les différentes bandes présentes pour mieux individualiser les aires sous chaque bande.

### **III7. LES SPECTRES INFRAROUGES DE LA WADSLEYITE, DE LA RINGWOODITE ET DES PHASES DE COMPOSITIONS PROCHES**

La wadsleyite et la ringwoodite étant considérées comme des réservoirs potentiels d'hydrogène dans la zone de transition du manteau terrestre, la caractérisation de l'eau dans ces minéraux est un sujet qui fait l'objet d'un certain nombre de travaux de spectrométrie infrarouge.

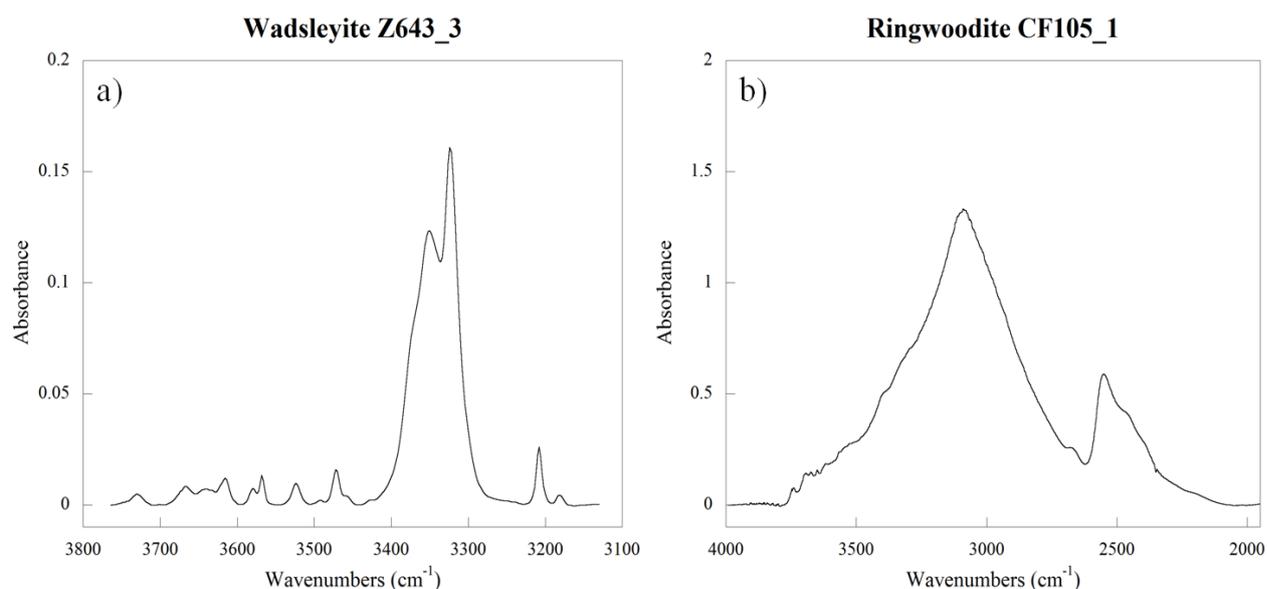
Pour mieux comprendre la capacité de stockage de l'eau et sa localisation dans la structure de la wadsleyite, toute une série d'étude par spectroscopie IRTF (*McMillan et al., 1991 ; Jacobsen et al., 2005 ; Kohn et al., 2002 ; Nishihara et al., 2008*) a permis de caractériser dans les grandes lignes les spectres infrarouge de la wadsleyite. Généralement pour les nombres d'onde correspondant à la zone des liaisons OH, la wadsleyite se caractérise par un chapelet de bandes entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  et  $3370\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité relative de ces bandes est dépendante de plusieurs facteurs comme la présence de fer, la fugacité d'oxygène, la teneur en eau et l'orientation du cristal qui font que l'une va devenir l'épaule de l'autre ou inversement mais principalement ce chapelet est dominé par les bandes à  $3325\text{ cm}^{-1}$  et  $3317\text{ cm}^{-1}$ . Ce doublet est également accompagné de bandes plus faibles et moins régulières dans leurs occurrences : dans le **tableau 3.1** figurent les différentes bandes observées dans la wadsleyite et le spectre infrarouge de la région OH de la wadsleyite étant illustré en **Figure 3.8a**.

Pour le cas de la ringwoodite, le nombre de données est généralement plus faible du fait que la synthèse de ce minéral exige une gamme plus élevée en pression et a tendance à se retrouver en présence d'une phase secondaire appelée phase-B. Les spectres de la ringwoodite sont en général moins complexes que ceux de la wadsleyite et caractérisés par la très large bande à  $3100\text{ cm}^{-1}$  (*Kohlstedt et al., 1996 ; Bolfan-Casanova et al., 2000 ; Kudoh et al., 2000*) ainsi qu'un triplet de bandes à  $2500\text{ cm}^{-1}$  et une bande plus modeste à  $3620\text{ cm}^{-1}$  (ou une convolution de bandes encore difficile à décomposer)(**Figure 3.8b**). La largeur de la bande principale pourrait être une conséquence du degré de désordre généré par la diversité des configurations au sein de la maille de ringwoodite entre une position spinelle des groupements  $\text{SiO}_4$  attendus dans la ringwoodite et certains groupements qui tendent vers une configuration type wadsleyite  $\text{Si}_2\text{O}_6$  laissant ainsi un oxygène libre de toute liaison silicium (*Smyth et al., 2003*). La compréhension de cette très large bande est encore incertaine, même si *Panero et al. (2013)* mettent en évidence une bande à  $3273\text{ cm}^{-1}$  grâce à des mesures infrarouge en pression. Cela fait un champ spectral très large qui couvre de  $2400$  à  $3700\text{ cm}^{-1}$

<sup>1</sup>. Il est donc particulièrement difficile pour ce minéral de trouver une ligne de base fiable principalement pour le cas de la très large bande dont les pieds peuvent être distants de 1000 cm<sup>-1</sup>.

<i>McMillan et al. 1991</i>	<i>Young et al. 1993</i>	<i>Cynn et Hofmeister 1994</i>	<i>Bolfan-Casanova et al. 2000</i>	<i>Kohn et al. 2002</i>	<i>Jacobsen et al. 2005</i>	<i>Nishihara et al. 2006</i>	<i>Cette étude</i>
	3709			3706			3729
			3685				3667
			3657	3657			3639
	3615	3618	3612	3611	3619-3614	3616	3619-3612
3583	3580	3582	3580	3585	3581-3579	3581	3579
		3550					3568
	3514			3534			3523
				3494	3498-3492		3489
	3460	3460		3472	3471	3475	3472
		3441					3457
		3398		3411	3417		3406*
3360				3359	3360-3351		3369
			3350				3349
<b>3323</b>	<b>3329</b>	<b>3329</b>	<b>3326</b>	<b>3343-3331</b>	<b>3326-3324</b>	<b>3334</b>	<b>3324</b>
					<b>3317</b>		<b>3317</b>
		3280	3270	3268	3264	3271	
					3206		3208
							3182
				3110			
			3040	3000	3000		
			2500				

**Tableau 3.1** : Nombres d'onde des bandes infrarouges observées dans différentes études par spectroscopie IRTF sur la wadsleyite avec en gras les fréquences de la bande principale. (\* La bande à 3406 cm<sup>-1</sup> correspondant aux occurrences de phase-B).



**Figure 3.8** : Spectres infrarouges de la région O-H de la wadsleyite (a) et de la ringwoodite (b)

La spectrométrie infrarouge permet également d'identifier ou d'écarter la présence de phases dans nos échantillons. Afin de s'assurer de la pureté de nos synthèses, nous avons systématiquement recherché la présence de bandes liées à des DHMS (Dense Hydrated Magnesium Silicates). Ces phases souvent appelées par des lettres d'alphabet ou des caractéristiques de maille sont nombreuses avec des compositions stœchiométriques variables pour la plupart. Dans ce but, il a fallu générer une base de données spectrale regroupant les données de spectroscopie infrarouge sur ces phases (**Tableau 3.2**).

### III.8. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Dans un premier temps, afin de déterminer la qualité des échantillons et rechercher les zones d'intérêt sur chacun d'entre eux, plusieurs spectres infrarouges d'exploration ont été pris, cela en prenant soin de noter et photographier les points de mesure, ainsi que l'orientation générale de la section visible de notre échantillon. Ainsi on détermine l'étape initiale qui est essentielle afin de choisir les points de mesure qui serviront par la suite. Une fois l'échantillon sélectionné, après chaque étape de l'échange, une précaution toute particulière est prise afin de retrouver des conditions similaires de mesure : toujours sur la même face, selon la même orientation. Ceci permet de limiter l'impact d'une possible polarisation partielle du faisceau par le spectromètre. L'ouverture de l'objectif sur la zone de mesure a été choisie pour avoir une zone de mesure de 50 par 50 μm dans la plus part des cas, avec une mesure du blanc avec 128 scans et des mesures sur échantillon avec 256 par point et une résolution spectrale de 2 cm<sup>-1</sup>.

Chapitre 3 : Méthodes expérimentales

<i>Ph. 3,65Å</i>	<i>Phase 10Å</i>	<i>Phase A</i>	<i>Phase B</i>	<i>SupB</i>	<i>Phase D</i>	<i>Phase E</i>
	<b>3675</b>					
	3668	3665				
	3650					
	3629					3638
	3591					
3575		<b>3513</b>	3555			
3480						
3460						
<b>3418</b>			<b>3411</b>	<b>3407</b>	3426	3411
		<b>3400</b>				
				3373		
			<b>3350</b>	<b>3347</b>		
<b>3321</b>						
3236	<b>3263</b>					
<b>3216</b>						
3188					3160	
					2850	2988
					2461	2455
1269						
1240					<b>1217</b>	
1173						
1144						
1023		1040	1015	1035	1044	1037
				991		
		977		966		
				950		955
884		895	915	888		
		865	<b>875</b>	857		
830				<b>829</b>	836	
		800	805			801
				785	788	
762				750		
				721	<b>718</b>	
685		680	698	<b>695</b>		
			660	669	656	663
			647	648		
				622		
		605		610		
				580		
				571		
				561		
552				554		
		535	548	547		
519		510	498	<b>499</b>		
		465	470			
				<b>444</b>		
		417	415			
				347		
				279		

**Tableau 3.2 :** Base de données des bandes infrarouges pour les phases DHMS appartenant au système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Ces données regroupent les travaux sur la phase 3.65Å ( $Mg_{1.4}Si_{1.3}[ ]_{1.3}(OH)_8$ )(Wunder et al., 2011, 2012), la phase 10Å ( $Mg_3Si_4O_{14}H_6$ )(Parry et al., 2007), la phase A ( $Mg_7Si_2O_8(OH)_6$ )(Akaogi et Akimoto, 1986 ; Kagi et al., 2000a), la phase B ( $Mg_{12}Si_4O_{19}(OH)_2$ )(Akaogi et Akimoto, 1986 ; Kohlstedt et al., 1996 ; Hofmeister et al., 1999), la phase superhydrous B (=supB) ( $Mg_{10}Si_3O_{14}(OH)_4$ )(Cynn et al., 1996 ; Koch-Müller et al., 2005), la phase D ( $Mg_{1.14}Si_{1.73}H_{2.81}O_6$ )(Shieh et al., 2009) et la phase E ( $Mg_{2.3}Si_{1.25}H_{2.4}O_6$ )(Mernagh et Liu, 1998 ; Shieh et al., 2009). Les valeurs en gras et italiques signalent les bandes principales. Il en sera de même dans les tableaux suivants.

### III.9. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE IN SITU A FROID (-194°C)

Si l'on réalise des mesures infrarouge à très basse température (vers -194°C) en général les bandes s'affinent suffisamment pour permettre la décomposition de bandes même fortement convoluées. C'est souvent une aide précieuse pour identifier toutes les bandes qui composent le spectre.

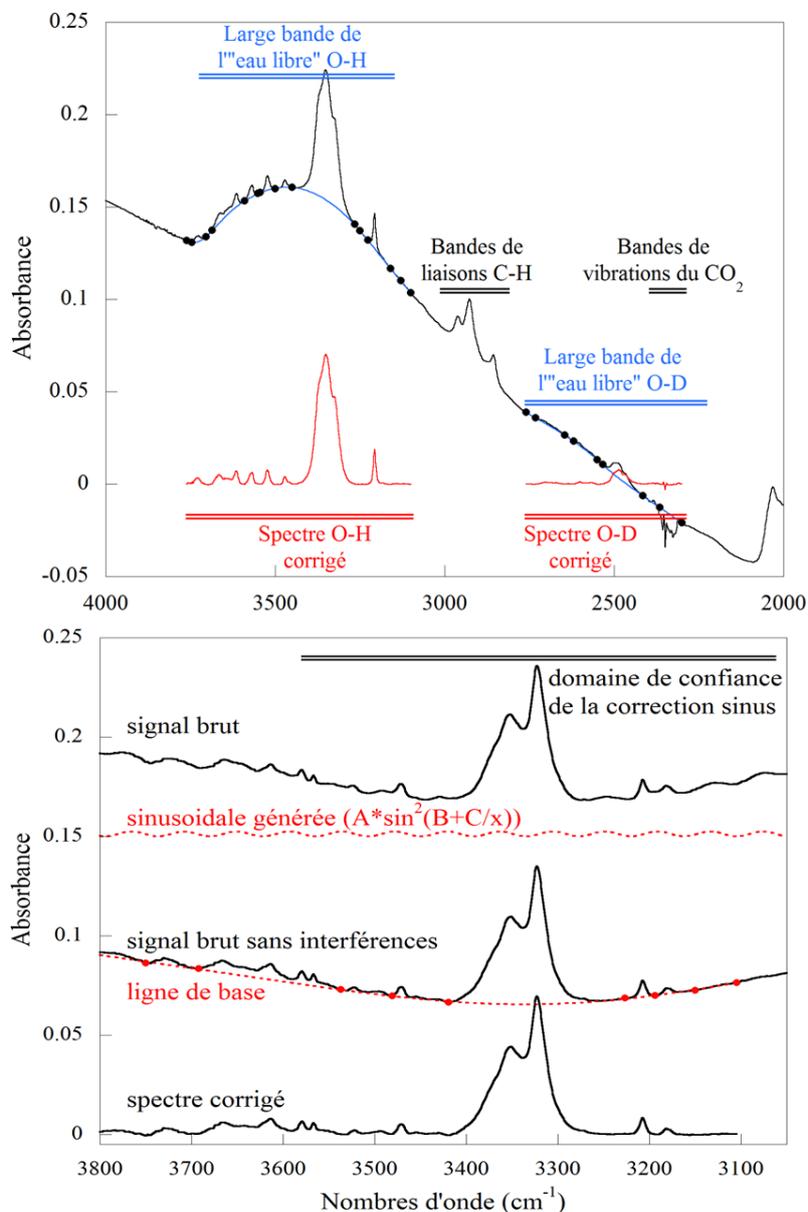
Pour ces mesures nous avons utilisé une cellule Linkam FTIR 600 qui nous a permis d'atteindre des températures de -194°C. Afin de pouvoir réaliser des mesures infrarouges in-situ, il est nécessaire de rendre un chemin optique le moins absorbant possible aux infrarouges. Notre cellule est munie de deux fenêtres en ZnSe. Grâce à un jeu de molettes sur les cotés il est possible de déplacer le plateau sur lequel on dépose l'échantillon pour pouvoir successivement prendre des mesures sans échantillon (blanc) et des mesures sur l'échantillon à chaque température sans avoir à ouvrir le module.

La principale difficulté de cette manipulation est d'éviter la formation de glace sur le chemin optique du faisceau infrarouge. Cela implique que l'intérieur de l'habitacle soit alimenté par de l'air sec et purifié, mais également que la partie externe des fenêtres soit balayée par un flux de gaz ou d'air sec (en général la production d'azote du réfrigérant) évitant ainsi la condensation de la vapeur d'eau de l'air ambiant.

## IV. TRAITEMENT DES SPECTRES INFRAROUGES

Les spectres obtenus sont exportés en fichiers de format texte par *Spotlight* ou par *Opus* selon le spectromètre utilisé. Le fichier texte est alors importé par *KaleidaGraph*. Le spectre lu est alors ce qu'on appelle le spectre brut entre 4000 et 600 cm<sup>-1</sup>. Il souffre fréquemment, comme l'illustre la **Figure 3.9**, d'une déviation de la ligne de base, et de la présence de signal non

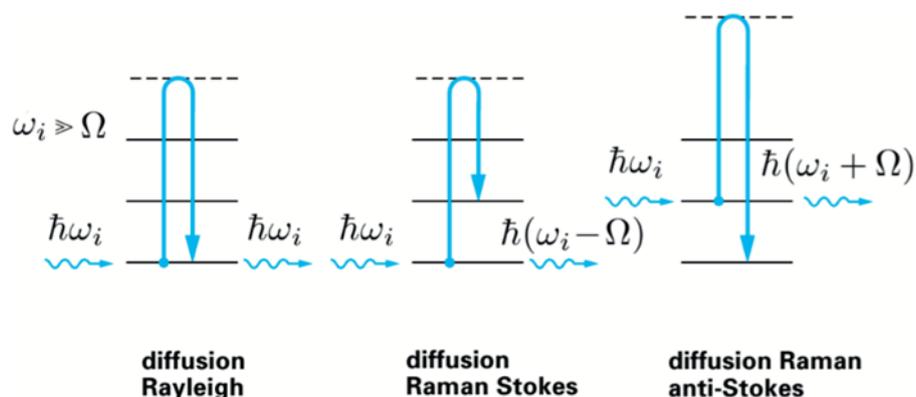
représentatif (bandes C-H autour de  $2900\text{ cm}^{-1}$ , et bande large de liaisons O-H libres entre  $3600$  et  $3400\text{ cm}^{-1}$ , bandes de vibrations du  $\text{CO}_2$  ambiant à  $2350\text{ cm}^{-1}$  gênantes pour l'analyse des spectres), ceci sans compter les occurrences où le spectre peut montrer des interférences pseudo-sinusoidales liées a des phénomènes de doubles réflexions.



**Figure 3.9 :** Illustration de la correction apportée à un spectre brut (en noir). Sur la correction du spectre brute en haut, les points noirs correspondent aux points de référence par lesquels on modélise les polynômes de degré 2 ou 3 de façon à ce qu'ils épousent le mieux possible chaque minimum local du spectre. La ligne de base produite est alors représentée en bleu. En rouge figurent les spectres obtenus pour OH et pour OD après correction. Sur la correction du spectre du bas légèrement interféré, la soustraction d'une sinusoïde ne fonctionne que sur une partie de la zone du spectre à corriger. La formule de la sinusoïde est telle que A est donné par l'amplitude maximale à corriger, C est un facteur qui permet d'ajuster la fréquence (périodicité de la sinusoïde) et B est l'ajustement final du décalage de phase. Cette correction par sinusoïde doit toujours être effectuée avant celle de la ligne de base afin d'améliorer la qualité de la correction.

Afin d'effectuer les corrections nécessaires, de façon à pouvoir refaire toutes les étapes de correction, chaque fichier brut à été travaillé de façon méthodique. Une première sélection de points de référence pour la production d'une correction de ligne de base est faite de façon à ce qu'une courbe de polynôme de degré 2 ou 3 au maximum épouse au mieux les minima du spectre. Si cela est nécessaire, le spectre est alors corrigé en deux parties par deux courbes de polynôme 2 ou 3. Pour le cas des bandes C-H, une correction simple de polynôme 3 suffit à enlever cette contribution parasite. Une étude sur la correction des lignes de base dans le but de quantifier les espèces volatiles tend par ailleurs à démontrer que la correction de ligne de base pour les spectres infrarouges induit moins d'erreurs lorsqu'elle est faite par des polynômes de degré 3 (Iacovino et al., 2013). Pour le cas des bandes à  $2350\text{ cm}^{-1}$ , cela s'est avéré plus complexe. En effet les bandes O-D étant généralement de faibles intensités, il n'a pas toujours été possible d'isoler les bandes O-D dans cette région du spectre. Lorsque les interférences sont présentes sur les spectres, il faut alors générer une pseudo-sinusoïde équivalente à celle produite par la double réflexion et la soustraire au spectre éventuellement en utilisant plusieurs sinusoïdes pour l'ensemble du spectre (Figure 3.9).

## V. SPECTROSCOPIE RAMAN



**Figure 3.10 :** Interaction entre un phonon et la matière caractérisée par des niveaux d'énergie vibrationnelle.

La spectroscopie Raman est une technique de mesure très complémentaire de la spectroscopie infrarouge. Son principe repose sur l'interaction entre un faisceau lumineux monochromatique et le milieu étudié. Environ 1/10000 des phonons du faisceau lumineux interagissent élastiquement (sans changement d'énergie, cas appelé diffusion Rayleigh) et 1/100000000 ont une interaction avec une légère perte en énergie et changent de longueur d'onde par transition vibrationnelle. C'est ce dernier phénomène qui est à l'origine de la diffusion Raman.

Cependant au vu de l'intensité du signal, il est nécessaire de faire appel à des sources lumineuses très intenses (lasers). La lumière ainsi collectée donne un spectre Raman qui lui-même est une source d'informations tant par les fréquences observées que les largeurs à demi hauteur. Un spectre Raman se compose de deux parties opposées et symétriques par rapport à la diffusion Rayleigh : la diffusion Raman Stokes et la diffusion Raman anti-Stokes. Cependant la diffusion anti-Stokes étant moins intense, on utilise en général la diffusion Raman Stokes qui se propage du côté des nombres d'onde négatifs.

<i>McMillan et Akaogi 1987</i>	<i>Chopelas 1991</i>	<i>Liu et al, 1994</i>	<i>Liu et al. 1998c</i>	<i>Kleppe et al. 2001a</i>	<i>Yang et al. 2011</i>	<i>Cette étude</i>
3580-3585			3584	3586		
3358			<b>3355</b>	3373		
<b>3322</b>				<b>3329</b>		
	1020			1028		
	963			978		962
<b>918</b>	<b>919</b>	<b>918</b>	<b>914</b>	<b>916</b>	<b>917</b>	<b>915</b>
	885			885	882	881
842	845	842	847			853*
						822*
778	778	779	771	779	777	774
<b>723</b>	<b>723</b>	<b>723</b>	<b>716</b>	<b>722</b>	<b>721</b>	<b>718</b>
620	620	620	616	618	618	614
584	585	583	583	586		580
<b>551</b>	<b>553</b>	<b>551</b>	<b>546</b>	<b>549</b>	<b>549</b>	<b>549</b>
	491		484	487		484
443	443	445	432	441		439
	426	427		422	421	421
			390	406		394
	341	343		363		
		300		313		
	262	268	262	266		
	231	233	225	229		225

**Tableau 3.3 :** Raies observées dans différentes études par spectroscopie Raman sur la wadsleyite à l'ambient avec en gras les raies principales et l'astérisque marque des raies apparentées à la phase B.

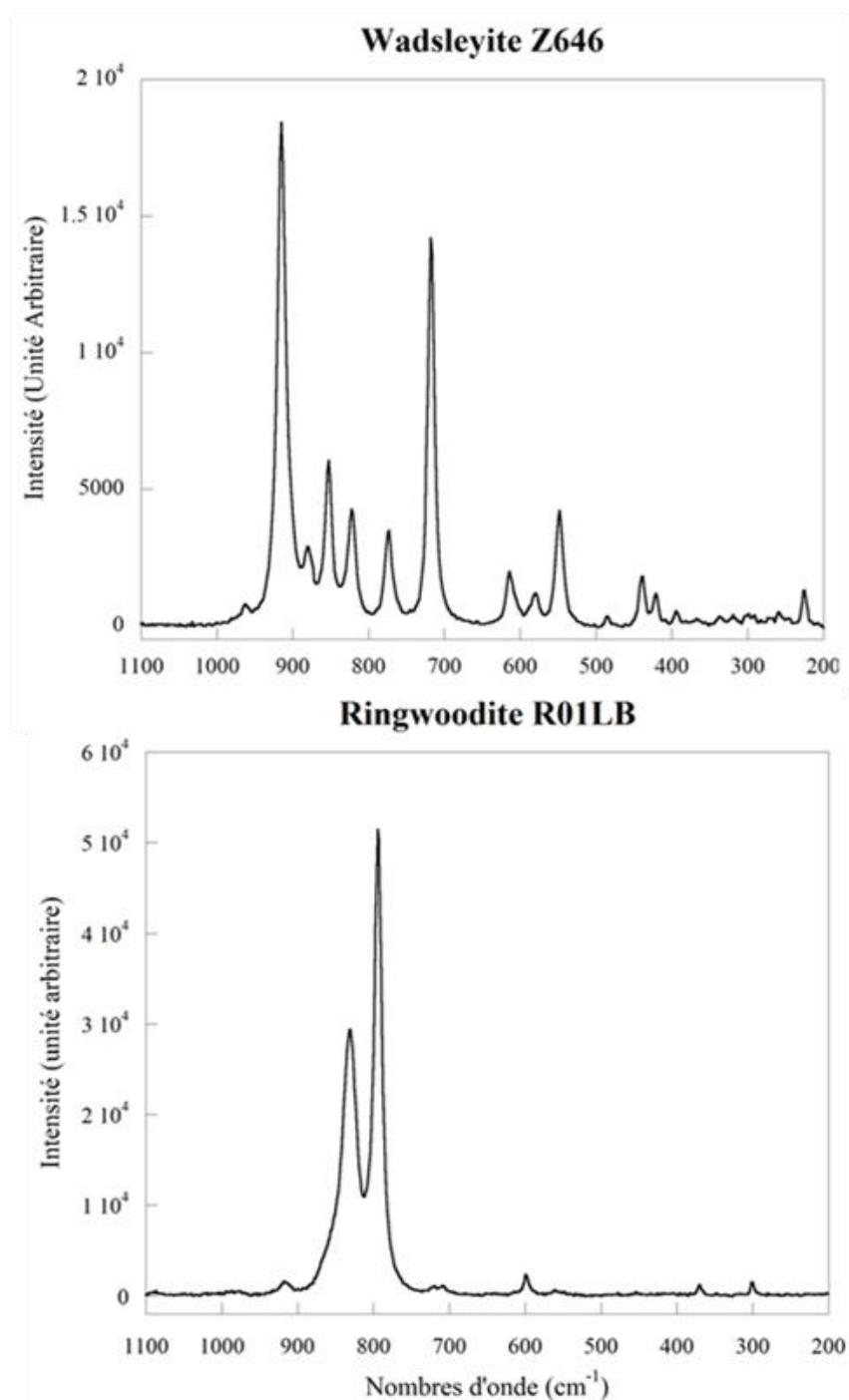
L'intensité d'une raie Raman renseigne sur la concentration, sa position donne les espèces présentes et leur géométrie dans le solide. Un décalage dans la position est alors lié à un état de contraintes, de température et la largeur à demi-hauteur dépend du désordre structural.

L'utilisation du micro-Raman dans notre cas est essentiellement qualitative afin de confirmer la pureté des synthèses ou dans le cas contraire la nature des phases secondaires présentes dans les échantillons. Le poli réalisé pour la spectroscopie infrarouge est également adéquat pour la spectroscopie Raman. Pour les mêmes raisons qu'à l'infrarouge, il a donc été nécessaire de constituer une base de données des spectres Raman des phases du système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O que l'on pourrait rencontrer lors de nos synthèses.

Les raies Raman de la wadsleyite et de la ringwoodite sont détaillées respectivement dans les **Tableaux 3.3** et **3.4**. La **Figure 3.11** illustre les raies obtenues pour un échantillon de wadsleyite et pour un échantillon de ringwoodite.

<i>McMillan et Akaogi 1987</i>	<i>Chopelas et al. 1994</i>	<i>Liu et al. 2002a</i>	<i>Kleppe et al. 2002</i>	<i>Cette étude</i>
		3697		
		<b>3651</b>		
		1092		
		866		
<b>836</b>	<b>835</b>	<b>835</b>	<b>835</b>	<b>831</b>
<b>794</b>	<b>796</b>	<b>795</b>	<b>796</b>	<b>794</b>
		713		
600	600	595	600	599
		578		
		446		
370	372	372	374	370
302	302	301	303	301

**Tableau 3.4** : Raies observées dans différentes études par spectroscopie Raman sur la ringwoodite à l'ambient. En gras et italiques apparaissent les raies principales.



**Figure 3.11 :** Spectres Raman d'un échantillon de wadsleyite+phaseB et d'un échantillon de ringwoodite.

**Tableau 3.5 :** Base de données des raies Raman pour les phases DHMS appartenant au système MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. Ces données regroupent les travaux sur la phase 3.65Å (*Wunder et al., 2011, 2012*), la phase 10Å (*Fumagalli et al., 2001 ; Comodi et al., 2006*), la phase A (*Liu et al., 1997a ; Hofmeister et al., 1999*), la phase B (*Cynn et al., 1996 ; Liu et al., 1998a ; Ohtani et al., 2001*), la phase superhydrous B (=supB) (*Frost et Fei, 1998 ; Hofmeister et al., 1999 ; Ohtani et al., 2001 ; Liu et al., 2002b ; Koch-Müller et al., 2005*), la phase D (*Frost et Fei 1998 ; Liu et al. 1998b*) et la phase E (*Liu et al. 1997b ; Frost et Fei, 1998 ; Mernagh et Liu, 1998 ; Shieh et al., 2000 ; Kleppe et al., 2001b*) (compositions en **Tableau 3.2**). En gras et italiques figurent les raies principales.

<i>Ph. 3,65Å</i>	<i>Phase10Å</i>	<i>Phase A</i>	<i>Phase B</i>	<i>SupB</i>	<i>Phase D</i>	<i>Phase E</i>
	3672					<b>3631</b>
	<b>3622</b>	3615				3616
	<b>3597</b>	3580				
		3535				
		<b>3518</b>				
			<b>3413</b>	<b>3415</b>		3429
		<b>3400</b>				
			<b>3355</b>	<b>3358</b>		3331
	3263	3300				
					<b>2847</b>	2492
	<b>1593</b>					1595
					<b>1269</b>	<b>1428</b>
	1058		1091	1096	1085	1039
	992		1008			
		965	946			<b>950</b>
		929	921			
	909		906			906
		894	<b>880</b>	886		
		<b>860</b>				864
		<b>841</b>	845	847		<b>846</b>
		<b>826</b>	<b>824</b>	<b>834</b>		<b>826</b>
		799			813	814
	786				<b>777</b>	792
				755		
		733			720	717
<b>681</b>	<b>679</b>	680	<b>681</b>	<b>685</b>		<b>690</b>
		605		605	<b>601</b>	602
		587	589	589		584
		567		577		
			561			
552		550		555		
			535	535		541
519	510		<b>495</b>	<b>500</b>		
	468	468	474	480		<b>466</b>
				455	<b>455</b>	444
	432	433	430	<b>435</b>		432
402		420	403	405		420
		378			375	393
340	<b>359</b>	365	359	366		
			<b>338</b>	<b>340</b>	334	
		328		328		322
		310	309	309		
292	291			288		290
<b>269</b>		264	274	<b>278</b>		
				231		244
		223	223	222		221
200	190	197	193			

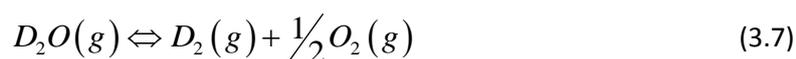
## VI. DISPOSITIF ET CONTROLE DE L'ÉCHANGE HYDROGENE-DEUTERIUM

### VI1. FOUR TUBULAIRE A ATMOSPHERE CONTROLEE

Afin de procéder à l'échange entre l'hydrogène présent dans nos échantillons et le deutérium, on utilise un four tubulaire à atmosphère contrôlée (**Figure 3.12**). La température du four est contrôlée par un thermocouple connecté à un régulateur *EUROTHERM* série 900. Une courbe représentant le profil de température en fonction du temps est présenté dans la **Figure 3.13**. Pour les études de diffusion, il est essentiel d'atteindre le plus vite possible la température ciblée sans la dépasser. C'est pour cela qu'un grand soin est pris au contrôle de la phase finale de chauffe à la fin de la rampe.

### VI2. CONTROLE DU GAZ DURANT L'ÉCHANGE H-D

Nos échantillons ont été recuits à des conditions réductrices par une atmosphère générée par le passage d'un mélange gazeux Ar(90%)/D<sub>2</sub>(10%) fournissant le deutérium qui remplace l'hydrogène présent dans l'échantillon. Ce gaz transite par deux bulleurs : un en entrée composé de D<sub>2</sub>O et un en sortie composé de H<sub>2</sub>O. La pression partielle d'O<sub>2</sub> va dépendre de l'équilibre de la réaction du craquage de l'eau lourde (équation 3.7) qui est elle-même fonction de la température.



La constante  $K$  de cette réaction est liée à l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G_0$  dont les valeurs qui sont fonction de la température peuvent être retrouvées grâce aux tables de  $\Delta G_0$  dans *Chase et al.* (1985). Le deutérium du mélange gazeux Ar/D<sub>2</sub> est enrichi à 99,8%. Or,  $p_{D_2O}$  équivaut à la pression de vapeur saturante de l'eau lourde qui est de 0,025 atm à 20°C (*Jakil et Van Hook, 1981*) ce qui donne par calcul une  $p_{D_2}$  de 0,108 atm. Comme la proportion  $p_{D_2O}/p_{D_2}$  est connue, alors  $p_{O_2}$  s'exprime par la relation 3.8 dont les résultats pour les températures d'intérêt sont donnés dans le

**Tableau 3.6 :**

$$\sqrt{p_{O_2}} = \frac{p_{D_2O}}{p_{D_2}} \times K(T) \quad (3.8)$$

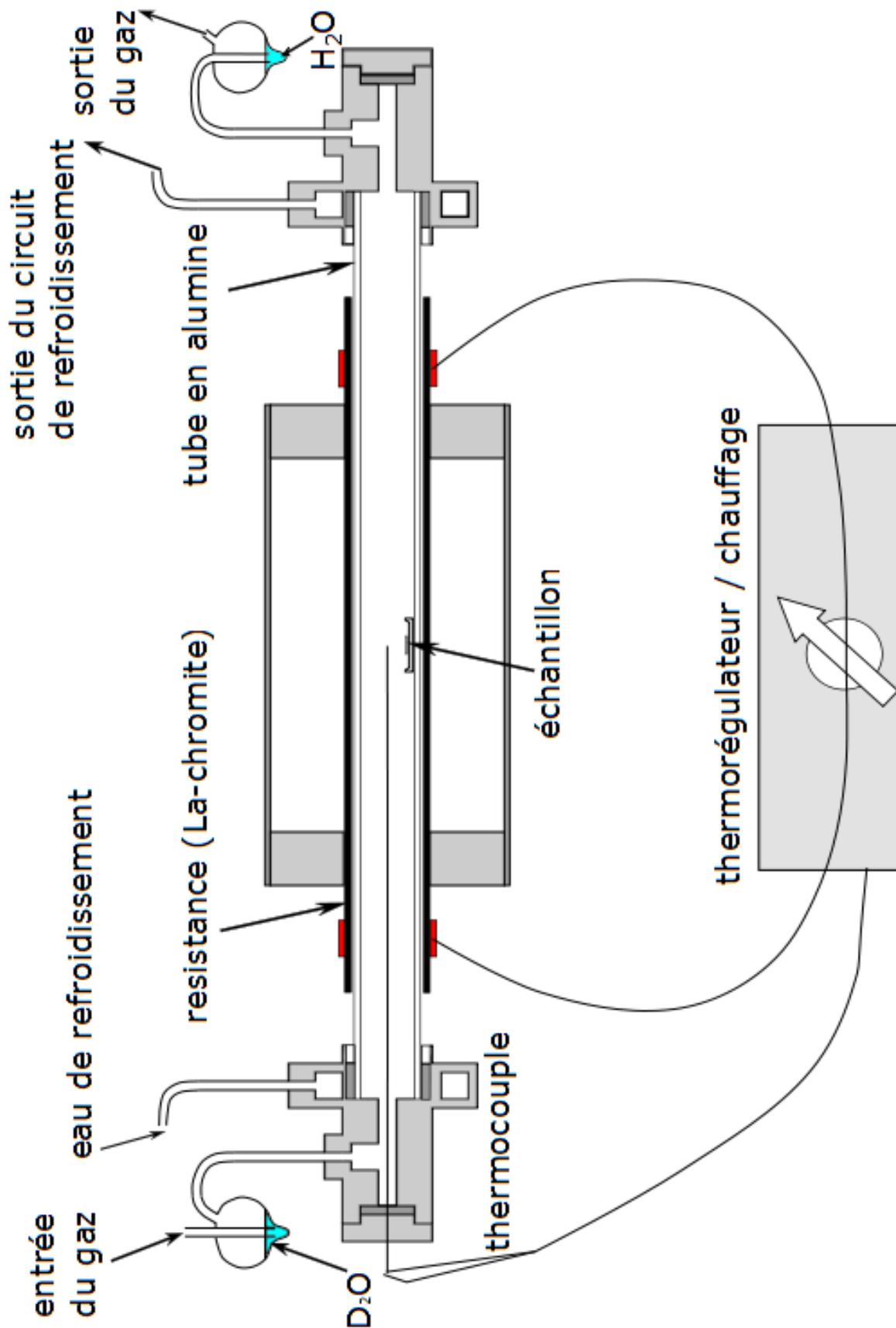
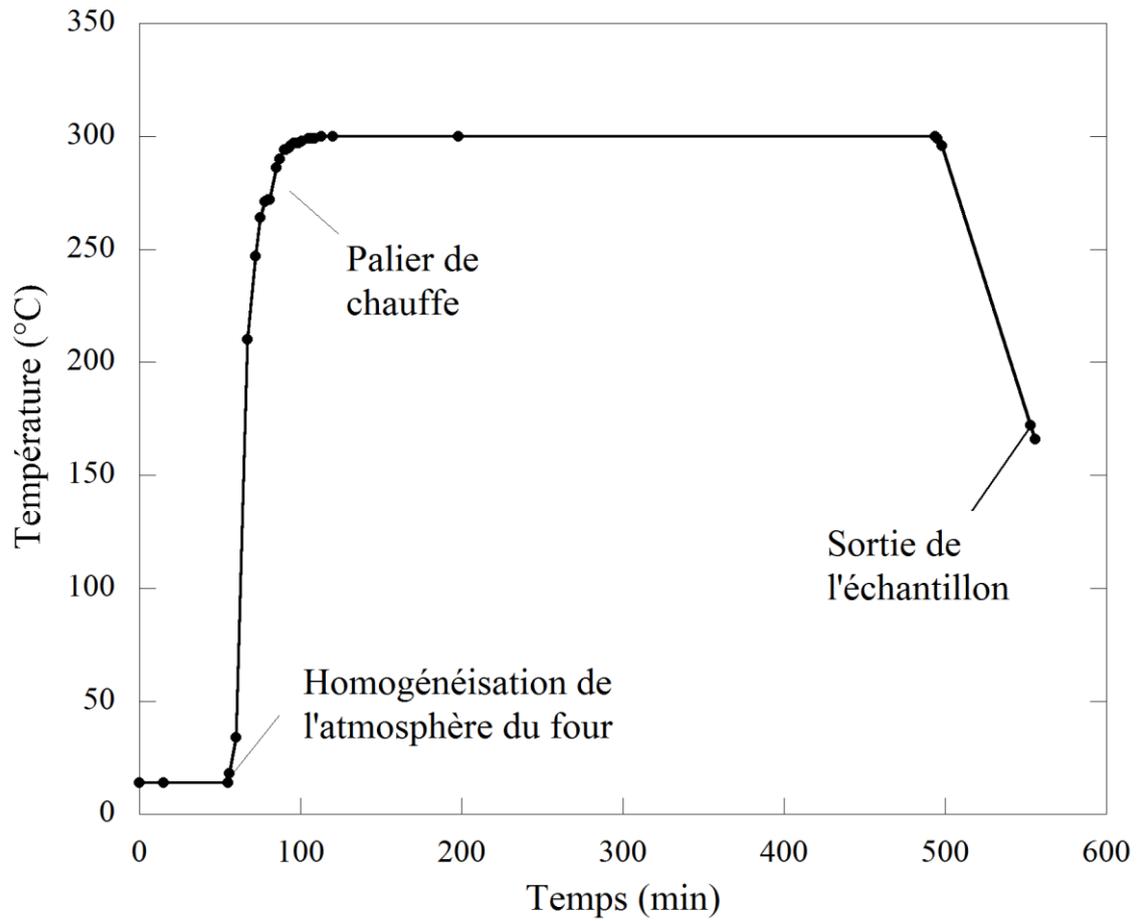


Figure 3.12 : Schéma du dispositif d'échange hydrogène-deutérium dans le four tubulaire à atmosphère contrôlée.



**Figure 3.13** : Profil de températures en fonction du temps lors d'une étape de recuit.

$T (K)$	500	600	700	800
$pO_2 (atm)$	$7.10^{-25}$	$2.10^{-20}$	$2.10^{-17}$	$5.10^{-15}$

**Tableau 3.6** : Conditions de  $pO_2$  pour l'échange hydrogène-deutérium.

Même si la  $pO_2$  n'a pas été directement mesurée dans la cadre de cette étude, plusieurs travaux précédents (*Hercule, 1996*; *Hercule et Ingrin, 1999*) ont utilisé cette méthode avec succès avec des valeurs de la  $pO_2$  ont mesurées in situ grâce à une jauge électrochimique à zircon de référence interne Pd/PdO.

## VII. CARACTERISATION MICROSCOPIQUE DES ECHANTILLONS

### VII.1. OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

La microscopie à balayage se différencie des autres microscopies par le fait que l'observation n'est pas une observation optique directe comme au microscope pétrographique ou en microscopie à transmission. Le principe repose sur le fait que l'on envoie un faisceau d'électron sur la surface de l'échantillon. L'image produite est une reconstruction du signal qui balaye cette surface. L'image obtenue dépend de la nature du détecteur choisi. En effet lors du bombardement électronique, différents types d'interactions donnent des informations spécifiques. Ainsi l'électron incident (ou primaire) peut être réfléchi, déloger un électron faiblement lié à un atome superficiel (on parle alors d'électron secondaire) ou pénétrer l'échantillon avant de ressortir par interaction quasi élastique avec les noyaux des atomes superficiels (électron rétrodiffusé). Dans certains cas, un électron de la couche profonde d'un atome peut être éjecté par l'électron primaire, l'atome entre alors dans un état excité et sa désexcitation va alors produire selon le cas : soit l'émission d'un photon X, soit l'émission d'un électron Auger. Ces désexcitations permettent d'obtenir des informations sur la nature de l'atome excité car l'énergie émise est alors spécifique de chaque atome. Selon le détecteur d'électron, il est possible de faire de l'imagerie de surface (SE), de l'analyse élémentaire (EDS), ou même dans certains cas de l'analyse structurale pour l'orientation des grains (EBSD).

Dans notre cas, seules des observations de surface fine et quelques analyses élémentaires ont été menées. Ceci a été fait sur un MEB Hitachi S4700 avec un canon à émission de champ (FEG) équipé d'une microanalyse (EDS) appartenant au Centre Commun de Microscopie de Lille 1 (**Figure 3.14**).

La préparation des échantillons consiste principalement à un polissage car celui effectué pour l'observation à la spectroscopie infrarouge est insuffisant. Le relief que l'on veut observer doit correspondre le plus possible à celui produit par les joints de grains. Il faut donc partir d'un poli miroir réalisé au tripode et faire une attaque chimique qui pour éroder préférentiellement les joints de grains. Pour cela, la finition du polissage se fait par polissage mécano-chimique avec une suspension de silice colloïdale (0,5  $\mu\text{m}$ ). Ensuite l'échantillon est fixé sur un plot MEB par un scotch carbone de façon à laisser la face polie exposée et on procède à la métallisation grâce à un dépôt homogène et léger de graphite sur la surface. Cette fine couche conductrice et homogène de graphite va ainsi permettre aux électrons de parcourir sa surface.



**Figure 3.14 :** Photographie du MEB Hitachi S4700 à gauche et du MET Philips CM30 du Centre Commun de Microscopie de Lille 1 à droite.

## VII.2. OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

La microscopie électronique en transmission est fondée sur les interactions entre des électrons rapides et la matière. Dans un microscope électronique, les électrons, qui sont des particules chargées, sont accélérés par application de tensions de quelques centaines de keV pour atteindre des vitesses proches de celle de la lumière dans le vide. Les longueurs d'onde correspondantes sont tout à fait adaptées à l'étude de l'organisation de la matière à l'échelle atomique dans les solides (**Tableau 3.7**).

$E_0$ (kV)	100	120	200	300	400
$\lambda$ (Å)	0,037	0,0334	0,025	0,0196	0,0164

**Tableau 3.7 :** Relation entre tension d'alimentation et longueur d'onde

Le microscope électronique à transmission utilise un principe établi en 1931 consistant à soumettre un échantillon très mince (quelques dizaines de nm d'épaisseur au maximum afin d'être transparent aux électrons rapides) à un faisceau d'électrons généré par un canon (une pointe de  $\text{LaB}_6$  en ce qui nous concerne), puis accélérés (*Ruska et Knoll, 1931*). Un système de lentilles magnétiques, de position fixe permet d'obtenir une image agrandie d'un échantillon (l'objet). Les appareils utilisés

dans cette étude sont un Philips CM30 (tension d'accélération des électrons : 300 keV) et un FEI Tecnai G2-20 Twin de (tension d'accélération : 200 keV), appartenant au Centre Commun de Microscopie de Lille 1 (**Figure 3.14**).

La préparation des échantillons s'est faite principalement sur un échantillon initial sélectionné pour caractériser l'état des cristaux et joints de grains avant expérience d'échange H-D, et un autre après un échange H-D. Cela afin de contrôler l'absence d'impact du recuit sur la structure de l'échantillon pouvoir écarter la présence d'inclusions fluides dans les grains de wadsleyite avant et après recuits. La préparation consiste alors à amincir cet échantillon à partir d'une surface la plus plane possible. Pour cela après le polissage pour le passage à la spectrométrie infrarouge, le polissage est affiné à 1  $\mu\text{m}$  après avoir atteint une épaisseur de l'ordre de 30  $\mu\text{m}$ . On colle ensuite une grille de molybdène 100 mesh avec de l'*Araldite*<sup>®</sup>, puis on le décolle de la lame de verre à l'acétone, l'ensemble est ensuite soumis à un amincissement ionique jusqu'à perçage de la lame et obtention d'une zone observable fine sur laquelle des franges de Fresnel peuvent être observées. La grille de molybdène permet d'obtenir ainsi plusieurs zones d'observation dans l'échantillon sans menacer son intégrité (risque de désagrégation en morceaux).

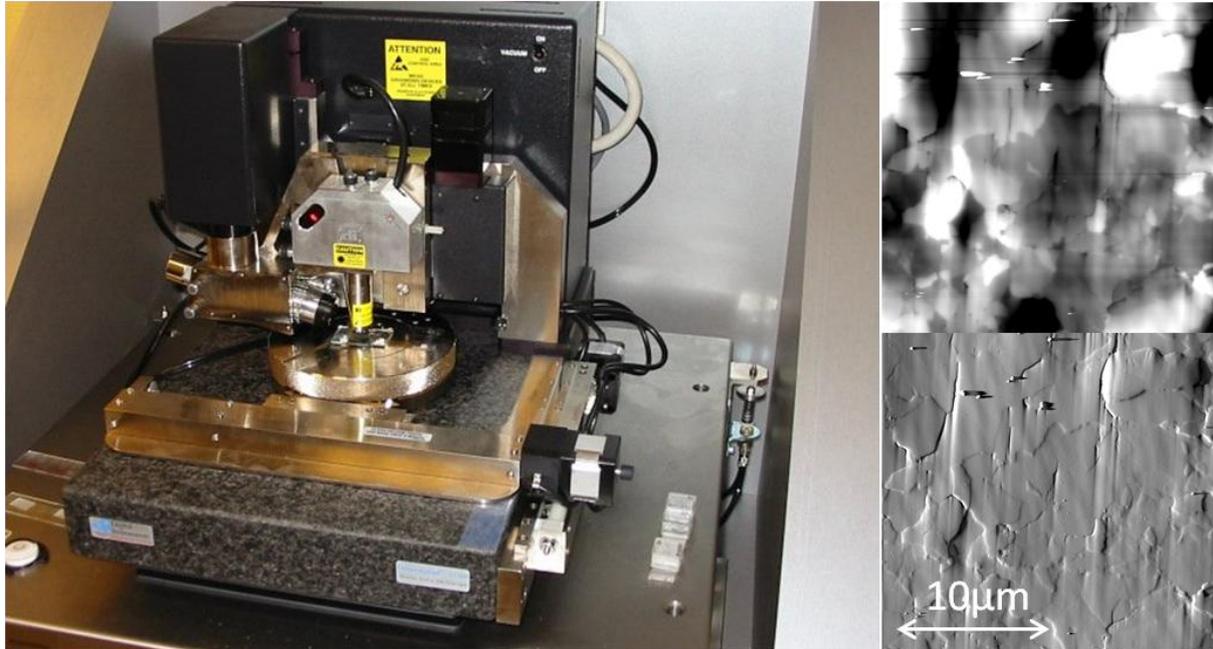
### VIII.3. MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE (AFM)

Inventé en 1985 par *Binnig, Quate et Gerber (1986)*, cette microscopie repose sur l'effet de la force de répulsion atomique de manière ponctuelle lors d'un balayage sur la surface d'un échantillon. Une pointe en Si, avec une extrémité d'un rayon inférieur à 10 nm, est fixée sur un bras à levier qui vibre à sa fréquence propre de résonance (ici 190 kHz) avec une amplitude constante (ici 48  $\text{nm}^{-1}$ ). On est dans une mesure dite en mode « tapping ». Lorsque la surface interagit avec la pointe, l'amplitude décroît car la fréquence de résonance est changée. La position du levier est mesurée par un STM qui donne finalement la variation de la surface de l'échantillon par rétroaction sur l'amplitude du levier.

Après réalisation d'un polissage fin, l'échantillon est placé directement sur la table anti-vibrations. Ensuite la partie qui contient la pointe est dirigée au dessus de l'échantillon. Les mesures sont réalisées point par point sur une grille de mesures ponctuelles afin de construire des profils. Ces séries de profils donnent ainsi une carte topographique de la surface de l'échantillon.

Nos mesures ont été prises grâce à un AFM Dimension 3100 de marque *Digital Instruments* (**Figure 3.15**) en mode « tapping » léger (faible interaction surface-pointe) qui appartient au Centre Commun de Microscopie de Lille 1.

On obtient alors deux cartes contenant pour la première la topographie simple de l'échantillon mais également la dérivée de la topographie qui a l'avantage de mettre en valeur les zones où la variation de relief est importante comme les joints de grains et les fractures.



**Figure 3.15 :** Photographie de l'AFM du Centre Commun de Microscopie de Lille 1 à gauche et cartographies AFM sur l'échantillon de wadsleyite Z643\_3 en dérivée du signal (en haut à droite) ainsi qu'en signal brut (en bas à droite)

#### VII.4. ESTIMATION DE LA TAILLE DE GRAIN

La granulométrie est un paramètre essentiel pour la diffusion si l'on veut étudier ce phénomène à l'échelle du grain dans un échantillon polycristallin. Lors des différentes observations, que ce soit par microscopie électronique en transmission, à balayage ou à force atomique, nous avons accès à des échelles différentes à l'intersection d'un plan avec des grains dans le volume. La mesure qui nous est accessible est la distribution des surfaces de section de chaque grain par le plan d'observation et non pas celle de la distribution de la taille de grain. Il faut alors prendre en compte les probabilités que des grains de taille et de forme spécifiques soient intersectés par le plan d'observation pour revenir à la taille de grain.

Il faut ajouter que les échelles d'observations sont importantes. Au MET, les grains les plus petits sont très facilement accessibles mais le champ observable maximal réduit considérablement l'observation des plus gros grains de nos échantillons. L'AFM est également une technique idéale pour les tailles de grains les plus petites cependant la mesure consistant préférentiellement en une variation de la topographie de surface, l'interprétation d'un « grain » peut être faussée par des

altérations non souhaitées de l'état de surface (rayures et résidus de polissage, poussières, microfracturation) il faut donc être très prudent à chaque interprétation. Le MEB est plus adapté aux tailles de grains intermédiaires (5-100  $\mu\text{m}$ ) cependant tout comme la méthode précédente, en l'absence de gradient de composition élémentaire, les variations de contraste peuvent aussi bien provenir d'un relief ou de poussières que d'un joint de grain. Le principal problème rencontré a donc été de produire des surfaces suffisamment polies tout en mettant en valeur les joints de grain. Pour les plus gros grains rencontrés, une mesure au microscope optique du spectromètre infrarouge est largement suffisante.

Dans chacune des méthodes citées précédemment les mesures nous donnent des distributions de taille de grain en 2D biaisées par la statistique d'interception des grains en leur milieu par le plan d'observation. Avant de remonter à la distribution de taille de grain en 3D, on émet l'hypothèse d'une forme de grain sphérique. Ce qui semble s'accorder avec les plus gros grains observés même si les formes peuvent être plus complexes pour les grains les plus petits.

Il faut alors utiliser la stéréographie pour remonter à la taille de grain à proprement dite en partant de nos observations bidimensionnelles. La première étape est la collecte des tailles de section. Pour cela, l'hypothèse prise est que nos grains sont de forme sphérique. Il faut donc générer un rayon de cercle idéal  $r$  caractéristique d'un grain. Ainsi on mesure le plus grand diamètre d'un grain ainsi que le diamètre perpendiculaire au premier et passant par son milieu. Avec la moyenne de ces deux diamètres on obtient le rayon équivalent de la section, assimilée circulaire, du grain mesuré. Cette procédure est réalisée sur le nombre le plus important possible de grains (ici >2000 grains) en tenant compte de ceux identifiés comme tels et en négligeant les grains non entiers (bord de photographie). Les comptages sont alors regroupés selon des intervalles de diamètres équivalents (diamètres de sections). En utilisant la méthode de Schwartz-Saltykov, on traite cette distribution grâce au calcul des probabilités d'une sphère d'être intersectée de façon à produire une section circulaire définie (*Underwood, 1970*). Dans notre cas nous avons pris  $k=11$  intervalles pour lesquels sont comptés les diamètres de sections  $[(i-1)\times 1 \text{ à } i\times 1 \mu\text{m}]$  pour  $i$  allant de 1 à  $k$ . Ces effectifs sont ensuite normalisés par la surface totale de la distribution pour obtenir des effectifs par unité de surface (par  $\mu\text{m}^2$  dans notre cas) que l'on nommera  $(N_A)_i$ . Ceci correspond toujours à nos mesures sans transformation, on fait intervenir des tables de probabilités décrivant les probabilités qu'une sphère de diamètre  $D_j$  intersectée par un plan aléatoire ait une section de diamètre  $D_i$ . Ces probabilités, exposées sous forme de tables disponibles dans les différents ouvrages traitant de stéréographie (*Underwood, 1970*) sont désignées par les coefficients  $\alpha_i$  et permettent de relier les  $(N_A)_i$  avec les  $(N_V)_j$  (nombre de sphères par unité de volume) par la relation :

$$(N_V)_j = \frac{1}{\Delta} \left[ \alpha_i (N_A)_i - \alpha_{i+1} (N_A)_{i+1} - \alpha_{i+2} (N_A)_{i+2} - \dots - \alpha_k (N_A)_k \right] \quad (3.9)$$

où  $i$  et  $j$  sont entiers allant de 1 à  $k$ ,  $k$  étant le nombre d'intervalles. L'indice  $j$  est constant pour chaque groupe de taille mais  $i$  varie de  $i=j$  selon  $i+1$  jusqu'à  $i=k$ .

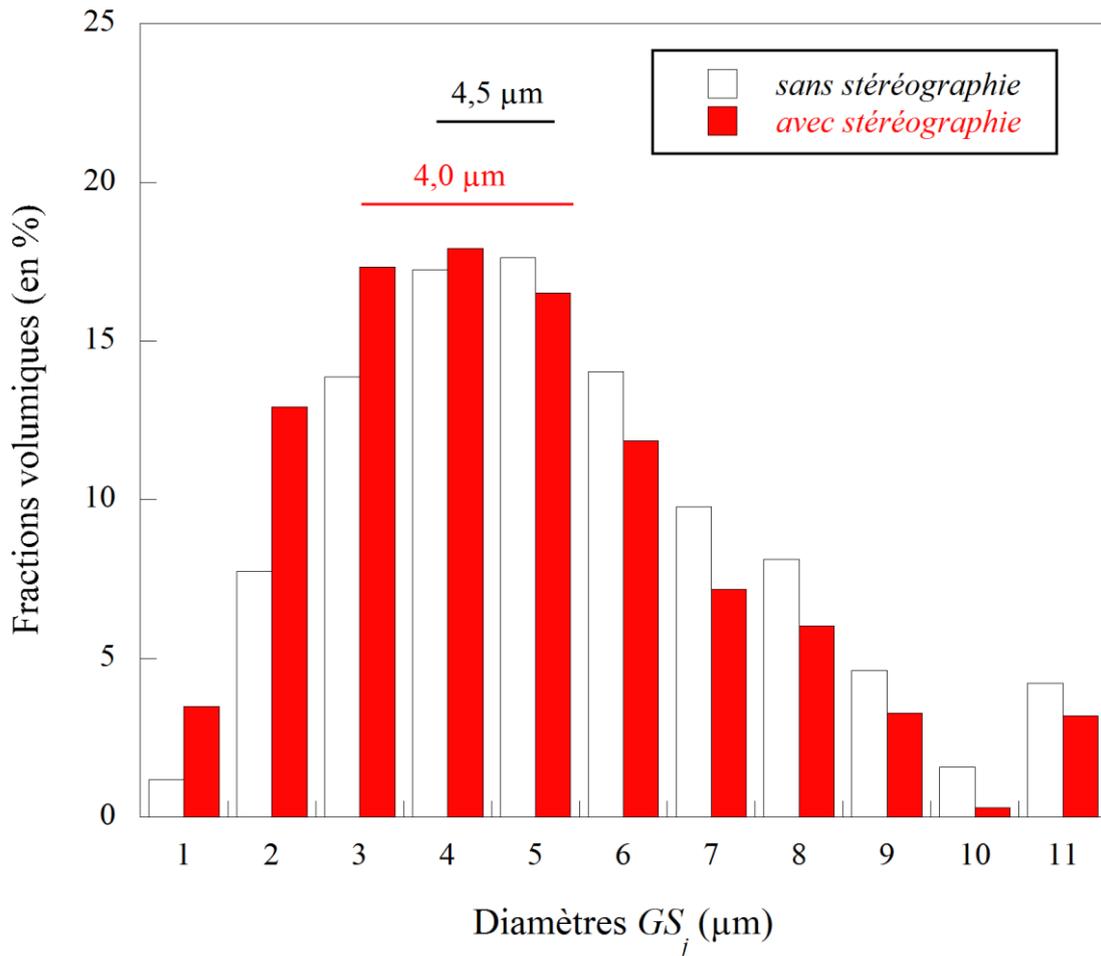
Le résultat (**Tableau 3.8**) présenté ici donne alors la distribution de la taille de grain pour l'échantillon polycristallin Z643 de wadsleyite en prenant en compte le fait que les petites sections circulaires peuvent également appartenir à un plus gros grain coupé loin de son milieu par le plan d'observation. A des fins de comparaison avec la distribution brute mesurée, il faut comparer les fractions volumiques que l'on obtiendrait avec et sans la méthode de Schwartz-Saltykov (**Tableau 3.9** et **Figure 3.16**).

$n^{\circ}$ groupe	diamètres des sections (en $\mu\text{m}$ )	sections	sections par $\mu\text{m}^2$ ( $N_A$ ) <sub><math>i</math></sub>	diamètres des grains, ( $D_j$ ), $\mu\text{m}$	nombre de grains par $\mu\text{m}^3$ ( $N_V$ ) <sub><math>j</math></sub>	distribution (%)
1	0,0-1,0	744	0,02227136	1,0	0,03800931	55,7909
2	1,0-2,0	611	0,01829006	2,0	0,01760746	25,8446
3	2,0-3,0	324	0,00969882	3,0	0,00699227	10,2634
4	3,0-4,0	170	0,00508889	4,0	0,00304859	4,4748
5	4,0-5,0	89	0,00266418	5,0	0,00143838	2,1113
6	5,0-6,0	41	0,00122732	6,0	0,00059772	0,8774
7	6,0-7,0	18	0,00053882	7,0	0,00022812	0,3348
8	7,0-8,0	10	0,00029935	8,0	0,00012785	0,1877
9	8,0-9,0	4	0,00011974	9,0	4,9003E-05	0,0719
10	9,0-10,0	1	2,9935E-05	10,0	3,2928E-06	0,0048
11	10,0-11,0	2	5,9869E-05	11,0	2,6127E-05	0,0383

**Tableau 3.8** : Détermination de la taille de grain sur l'échantillon de wadsleyite Z643\_2 à partir des rayons équivalents selon la méthode Schwartz-Saltykov.

Diamètres des grains ( $\mu\text{m}$ )	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$V_j/V$ (en %) sans stéréographie	1,18	7,74	13,86	17,24	17,63	14,03	9,78	8,11	4,62	1,58	4,22
$V_j/V$ (en %) avec stéréographie	3,49	12,93	17,33	17,91	16,51	11,85	7,18	6,01	3,28	0,30	3,19

**Tableau 3.9** : Comparaison des fractions volumiques  $V_j/V$  (en %) de chaque taille de grain avant et après traitement par stéréographie.



**Figure 3.16** : Comparaison entre les fractions volumiques des distributions de taille de grain avec et sans traitement par stéréographie appliqué à l'échantillon Z643 et les tailles de grains caractéristiques de chacune de ces distributions sont indiquées.

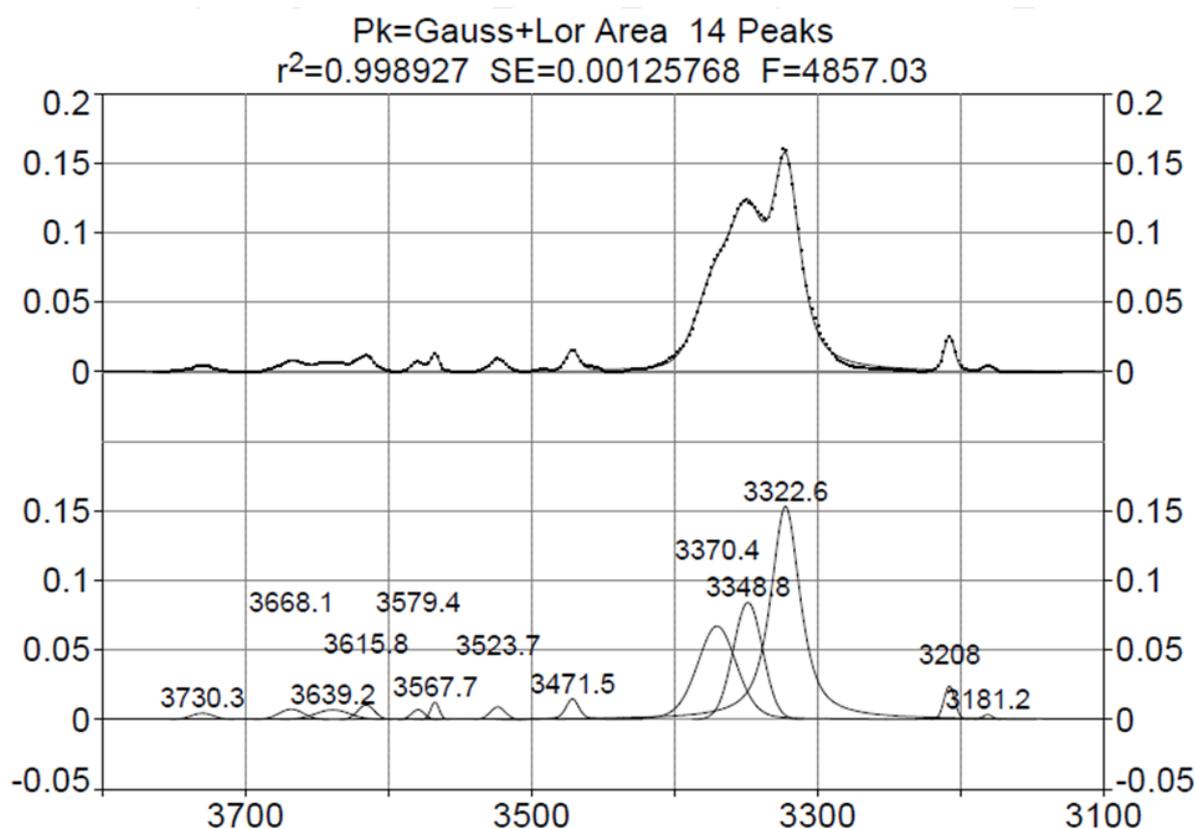
Les fractions volumiques de chaque classe de diamètre de grain est ce qui va déterminer quelle taille de grain est la plus représentative de la distribution dans le volume. Ainsi dans la **Figure 3.16**, on peut attribuer une taille de grain de  $4,0 \mu\text{m}$  pour l'échantillon Z643\_2 qui sans stéréographie aurait été estimée à  $4,5 \mu\text{m}$ . Même si la différence est faible, elle a son importance dans le calcul de la diffusion dans le cas de grains supposés sphériques (chapitre 2, équations 2.13 et 2.14).

Cette détermination de la taille de grain est celle qui permet d'obtenir la distribution la plus proche des mesures tridimensionnelles observables même si les résultats semblent encore meilleurs avec de plus grands effectifs et des classes plus fines (*Takahashi et Suito, 2003*). La méthode de Schwartz-Saltykov est par ailleurs toujours en cours de développement pour des formes de grains plus complexes (*Sahagian et Prousevitch, 1998*).

## VIII. SUPPORTS LOGICIELS ET MODELISATION

### VIII.1. SUPPORTS LOGICIELS

L'exploitation de ces différentes sources de données a nécessité l'utilisation de logiciels adaptés. Pour la spectrométrie infrarouge, comme précisé dans la section correspondante, les logiciels *OPUS*, *Spectrum* et *Spotlight* ont été utilisés afin d'extraire les spectres d'absorbance sans autre correction que le rapport au spectre de référence. Ainsi les données exportées en format texte sont des données que l'on peut qualifier de « brutes ».



**Figure 3.17 :** Décomposition par *PeakFit*® des bandes du spectre infrarouge moyen de l'échantillon de wadsleyite Z643\_3 initial en bandes gaussienne+laurentienne dont tous les paramètres sont laissés libres (forme, largeur à demi-hauteur, aire, ratio gaussien-laurentien).

Le post traitement de ces données se fait alors par *KaleidaGraph* avec la génération de polynômes de degré 2 ou 3 afin de corriger les contributions parasites. Le spectre obtenu par la suite est alors qualifié de « corrigé ». Afin de décomposer les bandes du spectre corrigé, on utilise le logiciel *PeakFit*. Les bandes du spectre sont simulées par une gaussienne, ou la combinaison d'une gaussienne et d'une laurentienne (**Figure 3.17**). On sélectionne alors soit « Gaussien », soit

« Gaussien+Laurentien » toujours en prenant comme référence principale les aires. Ensuite en générant autant de bandes qu'il est nécessaire, aucun paramètre (aire, nombre d'onde, largeur à demi-hauteur) n'est fixé ou lié à celui d'une autre bande. Il en va de même pour les formes des bandes entre elles. Ceci est fait de façon à se rapprocher le plus possible des données acquises. Les correspondances entre les bandes générées (nombre d'onde) et les spectres sont vérifiées également à chaque étape de l'échange H-D et ajustées si elles montrent une incohérence (bande qui disparaît, ou qui évolue non linéairement avec l'échange). Ainsi, il peut y avoir un modèle de jeu de bandes à la lecture du spectre initial qui est amélioré (rajout ou suppression de bande) au cours de l'échange. Les mesures de chaque aire sous les bandes infrarouges sont issues des mesures faites par *Peakfit* de l'intégrale des gaussiennes générées, de même que les erreurs de l'ajustement. Les valeurs des intégrales sont seulement prises dans les cas où *PeakFit* a convergé.

## VIII2. MODELISATION

Afin d'interpréter les données de diffusion, il a fallu générer des programmes de simulation de profils à l'aide de *KaleidaGraph*. Différentes macros ont été appliquées pour la diffusion dans un échantillon parallélépipédique rectangle en fonction de la température, du temps, des concentrations externes et internes initiales ou encore pour modéliser la diffusion sur une distribution de taille de grains supposés sphériques. Cette série de macros s'appuie sur les équations décrites par *Ingrin et Blanchard (2006)*.



## CHAPITRE 4 : RESULTATS

### I. SYNTHESES PAR PRESSES MULTI-ENCLUMES

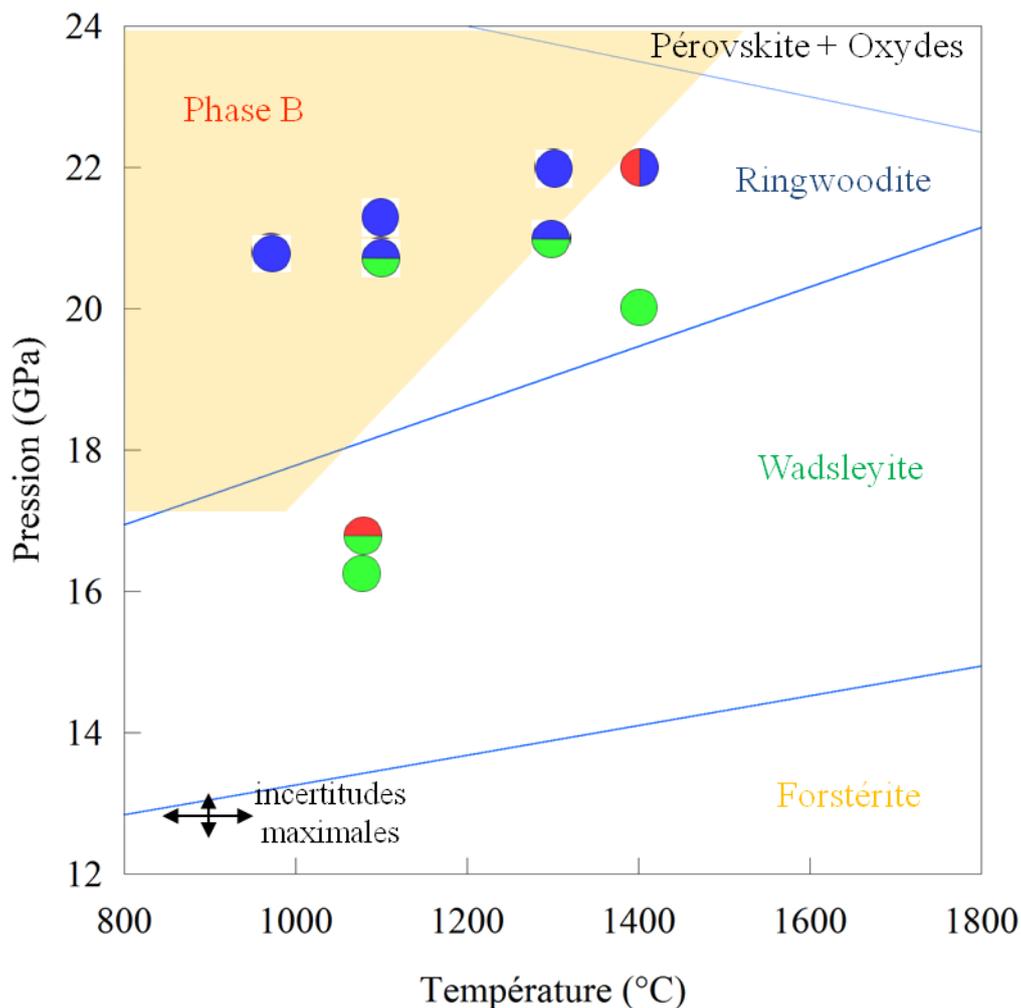
Les synthèses des échantillons ont été effectuées dans deux laboratoires différents (Bayreuth et Clermont-Ferrand) et peuvent donc varier sur certains points comme la nature des capsules ou la taille de l'assemblage. La nomenclature des échantillons se réfère au laboratoire (CF pour Clermont-Ferrand) ou au modèle de presse utilisé (Z pour la Zwick de Bayreuth, S pour Sumitomo), le numéro correspond au numéro de l'expérience sur la presse. Enfin lorsque l'on a pu obtenir plusieurs disques d'une même synthèse, un numéro supplémentaire et ajouté en fin de dénomination (Zxxx\_3 pour le troisième échantillon issu de la synthèse Zxxx). Les détails techniques des procédures expérimentales sont précisés au chapitre 3.

La liste des échantillons synthétisés (**Tableau 4.1**) présente l'ensemble des échantillons à notre disposition avec leurs conditions de synthèse. Ces conditions sont également reportées sur un graphe pression-température afin de visualiser leur position par rapport au diagramme de phase de  $Mg_2SiO_4$  (**Figure 4.1**)

<i>Synthèse</i>	<i>Échan- tillons</i>	<i>T</i> (°C)	<i>P</i> (GPa)	<i>Capsule</i>	<i>Phases</i>	<i>Teneur en eau</i> (wt% H <sub>2</sub> O)	<i>Taille de grain</i> (µm)
Z643	4	1100	16-16,5	Pt	wad	0,012-0,006 <sub>(W)</sub>	4,0
Z645	4	970 (±10)	20,8	Pt	ring	?	?
Z646	4	1100	16-16,5	Pt	wad+phB(30%)	0,11 <sub>(W)</sub>	<5
Z647	1	1100	20,8	Pt	ring	?	?
Z649	4	1100	20,8	Pt	ring	?	?
Ring01	2	1100	21	Pt	ring+wad(15%)	0,11-0,13 <sub>(R)</sub>	40
CF31	1	1400	20	Au/Pd	wad	?	50
CF32	3	1400	20	Au/Pd	wad	0,004 <sub>(W)</sub>	150
CF33	2	1300	21	Au/Pd	ring+wads(25%)	0,27 <sub>(R)</sub> -0,13 <sub>(W)</sub>	50/125
CF89	2	1400	22	Au/Pd	ring+phB(20%)	?	<5
CF90	2	1400	22	Au/Pd	ring+phB(20%)	?	<5
CF91	4	1400	22	Au/Pd	ring+phB(15%)	?	<5
CF105	3	1300	22	Au/Pd	ring	?	?
S4139	1	1100	22	Pt	ring	?	?
S4341	1	1100	22	Pt	ring	?	?

**Tableau 4.1 :** Liste des échantillons disponibles après synthèse par presse multi-enclumes. Sont précisées les conditions de synthèse ainsi que les phases minérales présentes (ring = ringwoodite, wad = wadsleyite, phB = phase B, le pourcentage représente une estimation de la proportion de la phase dans la totalité de l'échantillon), la teneur en eau ((R) pour ringwoodite et (W) pour wadsleyite) et la taille de grain. La synthèse Ring01 a été réalisée sur une autre presse Sumitomo de Clermont-Ferrand.

Pour certaines expériences de synthèse on remarque qu'il est possible d'obtenir de la wadsleyite dans les conditions de stabilité de la ringwoodite (CF31, CF32), les deux phases pouvant même coexister après synthèse (CF33 et Ring01 ayant subi des variations régulières de températures (50°C) pour la première et un saut important de température (jusqu'à 1660°C mais seulement quelques minutes) pour la seconde). Ceci peut s'expliquer principalement par les incertitudes concernant les conditions de synthèse provenant essentiellement de la calibration de la presse avec le montage utilisé et accessoirement les incertitudes des diagrammes de phase eux même. Dans les cas où coexistent les deux phases s'ajoute très certainement la présence d'un gradient de température dans la capsule couplée sans doute à une évolution de la température dans l'assemblage au cours de l'expérience.

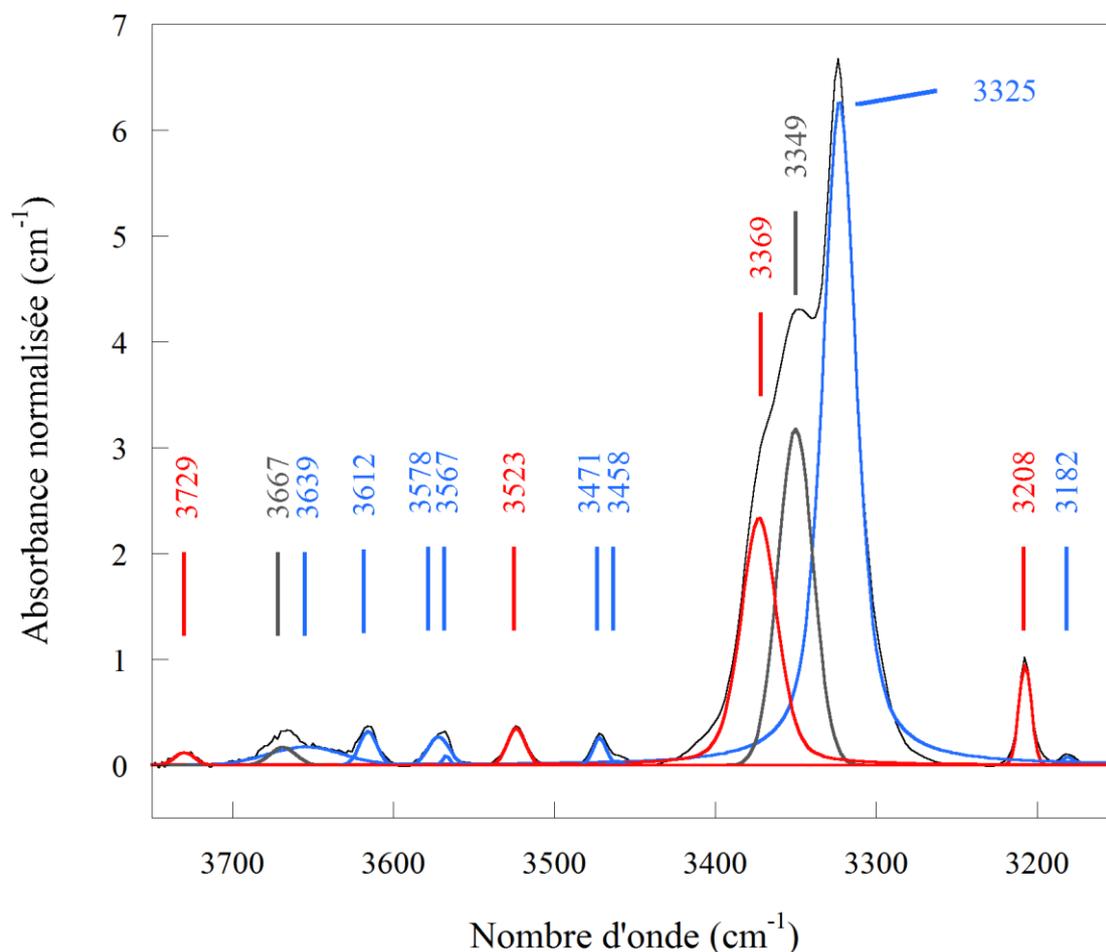


**Figure 4.1 :** Figure illustrant les conditions pression-température pour chaque synthèse et le diagramme de phase  $Mg_2SiO_4$  (traits bleus) en conditions anhydres (Helffrich et Wood, 2001) ainsi que le champ de stabilité de la phase B (fond orangé) extrapolé des données rassemblées par Komabayashi et al., (2004). La présence de ringwoodite, de wadsleyite ou de phase B est indiquée par une portion du disque coloré respectivement en bleu, vert ou rouge indépendamment des quantités relatives de chaque

## II. LA CINETIQUE DE DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LA WADSLLEYITE

Le choix des échantillons dans lesquels les échanges hydrogène-deutérium ont été réalisés pour la wadsleyite s'est porté sur des échantillons ne contenant qu'une seule phase mais également dans le cas de Z643, sur le fait que plusieurs échantillons provenant de la même synthèse soient disponibles. Ceci est également le cas pour CF32. De plus ces échantillons ont des teneurs en eau idéales ( $<<0,1$  wt%  $H_2O$ ) afin d'éviter les problèmes de saturation du spectre.

## II.1. EXPERIENCES DE DIFFUSION A 450°C DANS L'ECHANTILLON Z643\_1



**Figure 4.2** : Décomposition des 14 bandes du spectre initial de l'échantillon Z643\_1 avec *PeakFit* par ajustement gaussien+lorentzien (tous les paramètres libres). Les bandes de type I sont illustrées en bleu, celles de type II en rouge et celles dont la cinétique de type II est incertaine (voir plus loin pour la définition du type des bandes) en gris.

Z643\_1 est un échantillon polycristallin de wadsleyite homogène dont la taille de grain est de 4  $\mu\text{m}$ . Il se présente sous la forme d'un disque serti du reste de la capsule de platine de 1,2 mm de diamètre (capsule comprise) poli sur les deux faces dont l'épaisseur est de 197  $\mu\text{m}$ . Les spectroscopies Raman et infrarouge n'ont montré aucune phase additionnelle (seul un léger épaulement à 3410  $\text{cm}^{-1}$  en infrarouge et des bandes très faibles à 855 et 822  $\text{cm}^{-1}$  au Raman (**Figure 4.2 et 4.20**) pourraient laisser penser à la présence ponctuelle de phase B). Pendant le recuit cependant cet épaulement a rapidement disparu.

Les expériences de recuits sous atmosphère deutérée à 450°C ont été cumulées sur 150 minutes. Cinq lots de 7 points de mesure comprenant les mesures avant échange hydrogène-

deutérium ont été enregistrés. Ces points de mesures ont été repérés et repris à chaque passage au spectromètre infrarouge en opérant avec la même orientation de l'échantillon. De ces sept spectres ponctuels, nous avons construit le spectre moyen « meanZ643\_1 » pour chaque étape et étudié son évolution dans la région OH (3800-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) (**Figure 4.3**) et dans la région OD (2800-2200  $\text{cm}^{-1}$ ) (**Figure 4.5**).

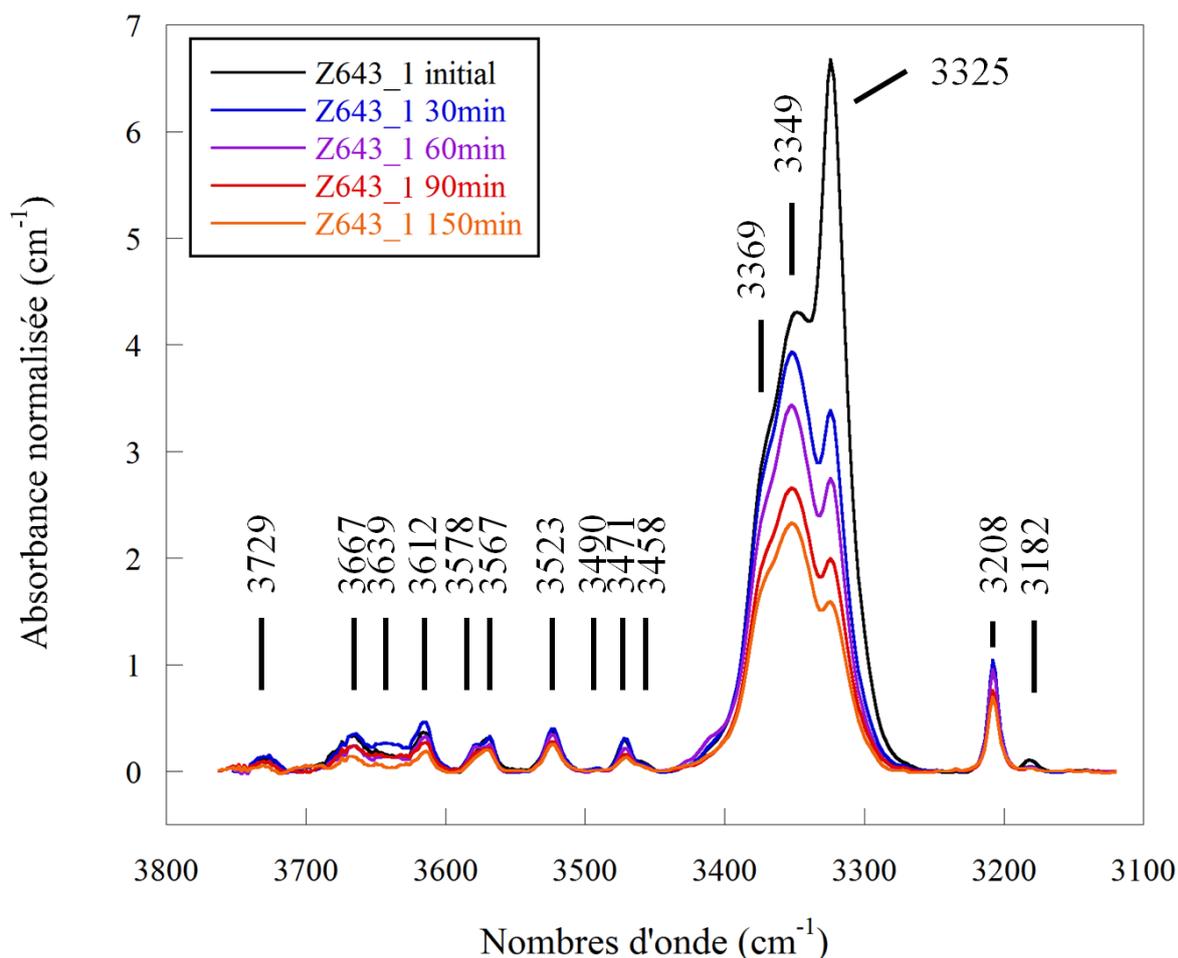
### II1A. SPECTRE INITIAL DE Z643\_1

Le spectre initial de l'échantillon Z643\_1 montre un triplet de bandes (3325, 3349 et 3369  $\text{cm}^{-1}$ ) donnant la forme caractéristique du spectre de la wadsleyite (**Figure 4.2**). On peut également distinguer un nombre important de bandes plus petites (3182, 3208, 3458, 3471, 3523, 3567, 3578, 3612, 3639, 3667 et 3729  $\text{cm}^{-1}$ ). Du spectre initial, la teneur en eau que l'on déduit en utilisant la calibration de *Libowitzky et Rossman (1997)* est de 0,006 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ . Aucune bande particulière n'est observée dans la zone O-D du spectre initial.

Afin de distinguer la dénomination des bandes de leur fréquence mesurée, elles seront désignées par leur nombre d'onde moyen noté entre crochets ([3729]) alors que leurs fréquences mesurées seront mentionnées sans crochets. Lorsque que le nombre d'onde moyen et la fréquence mesurée sont significativement différents cela sera précisé. Sur les figures n'apparaîtront que les fréquences mesurées.

### II1B. EVOLUTION DES SPECTRES DE LA REGION O-H

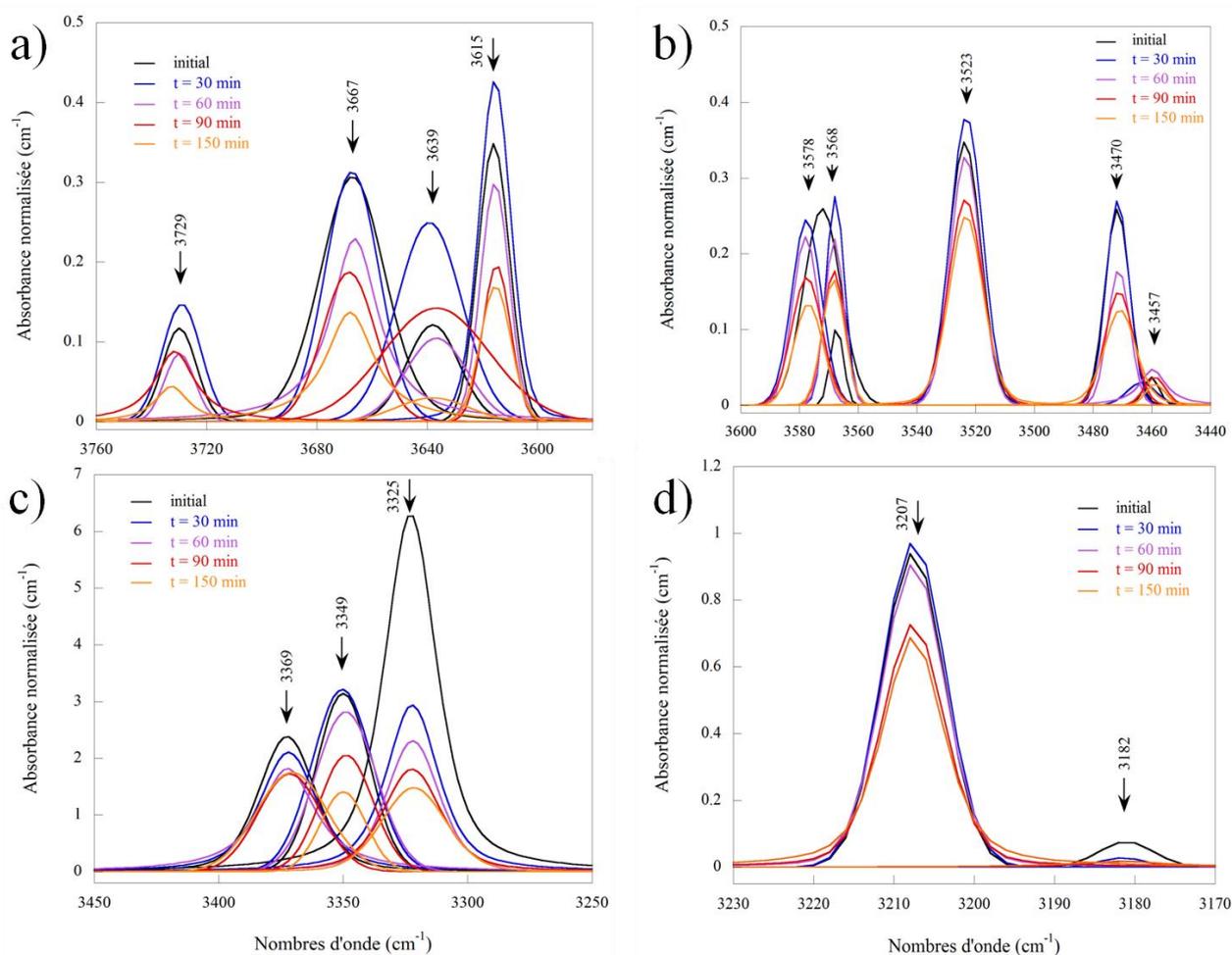
Globalement, les bandes de la zone O-H diminuent avec l'échange H-D, cependant des cinétiques différentes apparaissent lorsque l'on compare plus en détail le comportement des bandes entre elles. Les quatre bandes à 3208, 3369, 3523 et 3729  $\text{cm}^{-1}$  (Type II) ont une cinétique de décroissance nettement plus lente que les autres bandes (Type I) (**Figure 4.3 et 4.4**). On observe également un « réajustement » rapide du spectre affectant la plupart des bandes entre le spectre initial et le spectre obtenu après le premier recuit dans la région OH. La bande principale à 3325  $\text{cm}^{-1}$  décroît fortement alors que les autres bandes augmentent légèrement ou restent stables à l'exception de la petite bande à 3182  $\text{cm}^{-1}$  qui disparaît quasiment. La décroissance ne commence pour les autres bandes qu'après 30 min. Cela nous permet d'identifier un mécanisme de redistribution de l'hydrogène que l'on peut imputer à la différence de conditions de stabilité de la wadsleyite entre celles de sa synthèse et celles du recuit. Il s'agit très vraisemblablement d'un réajustement local de la configuration de certains défauts. L'aire perdue par la bande [3325] est compensée par la somme des aires gagnées par les autres bandes (principalement à 3349 et 3369  $\text{cm}^{-1}$ ) ceci n'étant réellement visible bien sur que si l'on prend en compte la deutération (**Figure 4.8**).



**Figure 4.3 :** Evolution du spectre moyen de Z643\_1 en fonction du temps de recuit à 450°C pour la région OH (spectres somme des 7 points de mesure/7).

Grâce à la décomposition par *PeakFit* de chaque bande à chaque étape de l'échange hydrogène deutérium, on peut visualiser plus en détail l'évolution de chaque bande OH en fonction du temps de recuit (**Figure 4.4**). La décomposition présentée ici a été confrontée à différentes méthodes de décomposition, que ce soit par forme des bandes (forme liée ou indépendante entre les bandes, gaussien seul, lorentzien seul, ...) ou par critère d'ajustement (aire, amplitude, largeur à demi-hauteur, en fixant ou non les nombres d'onde des bandes,...). Afin de ne pas perturber l'ajustement, les deux premiers spectres ont été ajustés avec une bande supplémentaire à 3410  $\text{cm}^{-1}$  pour séparer la contribution des traces de phase B qui disparaît par la suite. Celles dont l'évolution est sujette à caution sont principalement [3639] et [3182], car dans le premier cas, son évolution est fortement dépendante de la justesse de la correction de ligne de base qui à ces nombres d'onde est complexe. En effet entre 3700 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  la ligne de base a au moins deux points d'inflexion sans repères sûrs, [3639] sert alors de « correcteur » de l'erreur pour les deux bandes voisines. Son évolution (**Figure 4.4a**) laisse à penser que la décomposition de cette bande en est fortement impactée. Elle ne sera donc pas prise en compte dans les calculs de cinétique et les deux bandes

voisines seront prises avec précautions du fait de ce biais. Dans le deuxième cas, il s'agit simplement de la limitation due à la très faible intensité de [3182] dès le deuxième recuit. Ceci empêche toute quantification de l'aire au-delà de l'erreur de mesure. Les décompositions des doublets à 3578-3568 et 3470-3457  $\text{cm}^{-1}$  sont complexes et même si dans le domaine OH elles sont possibles et cohérentes, lors de la deutération il sera plus difficile d'obtenir les bandes les plus faibles de chaque doublet. Nous les traiterons comme une bande simple lorsque les deux contributions ne sont pas différenciables mais sans oublier le risque d'intégrer deux bandes de cinétiques potentiellement différentes.



**Figure 4.4 :** Décomposition par *PeakFit* des bandes OH de Z643\_1 pour chaque étape de la diffusion par ajustement d'aire en gaussien+lorentzien. [3729] et le triplet [3667]-[3639]-[3615] sont représentés en (a), les doublets [3579]-[3567], [3470]-[3457] et [3523] en (b), le triplet principal en (c) et les deux bandes basse fréquence [3207] et [3182] en (d).

Les bandes [3325] et [3182] perdent dès le premier recuit une grande partie de leur aire (la quasi-totalité pour la deuxième) alors que pour la plupart des autres bandes il y a stagnation voir augmentation entre 0 et 30 min. Ce réajustement de [3325] (et [3182]) affecte très clairement la

décroissance initiale des autres bandes OH du spectre (**Figure 4.4**) que ce soit par une légère augmentation ([3729], [3639], [3614], [3523]), ou la stagnation ([3667], [3457] [3470], [3207]) au niveau initial à  $t=30$  min.

A contrario, nous pouvons remarquer la faible décroissance des bandes de type II : [3369], [3207], [3523] et dans une moindre mesure ici [3729] (nous verrons plus loin que cette bande est à regrouper avec les autres citées).

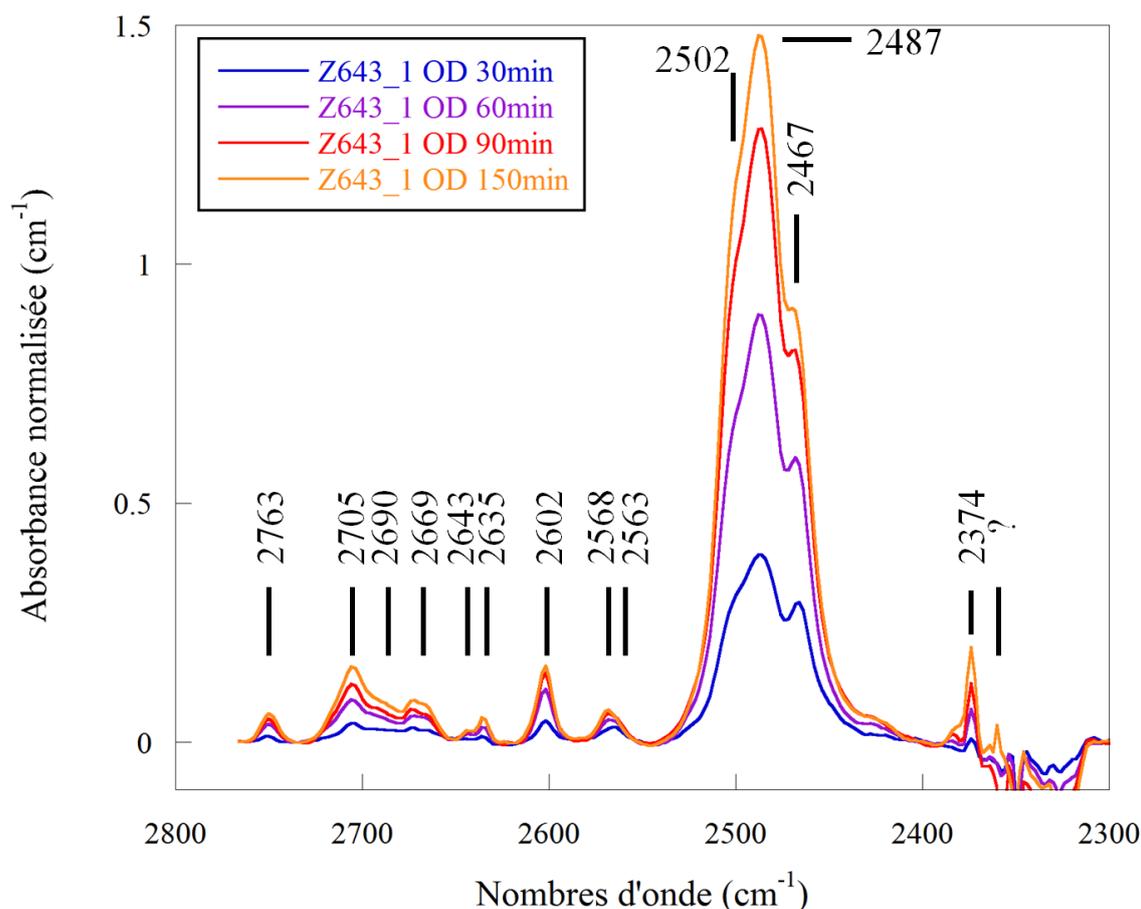
La décomposition du triplet principal montre clairement la présence de trois bandes dont celle à  $3369\text{ cm}^{-1}$  offre une décroissance bien plus lente que les deux autres bandes, hormis bien sûr la décroissance initiale de [3325]. On peut également remarquer la décomposition des doublets [3579]-[3567] et [3470]-[3457]. Dans le premier cas la bande principale se sépare nettement en deux bandes distinctes dont l'évolution est cohérente avec un même type de décroissance pour chacune d'entre elles en fonction du temps de recuit. Dans le deuxième cas l'épaulement [3457] est trop faible pour permettre de suivre des variations significatives de l'échange H-D pour celle-ci, la correction de ligne de base et le bruit jouent alors un rôle trop important. Ceci nous conforte dans le choix de traiter ce doublet [3470]-[3457] comme une seule et même bande malgré la décomposition. [3729] qui semblait lente à la vue de l'évolution du spectre moyen de la zone OH paraît avoir une évolution plus rapide sur la décomposition, cependant la marge d'erreur de l'ajustement est plus forte sur cette bande car elle se situe sur une extrémité de la ligne de base et se trouve fortement impactée par la contribution lorentzienne des bandes du triplet [3667]-[3639]-[3614]. Ceci affecte notablement la forme de [3729] en fonction du temps de recuit.

## II1C. EVOLUTION DES SPECTRES DE LA REGION O-D

Les bandes de la zone O-D augmentent avec le temps d'échange H-D. Au contraire de ce que l'on voit dans la zone O-H, l'augmentation affecte toutes les bandes de façon relativement homogène (**Figure 4.5**). On peut identifier l'ensemble des bandes OD associées aux bandes OH initiales sauf dans le cas de celle pour la bande OH [3182] le signal étant perturbé dans cette partie du spectre par les vibrations du  $\text{CO}_2$  de l'air. Les rapports  $\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$  de chaque bande sont listés dans le **Tableau 4.2**.

La décomposition des bandes de la partie OD (**Figure 4.6**) illustre bien le caractère homogène de la deutération des bandes en fonction du temps de recuit. On note également que la forte perte en OH de [3325] sur le premier recuit n'est pas compensée par la deutération. La forme du triplet OD principal est identique à la forme du triplet OH juste après la perte initial correspondant à un réajustement local. Toutes les bandes OD augmentent dès ce premier recuit. On notera également que la forme des bandes après décomposition est cohérente entre chaque recuit. Seule la décomposition du spectre obtenu après le premier recuit montre certaines formes de bande avec

une contribution lorentzienne plus importante ceci est vraisemblablement due aux erreurs de lignes de base qui sont plus grandes lorsque le rapport signal sur bruit est faible.

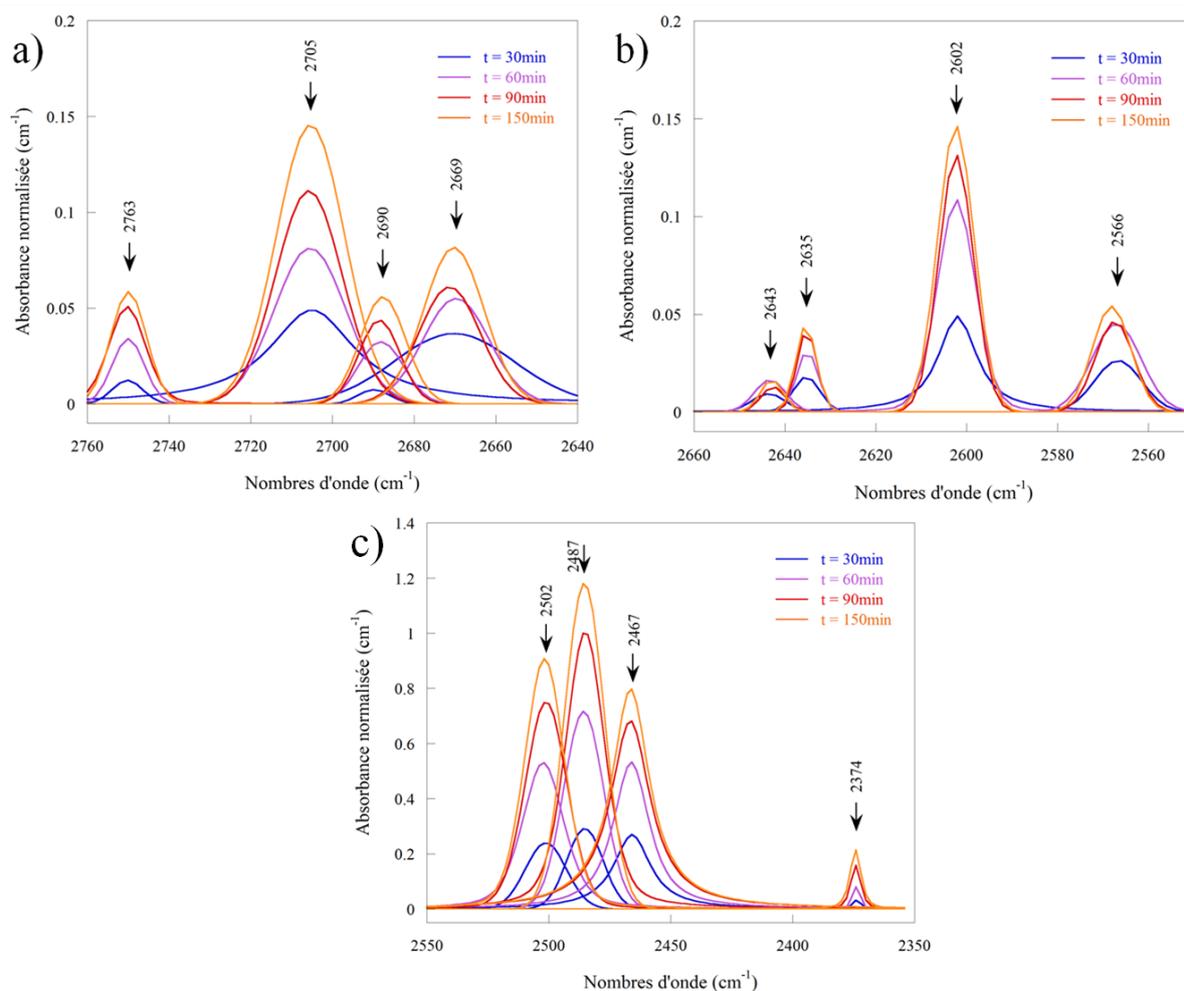


**Figure 4.5 :** Evolution du spectre moyen de Z643\_1 en fonction du temps de recuit à 450°C pour la région OD (moyenne sur 7 points de mesure). Dans un souci de clarté, le spectre initial plat de la zone OD (excepté dans la région de la vibration du CO<sub>2</sub>), n'est pas montré ici.

Les rapports entre les nombres d'onde des bandes hydrogène et ceux des bandes deutérium correspondantes (**Tableau 4.2**) sont cohérents avec des valeurs autour de 1,35 attendues (*Cathcart, 1979 ; Hercule et Ingrin, 1999 ; Kurka et al., 2005*).

nom	$\nu(OH)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu(OD)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu(OH)/\nu(OD)$	nom	$\nu(OH)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu(OD)$ ( $cm^{-1}$ )	$\nu(OH)/\nu(OD)$
[3182]	3182(2)	?	-	[3523]	3523	2602(1)	1,3540(0,0006)
[3207]	3208(1)	2374(2)	1,3513(0,0007)	[3567]	3567	2635	1,3537
[3325]	3325(3)	2467(2)	1,3478(0,0011)	[3579]	3578(1)	2643(3)	1,3538(0,0012)
[3349]	3349	2487	1,3466	[3614]	3612(4)	2669(1)	1,3533(0,0010)
[3369]	3369	2502(1)	1,3465(0,0005)	[3639]	3639(3)	2690(3)	1,3528(0,0016)
[3457]	3458(3)	2563(3)	1,3492(0,0008)	[3667]	3667(3)	2705(1)	1,3556(0,0006)
[3470]	3471(1)	2568(2)	1,3516(0,0002)	[3729]	3729(1)	2757(7)	1,3496(0,0016)

**Tableau 4.2 :** Noms et fréquences des bandes dues aux liaisons OH avec leur fréquence correspondante OD et leur rapport calculé. Entre parenthèses apparaissent les valeurs de variations maximales.

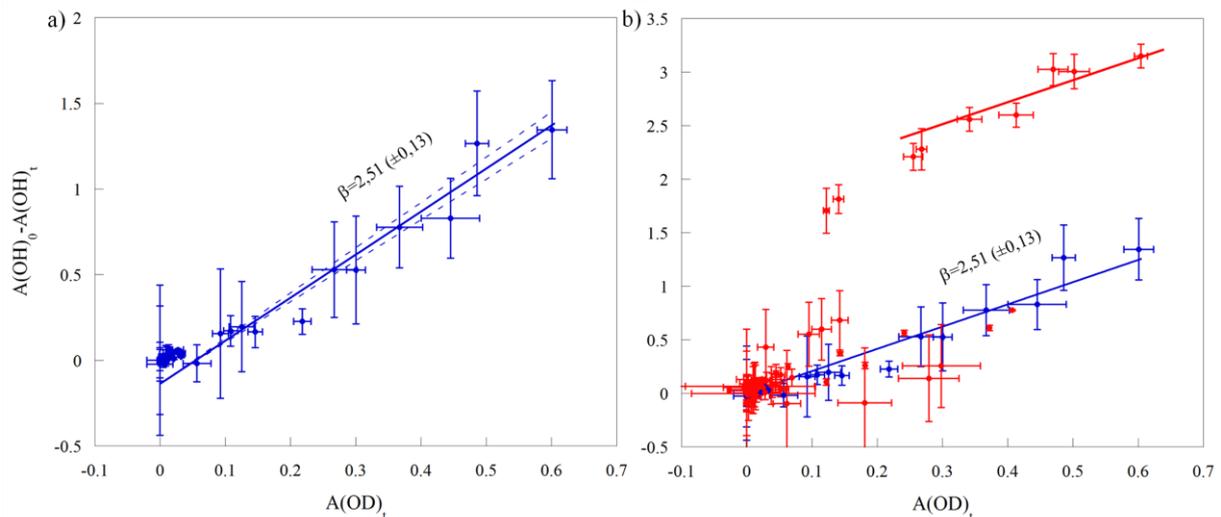


**Figure 4.6** : Décomposition des bandes de la région OD en fonction du temps de recuit. On remarque que l'évolution des bandes avec le temps de recuit est quasiment homogène. En (a) les bandes à 2763, 2705, 2690, et 2669  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux bandes OH [3729], [3667], [3639] et [3614] respectivement. En (b) celles à 2643, 2635, 2602, et 2566  $\text{cm}^{-1}$  sont les bandes [3579], [3567], [3523], [3470] deutérées (la deutération de la bande OH [3457] est de trop faible intensité et trop proche de 2566  $\text{cm}^{-1}$  pour être observée). En (c) figurent la décomposition des bandes principales avec le triplet de bandes et 2374  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la deutération de [3207]. Extraction et échange hydrogène-deutérium à 450°C

L'analyse quantitative de l'évolution de l'extraction et de l'échange hydrogène-deutérium nécessite l'estimation du rapport des coefficients d'absorption intégraux  $\beta = \varepsilon(\text{OH})/\varepsilon(\text{OD})$  afin d'obtenir une prédiction de la valeur maximale de deutération. Ceci se fait en étudiant l'évolution de  $A(\text{OH})_0 - A(\text{OH})_t$  la différence entre l'aire de la bande OH initiale et celle de la bande OH au temps  $t$  en fonction de  $A(\text{OD})_t$  l'aire de la bande OD correspondante au temps  $t$ . Une compilation des valeurs obtenues pour les deux types de bandes sur l'ensemble des échanges H-D mesurés dans les échantillons issus de la synthèse Z643 est présentée dans la **Figure 4.7**. La valeur de  $\beta$  est alors donnée par la pente de la droite d'ajustement des données. Cette approche n'est évidemment

valable que si la concentration globale des défauts hydrogène dans l'échantillon reste inchangée (pas de perte continue dans le temps).

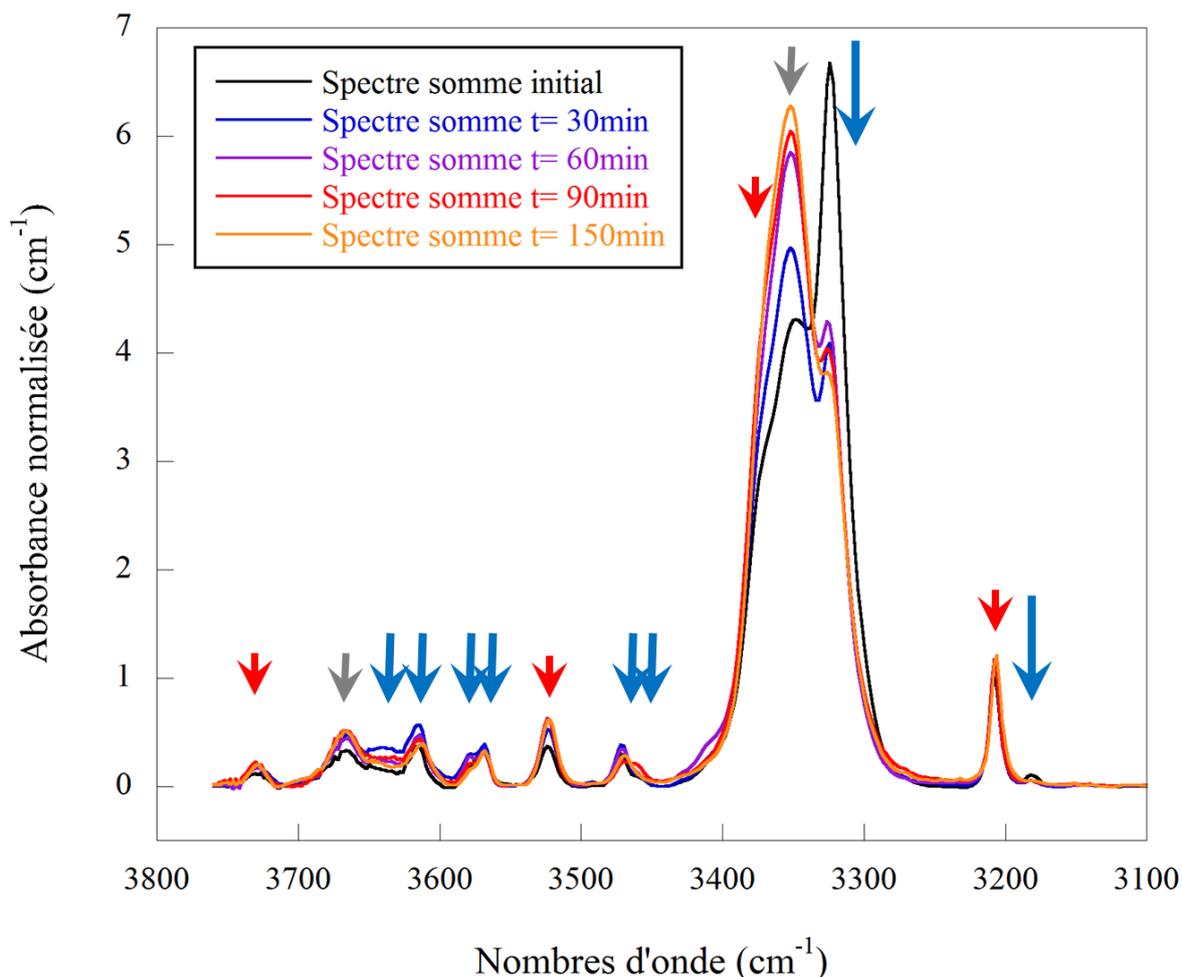
La valeur du coefficient  $\beta$  calculée selon la régression linéaire de type York (York, 1966) sur les bandes « stables » de type II est de 2,51 ( $\pm 0,13$ ) avec  $r^2 = 0,96$ . Cette valeur est légèrement supérieure comparée à celle calculée lors d'une étude sur l'échange hydrogène-deutérium dans la tourmaline (Desbois et Ingrin, 2007) où le coefficient calculé était  $\beta = 2,04$ . Bien sûr, d'une bande à l'autre la valeur de  $\beta$  pourrait changer légèrement, mais il serait difficile de faire une détermination de  $\beta$  pour chaque bande de type II de façon indépendante et les incertitudes sur ces valeurs seraient alors bien plus importante que celle obtenue pour la valeur moyenne. Nous verrons d'ailleurs par la suite que même pour les bandes de type I, la perte d'hydrogène en cours d'expérience, n'affecte finalement peu la détermination des coefficients de diffusion.



**Figure 4.7 :** (a) Ajustement du rapport des coefficients d'absorption intégraux  $\beta = \varepsilon(OH)/\varepsilon(OD)$  qui correspond à la pente de  $A(OH)_0 - A(OD)_t$  en fonction de  $A(OD)_t$ , réalisé sur les bandes de type II (points bleu) pour les 3 échantillons (Z643\_1, Z643\_3 et Z643\_4) selon une régression linéaire de type York (York, 1966). La droite bleue pleine illustre le rapport  $\beta = 2,51$  et en pointillés les barres d'erreur obtenues ( $\pm 0,13$ ). (b) On remarque la linéarité du rapport  $[\Delta A(OH)_t / A(OD)_t]$  pour les bandes de type II ([3729], [3523], [3369] et [3207]) ainsi qu'une pente similaire pour [3325] de type I mais après décalage dû à la perte initiale.

On constate, que les bandes de type II ont bien une évolution linéaire passant par 0 confirmant qu'il n'y a pas ou peu de perte au cours du recuit pour ces bandes. Par contre, les bandes de type I montrent un rapport dont l'évolution est semblable mais affectée à la fois par le réajustement initial et par une perte d'OH au cours du temps (Figure 4.7). Dans toute la suite de l'étude on assumera que la valeur  $\beta = 2,51$  est la même pour les bandes de type I que celle obtenue à partir des bandes stables de type II. Les points de la bande à  $3325 \text{ cm}^{-1}$  dont les valeurs  $A(OH)_0 - A(OH)_t$  sont supérieures à 1,5 illustrent parfaitement ce phénomène et montrent que la perte est

essentiellement liée à la restructuration initiale pour obtenir une courbe linéaire sur les points des recuits les plus évolués.



**Figure 4.8 :** Spectres somme virtuels reconstruits à partir des spectres infrarouges de Z643\_1. Aux données de l'évolution de la région OH ont été ajoutés celles de la région OD bande par bande, en prenant en compte les rapports  $\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$  particuliers et le coefficient  $\beta$  de façon générale. Les bandes les plus stables sont pointées par des flèches rouges (bandes de type II), celles moins stables par des flèches bleues (grandes flèches pour celles affectées par une réorganisation initiale rapide). Les flèches grises désignent des bandes apparemment stables mais soumises à de fortes incertitudes qui seront par défaut considérées comme bande de type II.

Grâce à ce coefficient  $\beta$  et au rapport  $\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$  de chaque bande, il est possible de reconstruire un spectre virtuel représentant l'évolution des bandes en réalisant la somme totale des espèces hydratées (hydrogène et deutérium). Pour cela on doit ajouter à chaque bande OH la bande O-D pondérée par le coefficient  $\beta$ . Ce spectre somme virtuel en **Figure 4.8** illustre mieux la notion de bande «rapide» (type I) et bande «stable» (type II). On peut notamment mieux se rendre compte du caractère stable de [3729] qui n'apparaissait pas clairement sur les spectres précédents, ainsi que pour [3207] et [3523] qui augmentent légèrement avant de se stabiliser alors que les bandes rapides

comme le doublet [3579]-[3567] et [3614] diminuent avec le temps de recuit. Cependant pour les bandes du triplet [3369] et [3349], la visualisation est plus complexe sans décomposition car elles sont affectées bien plus fortement par la redistribution due à la perte de [3325]. La décroissance forte de cette dernière est clairement marquée entre le spectre initial et le spectre virtuel à 30 min (bleu). On peut raisonnablement supposer que la faible bande [3182] se comporte de manière similaire à [3325] malgré l'absence de données en deutération pour cette bande. En effet dès le deuxième recuit elle disparaît presque complètement (impossible à modéliser par *PeakFit*). Enfin, avec les réserves que l'on peut émettre sur la correction de ligne de base pour [3667], [3639] et [3614], on peut noter un comportement qui s'apparente à celui des bandes de type II pour [3667] sans pouvoir discriminer effet de ligne de base ou comportement propre à cette bande.

Pour suivre l'évolution de la concentration globale en défauts hydrogène, il suffit alors d'étudier la décroissance de la somme des absorbances intégrales des espèces hydratée pondérées de leurs coefficients d'extinction (hydrogène et deutérium) normalisée par l'absorbance intégrale initiale de la bande OH considérée (correspondant à la somme initiale en espèces hydrogène). L'extraction est alors décrite par l'expression :

$$A_{Extraction} = \frac{A(OH)_t + \beta \times A(OD)_t}{A(OH)_0} \quad (4.1)$$

Il faut cependant prendre en compte la réorganisation structurale initiale qui se superpose au phénomène de diffusion. Dans les cas d'augmentation des bandes, le spectre après premier recuit peut servir de référence  $A(OH)_{30min}$  plus justifiée que celui avant réorganisation. Dans ce cas précis, il faut également ajouter l'aire de la bande deutérée  $A(OD)_{30min}$  correspondante pondérée du coefficient  $\beta$ .

Pour le calcul de la diffusion d'échange hydrogène-deutérium, il s'agit d'exprimer l'évolution de la part d'espèces deutérium dans la totalité des espèces hydratées en fonction du temps (équation 4.2). Ceci permet de s'affranchir partiellement de l'effet de l'extraction qui a tendance à biaiser l'ajustement du coefficient de diffusion.

$$A_{Exchange} = \frac{\beta \times A(OD)_t}{A(OH)_t + \beta \times A(OD)_t} \quad (4.2)$$

Dans le cas des bandes de type II, [3207], [3369], [3523] et [3729], la valeur déduite de cet ajustement est donc une valeur exacte du coefficient de diffusion du deutérium. Tandis que dans le cas des bandes de type I cette valeur est une approximation, affectée par la perte d'hydrogène concomitante.

Les incertitudes liées aux calculs précédents partent de l'estimation de l'erreur standard de l'ajustement de l'aire par *PeakFit* qui est assignée à chaque bande ainsi qu'aux erreurs de correction

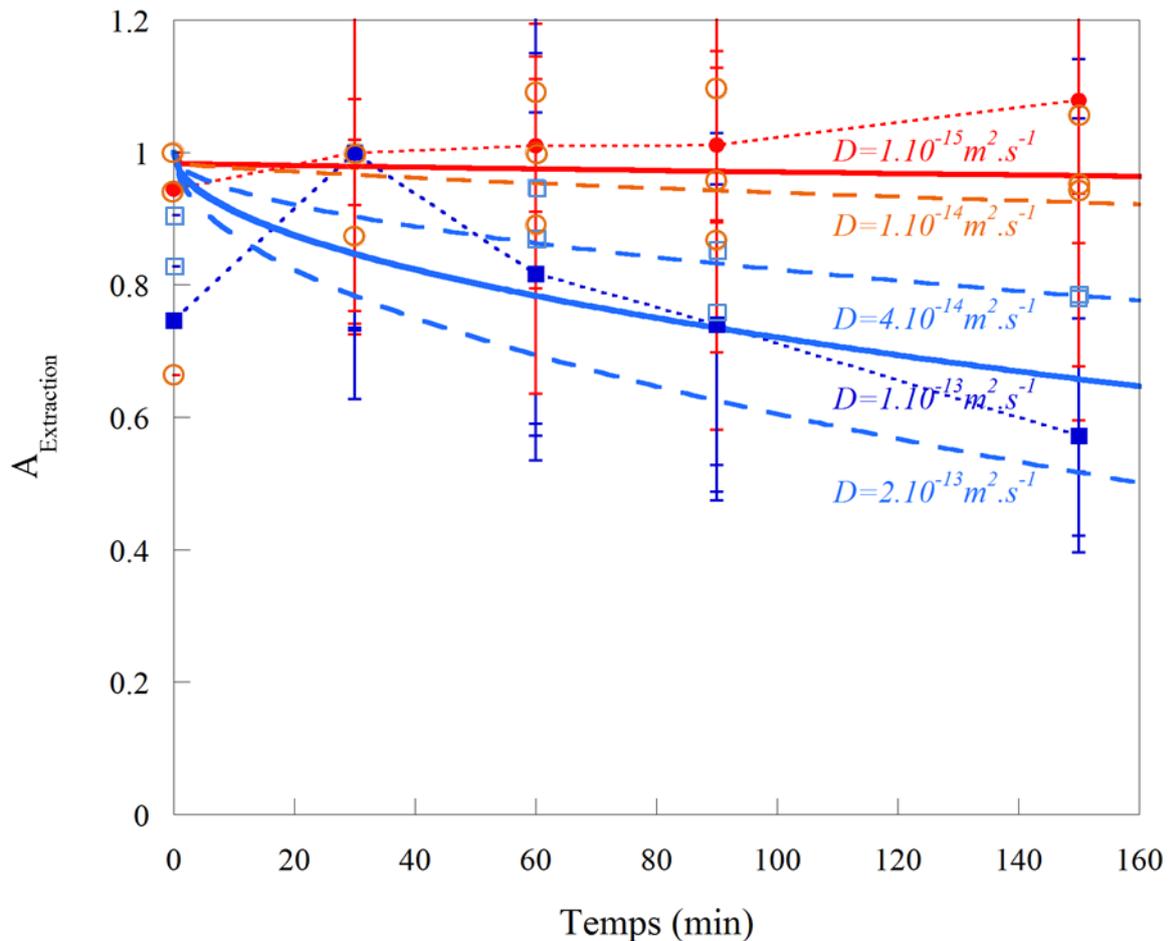
de ligne de base. On a un effet de la correction de ligne de base sur une bande dont l'aire est faible plus important que dans le cas d'une aire plus grande. Ainsi on estime à 20% l'incertitude de l'aire mesurée pour les bandes les plus faibles alors que les bandes les plus intenses le sont par une incertitude inférieure à 5%. L'erreur engendrée par la décomposition des bandes est elle directement prise en compte par l'erreur standard de l'aire ( $\sigma_{Aire}$ ) donnée pour chaque bande par *PeakFit*. Typiquement, l'erreur standard de l'aire des bandes bien individualisées est largement inférieure à celle obtenue pour des bandes fortement convoluées. Les incertitudes  $\Delta(A(OH)_i)$ ,  $\Delta(A(OD)_i)$  et par conséquent  $\Delta(A(OH)_0)$  sont majorées par  $\Delta A = A \times (2 \text{ à } 20/100) + \lambda \sigma_{Aire}$  en considérant l'erreur à  $1\sigma$  ( $\lambda=1$ ). Le choix de 2 à 20% dépend des intensités des bandes et de l'impression de justesse de la ligne de base sous celles-ci. Ces pourcentages ainsi que les  $\sigma_{Aire}$  sont précisés bande par bande à chaque température en **Annexes 1, 2 et 3**. Afin d'obtenir l'incertitude après les deux calculs les formules utilisées sont :

$$\Delta(A_{Extra}) = A_{Extra} \times \sqrt{\left( \frac{\Delta(A(OH)_i) + \beta \times A(OD)_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(A(OD)_i)}{A(OD)_i}\right)^2}}{A(OH)_i + \beta \times A(OD)_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta(A(OH)_0)}{A(OH)_0}\right)^2} \quad (4.3)$$

pour l'équation 4.1, et pour l'équation 4.2 la formule d'incertitude est donnée par l'équation 4.4 :

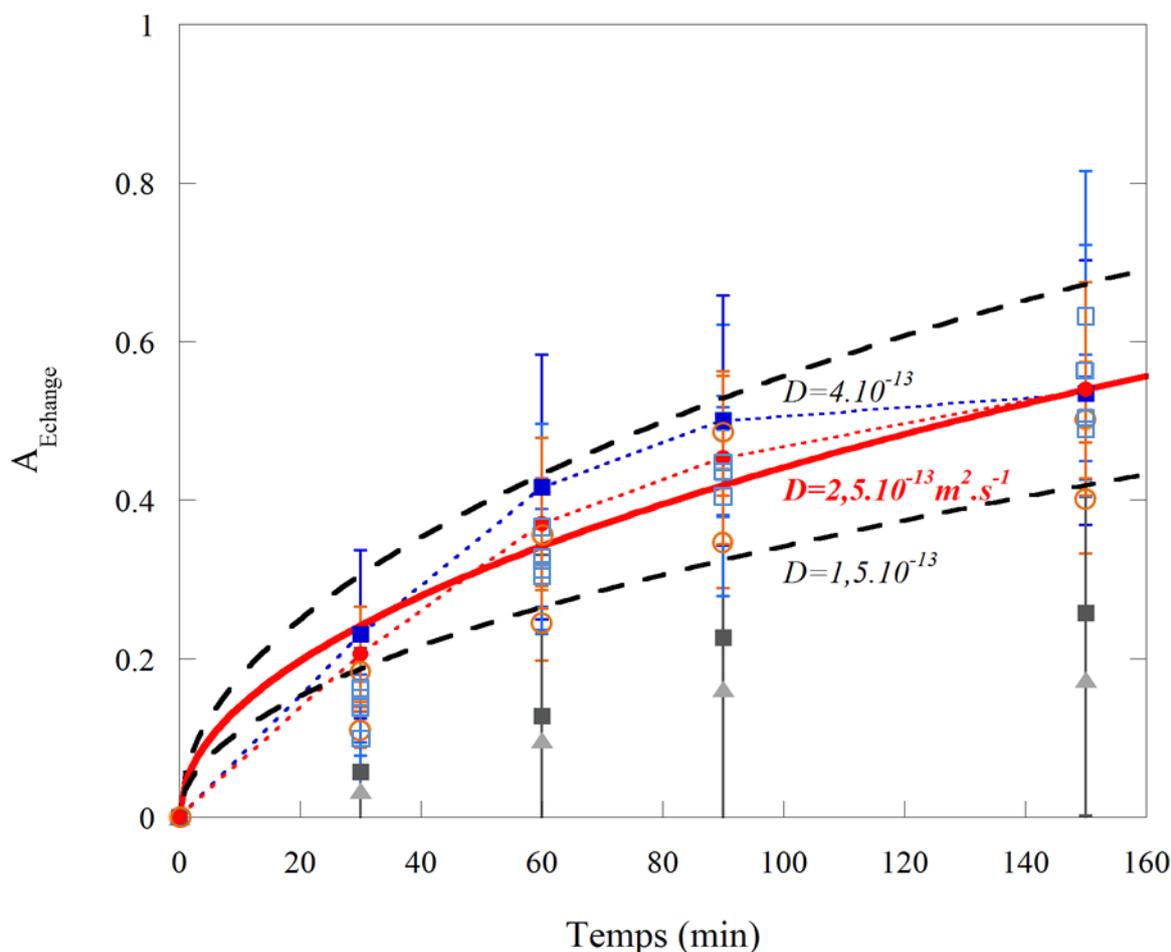
$$\Delta(A_{Ech}) = A_{Ech} \times \sqrt{\left(\frac{\Delta\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(A(OD)_i)}{A(OD)_i}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(A(OH)_i) + \beta \times A(OD)_i \times \sqrt{\left(\frac{\Delta\beta}{\beta}\right)^2 + \left(\frac{\Delta(A(OD)_i)}{A(OD)_i}\right)^2}}{A(OH)_i + \beta \times A(OD)_i}\right)^2} \quad (4.4)$$

Ces calculs faisant intervenir le coefficient  $\beta$ , il est donc nécessaire de prendre également en compte l'erreur calculée sur ce coefficient.



**Figure 4.9 :** Ajustement du coefficient d'extraction des bandes OH en fonction du temps de l'échantillon Z643\_1 à 450°C. Les cercles orangés représentent les données des bandes de type II clairement identifiées ([3729], [3523], [3207] et en pointillés et cercles pleins rouge, [3369]), les carrés vides bleus clairs représentant une partie groupe de type I, ([35XX], [3614], [36XX], et en pointillés et carrés pleins bleu foncé [34XX]) pour plus de clarté. Les courbes de diffusion sont calculées selon l'équation 2.10 (chap. 2) pour un échantillon homogène d'épaisseur 197  $\mu\text{m}$  (Ingrin et Blanchard, 2006). Ajustement par un coefficient de diffusion de  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (courbe bleue) et de  $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (courbe rouge). Les incertitudes sont prises en compte par les bornes illustrées en pointillés.

Dans certains cas, afin d'améliorer les incertitudes, nous utiliserons également les valeurs  $A_{\text{Extraction}}$  et  $A_{\text{Echange}}$  de certains doublets et triplets de bandes. La notation utilisée est alors la suivante : [33XX] représente le triplet de bandes principales [3325]-[3349]-[3369]. De même, [34XX] représente le doublet [3457]-[3470], [35XX] le doublet [3567]-[3579] et enfin [36XX] le triplet [3614]-[3639]-[3667]. Cependant les bandes sont toujours étudiées individuellement tout en permettant d'obtenir des données supplémentaires moins dépendantes de la décomposition.



**Figure 4.10 :** Ajustement du coefficient de diffusion d'échange hydrogène-deutérium pour l'échantillon Z643\_1 à 450°C. Bandes de type II ([3523] et [3369] en orangé, [3729] en rouge et pointillés) ; les bandes de type I ([3325], [33XX] et [36XX] en carrés vides bleus clairs, et [34XX] en bleu foncé et pointillés) les deux séries notablement plus basses (triangles gris clairs pour [3207]/[2374] et carrés gris foncés pour [3579]-[3567]/[2645]-[2635]). Le coefficient de diffusion d'échange H-D (courbe pleine en rouge déterminée sur les bandes de type II) est de  $2,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les pointillés noirs figurent l'incertitude pour l'ajustement du coefficient de diffusion d'échange.

La **Figure 4.9** représente l'évolution de  $A_{\text{Extraction}}$  en fonction du temps pour les deux types de bandes avec leur ajustement par une loi de diffusion (Equation 2.10). Dans le cas de l'échantillon Z643\_1 le coefficient d'extraction  $D_{\text{Extraction}}$  obtenu est de  $1 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\text{Log} D_{\text{Extraction}} = -13,0 (\pm 0,4)$   $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour les bandes de type I et inférieur ou égal à  $1 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\text{Log} D_{\text{Extraction}} \leq -15,0 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour les bandes de type II (**Figure 4.9**). On peut remarquer que même les bandes de type I sont affectées par la réorganisation structurale avec l'exemple de l'évolution de  $A_{\text{Extraction}}$  pour [34XX] (doublet [3470]-[3457]). Cependant cet effet est contrebalancé par le fait qu'une fois le processus de diffusion bien avancé,  $A_{\text{Extraction}}$  est uniquement dépendant de celui-ci et décrit uniquement ce phénomène.

Pour les coefficients de diffusion d'échange hydrogène-deutérium, les bandes les plus stables sont bien sûr privilégiées car elles sont moins affectées par l'extraction de l'hydrogène. Cependant

les valeurs obtenues pour les deux types de bandes sont suffisamment proches pour qu'il soit intéressant de les représenter également sur la **Figure 4.10** ces dernières présentant cependant une plus grande dispersion. Elles n'ont pas été utilisées pour l'ajustement du coefficient de diffusion d'échange. On obtient ainsi un coefficient de  $2,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $\text{Log}D_{\text{Echange}} = -12,6 (\pm 0,2) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). L'évolution apparemment plus lente des couples [3207]/ [2374] et somme des bandes [3567]-[3579]/[2635]-[2645] est attribuée à la difficulté pour estimer la valeur exacte de l'absorbance intégrale (aire sous la bande) des bandes OD dans ces expériences. L'impact de l'erreur de la correction de ligne de base due à la présence des vibrations du  $\text{CO}_2$  pour la bande [2374] ainsi que les faibles intensités de [2645] et [2635] face aux erreurs de correction de ligne de base dans cette région amène à une sous-estimation du coefficient d'échange pour ces bandes.

## II2. CARACTERISATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A 350°C (ECHANTILLON Z643\_3)

Z643\_3 est un échantillon polycristallin de wadsleyite homogène dont la taille de grain est de 4  $\mu\text{m}$  entouré par le reste de la capsule de platine. Il se présente également sous la forme d'un disque de 1,2 mm de diamètre (capsule comprise) poli sur les deux faces dont l'épaisseur est de 199  $\mu\text{m}$ . Les spectroscopies Raman et infrarouge n'ont montré aucune phase additionnelle.

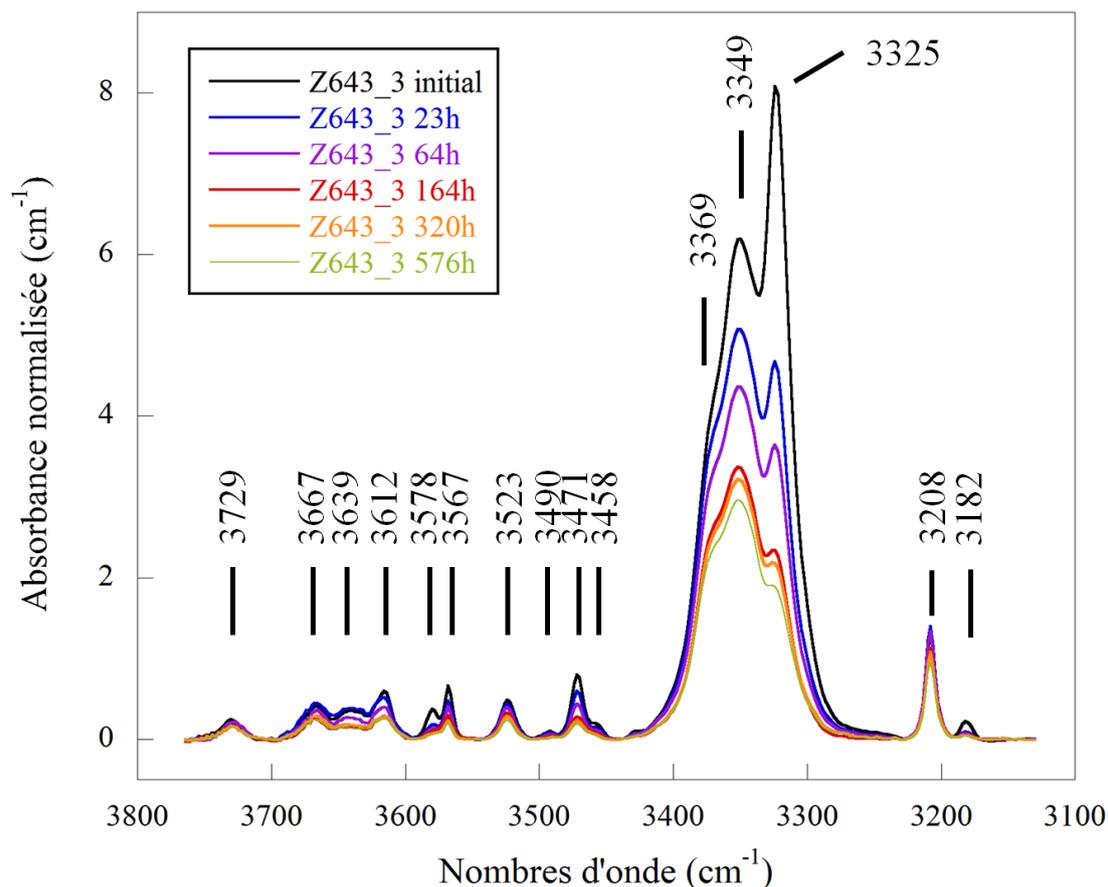
Les expériences de recuits sous atmosphère deutérée à 350°C pour l'échantillon Z643\_3 se sont réalisées sur une durée totale cumulée de 576 heures. Il y a cinq lots de 8 points de mesure comprenant les mesures avant échange hydrogène-deutérium. En suivant la procédure indiquée précédemment, nous avons construit le spectre moyen « meanZ643\_3 » pour chaque étape et étudié son évolution dans la région OH (3800-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) (**Figure 4.11**) et dans la région OD (2800-2200  $\text{cm}^{-1}$ ) (**Figure 4.12**).

### II2A. SPECTRE INITIAL DE Z643\_3

Le spectre initial de l'échantillon Z643\_3 est similaire à celui de l'échantillon précédent avec le triplet de bandes (3325, 3349 et 3369  $\text{cm}^{-1}$ ) caractéristique du spectre de la wadsleyite (**Figure 4.11**). On peut également distinguer les bandes plus petites (3182, 3208, 3458, 3471, 3490, 3523, 3567, 3578, 3612, 3639, 3667 et 3729  $\text{cm}^{-1}$ ). Parmi ces bandes, seul le petit rebond [3490] diffère du spectre précédent mais son intensité laisse supposer qu'il n'était pas suffisamment fort pour être détecté sur le spectre précédent. De ce spectre, la teneur en eau que l'on calcule par la calibration de *Libowitzky et Rossman (1997)* est de 0,008 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ . Aucune perturbation particulière n'a été notée dans la zone O-D du spectre initial.

## II2B. EVOLUTION DES SPECTRES DE LA REGION O-H

D'une manière générale, l'évolution du spectre de la région O-H est comparable à celle de l'échantillon précédent avec la présence des bandes « stables » [3207], [3369], [3523] et [3729] (**Figure 4.11**). Le phénomène de rééquilibrage structural qui entraîne la décroissance de la bande principale [3325] explique également la faible évolution des autres bandes entre le spectre infrarouge initial et celui obtenu après le premier recuit d'échange H-D.

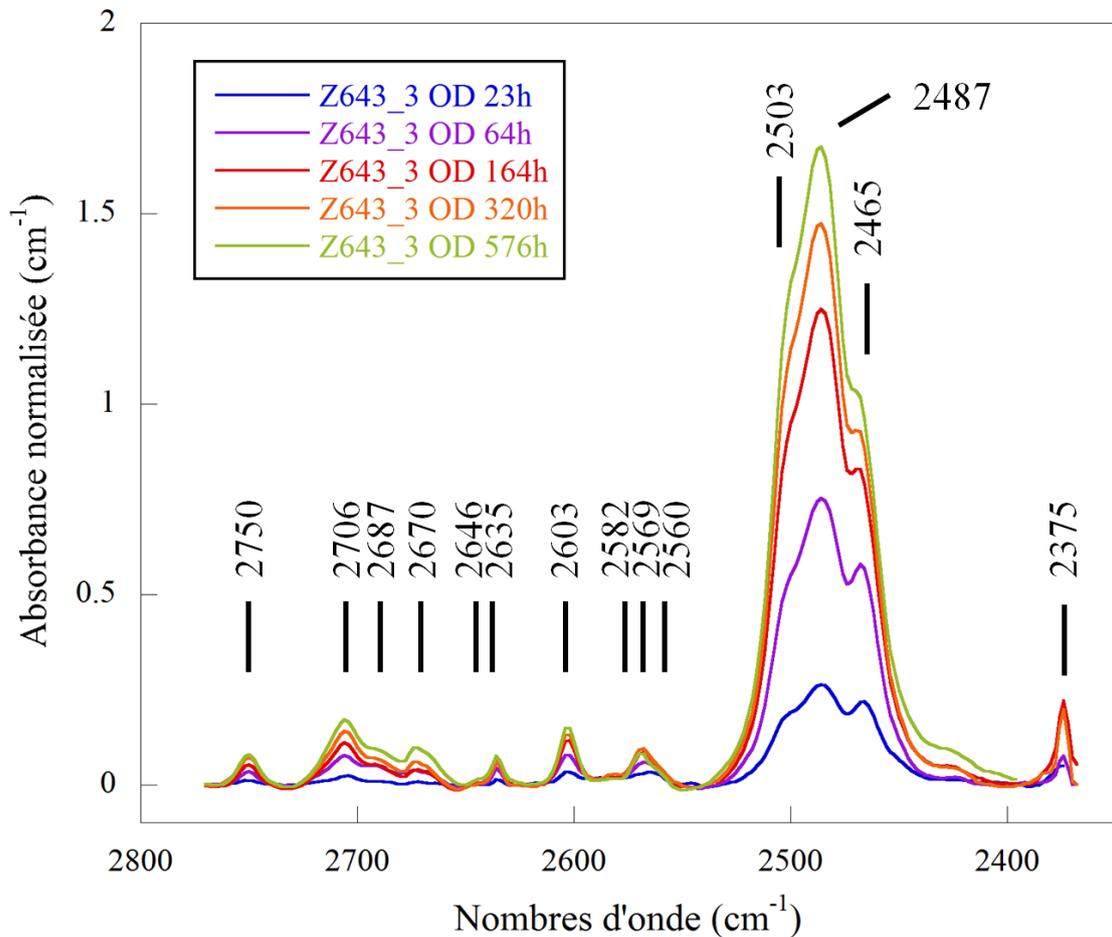


**Figure 4.11** : Evolution du spectre moyen de Z643\_1 en fonction du temps de recuit à 350°C pour la région OH (spectre somme des 8 points de mesure/8).

## II2C. EVOLUTION DES SPECTRES DE LA REGION O-D

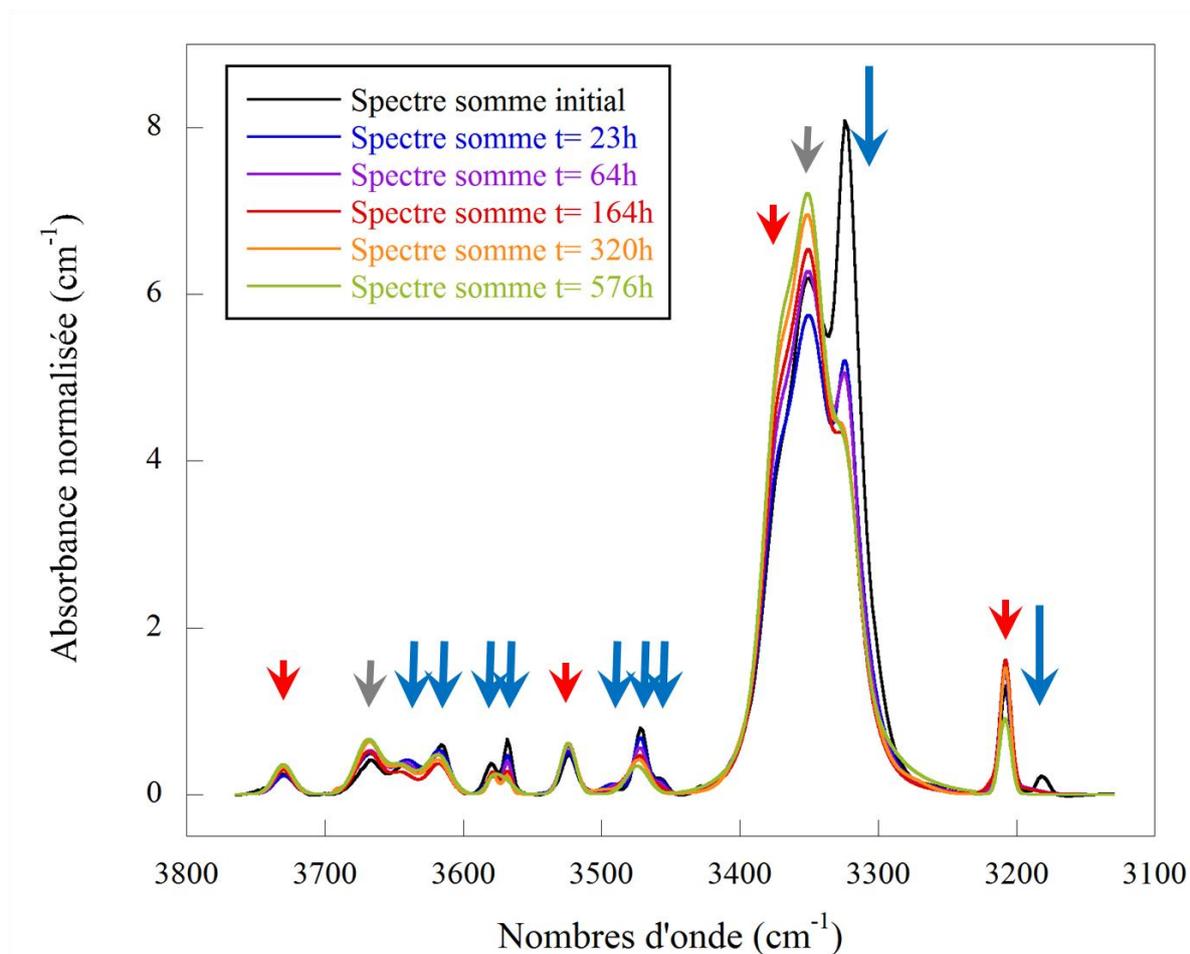
Tout comme lors de l'échange à 450°C, les bandes de la zone O-D augmentent de façon homogène avec le temps d'échange H-D. (**Figure 4.12**). Pour les mêmes raisons que précédemment seule [3182] reste impossible à isoler lors de sa deutération et celle du couple [3207]/[2374] reste difficile à estimer correctement. En reconstruisant les spectres somme virtuels des espèces hydratées toujours avec le même coefficient  $\beta$  de 2,51, les dynamiques relatives sont similaires à celles observée à 450°C entre bandes de type I et bandes de type II (**Figure 4.13**). Il y a toutefois un comportement plus « lent » observable pour la bande de type I [3667], mais il est difficile de

déterminer si cela est un effet dû à la correction de ligne de base ou un comportement réellement plus lent. On remarque également que [3182] décroît très rapidement tout comme à 450°C et disparaît presque intégralement.



**Figure 4.12** : Evolution du spectre moyen de Z643\_3 en fonction du temps de recuit à 350°C pour la région OD.

Comme pour le recuit à 450°C les bandes de type II ne montrent pas de pertes vraiment significatives. Comme pour l'échantillon précédent, [3667] et [3349] ont une cinétique plus lente, comme celles des bandes de type II. Pour le moment avec les réserves que l'on doit garder par rapport aux erreurs de ligne de base et la décomposition, nous supposons ces deux bandes appartiennent aux bandes de type II même si ces bandes ne sont pas utilisées dans les ajustements de cinétique d'extraction pour les mêmes raisons.

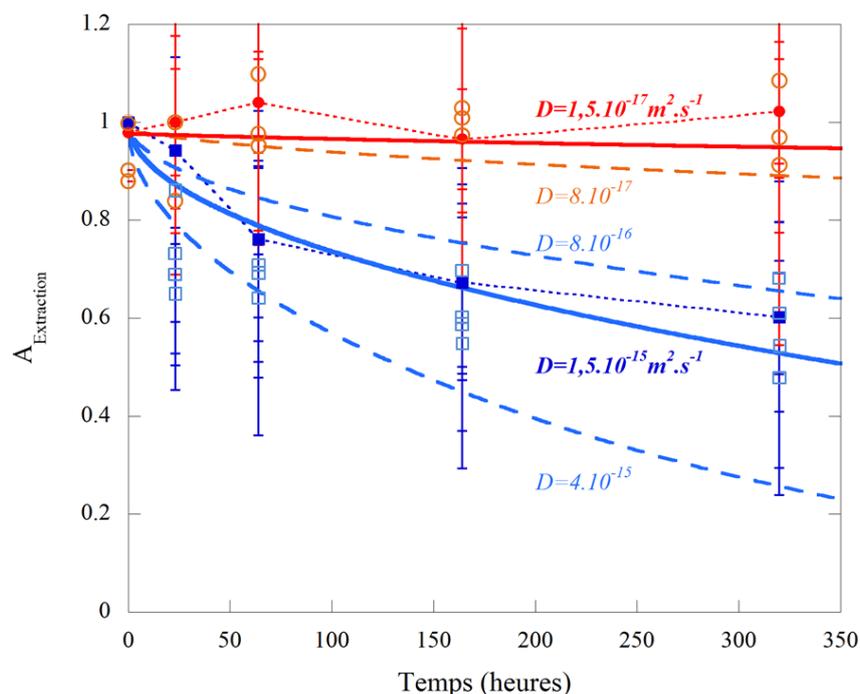


**Figure 4.13** : Spectres somme virtuels des espèces hydratées en fonction du temps pour Z643\_3 à 350°C, les bandes stables sont pointées par des flèches rouges, celles de type I par des flèches bleues, les très rapides dues au réajustement local par les grandes flèches bleues et celles dont le caractère stable est plus incertain par des flèches grises.

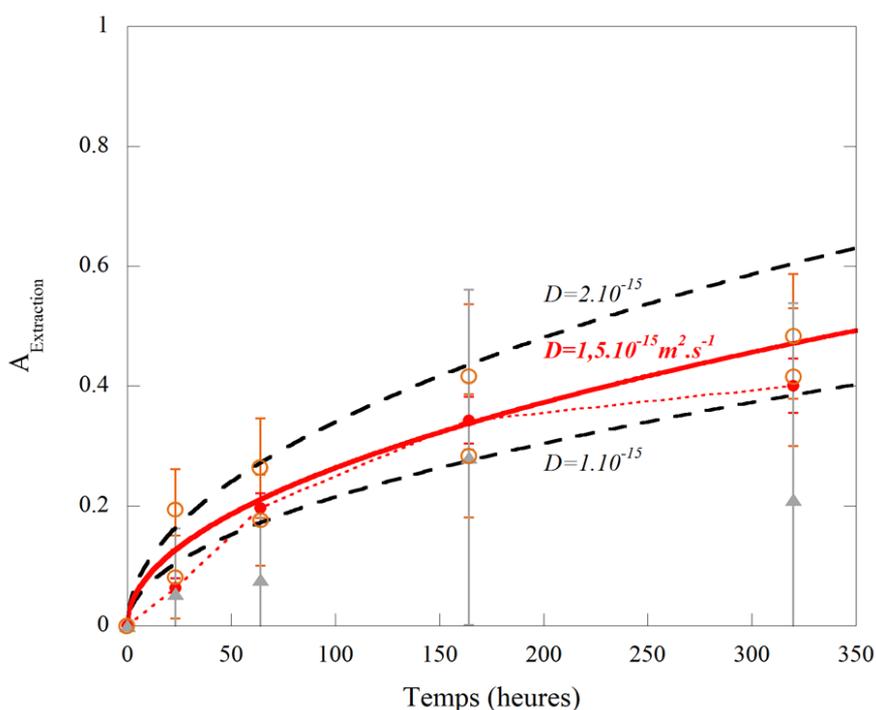
## II2D. EXTRACTION ET ECHANGE HYDROGENE-DEUTERIUM A 350°C

L'ajustement des coefficients de diffusion d'extraction montre également deux cinétiques bien distinctes entre bandes de type I et bandes de type II (**Figure 4.14**). Les coefficients de diffusion d'extraction respectifs sont de  $1,5 \times 10^{-15}$  ( $\text{Log}D_{\text{Extraction}} = -14,8(\pm 0,4)$ ) et inférieur à  $1,5 \times 10^{-17}$  ( $\text{Log}D_{\text{Extraction}} \leq -16,8$ )  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Dans le cas des coefficients de diffusion d'échange hydrogène-deutérium, seules les bandes les plus stables sont utilisées. Cependant les valeurs obtenues entre bandes de type I et bandes de type II sont similaires comme précédemment (**Figure 4.10**). Pour l'échantillon Z643\_3 à 350°C, l'ajustement donne un coefficient de diffusion d'échange de  $1,5 \times 10^{-15}$  ( $\text{Log}D_{\text{Echange}} = -14,8(\pm 0,2)$ )  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (**Figure 4.15**).



**Figure 4.14 :** Ajustement du coefficient d'extraction des bandes OH de l'échantillon Z643\_3 à 350°C. Sont représentées, 4 bandes de type I en carrés bleus ([3639], [3567], [3325] et [3470] en pointillés et carrés pleins) et les bandes de type II en cercles vides orangés ([3729], [3523], [3207] et [3369] en pointillés et cercles pleins rouges). Leur coefficient de diffusion d'extraction respectifs sont de  $1,5 \times 10^{-15}$  (en bleu) et inférieurs à  $1,5 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  (en rouge).



**Figure 4.15 :** Ajustement du coefficient de diffusion d'échange hydrogène-deutérium pour l'échantillon Z643\_3 à 350°C pour les données des bandes stables ([3207] (triangles gris), [3369] (pointillés et cercles rouges pleins), [3523] et [3729]). Le coefficient de diffusion d'échange H-D ajusté (en rouge) est de  $1,5 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . On remarque également le décalage produit par l'erreur de ligne de base sur les mesures de [3207].

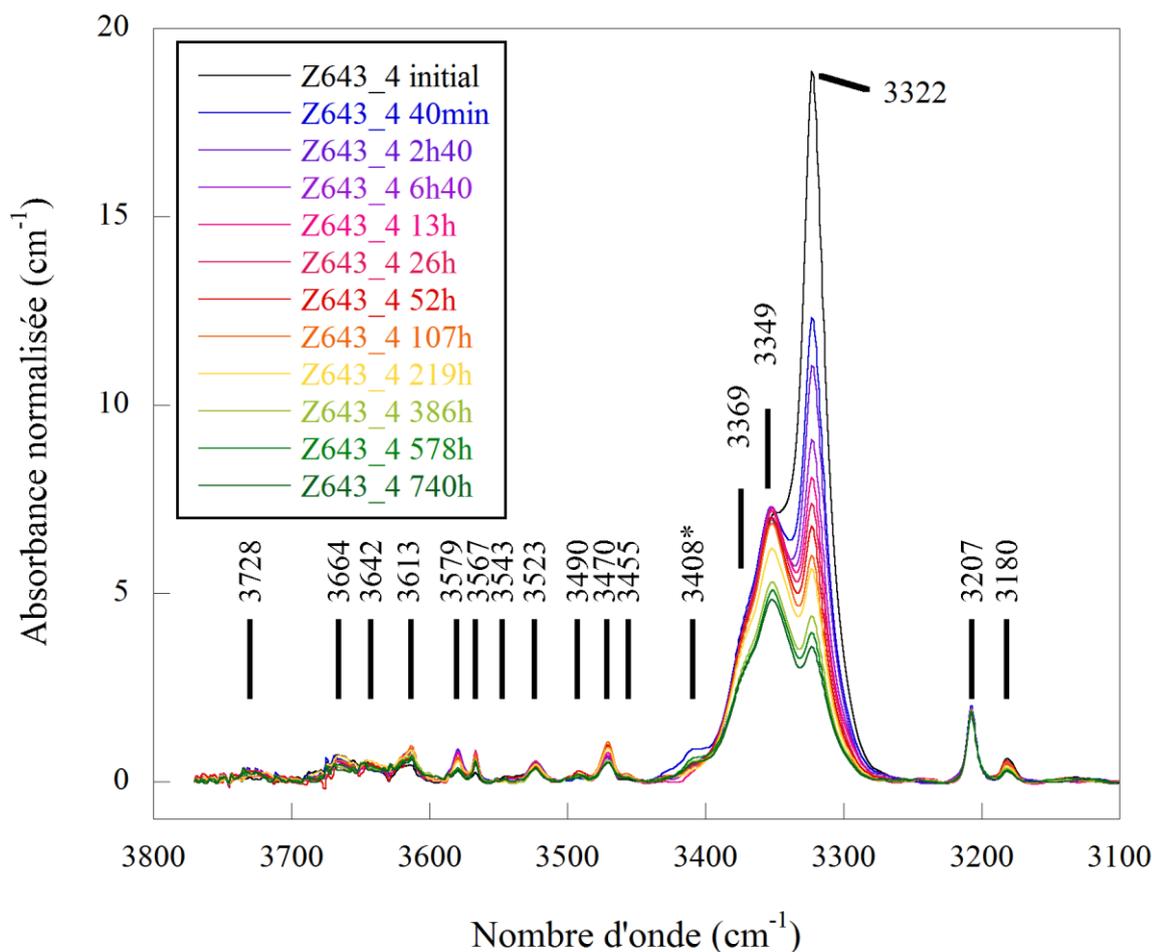
### II3. CARACTERISATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION A 300°C (ECHANTILLON Z643\_4)

Tout comme les deux échantillons précédents, Z643\_4 est un échantillon polycristallin de wadsleyite homogène dont la taille de grain est de 4  $\mu\text{m}$  entouré par le reste de la capsule de platine. Il se présente sous la forme d'un disque de 1,2 mm de diamètre (capsule comprise) poli sur les deux faces dont l'épaisseur est de 56  $\mu\text{m}$ . Les spectroscopies Raman et infrarouge n'ont également montré aucune phase additionnelle excepté le petit rebond à 3408  $\text{cm}^{-1}$  dont la faible intensité permet de négliger la présence en traces de phase B.

Les expériences de recuits sous atmosphère deutérée à 300°C pour l'échantillon Z643\_4 se sont réalisées sur une durée totale cumulée de 740 heures. Il y a douze lots de 14 points de mesure comprenant les mesures avant échange hydrogène-deutérium. En suivant la procédure indiquée précédemment, nous avons construit le spectre moyen « meanZ643\_4 » pour chaque étape et étudié son évolution dans la région OH (3800-3100  $\text{cm}^{-1}$ ) (**Figure 4.16**) et dans la région OD (2800-2200  $\text{cm}^{-1}$ ) (**Figure 4.17**).

#### II3A. SPECTRE INITIAL DE Z643\_4

Le spectre initial de l'échantillon Z643\_4 est similaire à ceux des échantillons précédents avec le triplet de bandes (3322, 3349 et avec 3369  $\text{cm}^{-1}$  plus marquée) de configuration légèrement différente mais toujours caractéristique du spectre de la wadsleyite (**Figure 4.16**). On peut distinguer moins aisément les bandes plus petites (3180, 3207, 3455, 3470, 3490, 3523, 3567, 3579, 3613, 3642, 3664 et 3728  $\text{cm}^{-1}$ ) ce qui est dû au rapport signal sur bruit appauvri (vibrations de la vapeur d'eau entre 3800 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ ) par l'épaisseur très fine de l'échantillon malgré l'emploi de la moyenne de 14 spectres infrarouges différents pour reconstruire un spectre moyen. En effet, les 56  $\mu\text{m}$  d'épaisseur ne représentent qu'un quart de l'épaisseur de chacun des deux autres échantillons. De ce spectre, la teneur en eau que l'on calcule par la calibration de *Libowitzky et Rossman (1997)* est de 0,012 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  ce qui est légèrement supérieur aux deux autres mesures mais dans la barre d'erreur. On peut noter la présence du petit rebond à 3408  $\text{cm}^{-1}$  qui montre la présence variable et en traces de phase B.

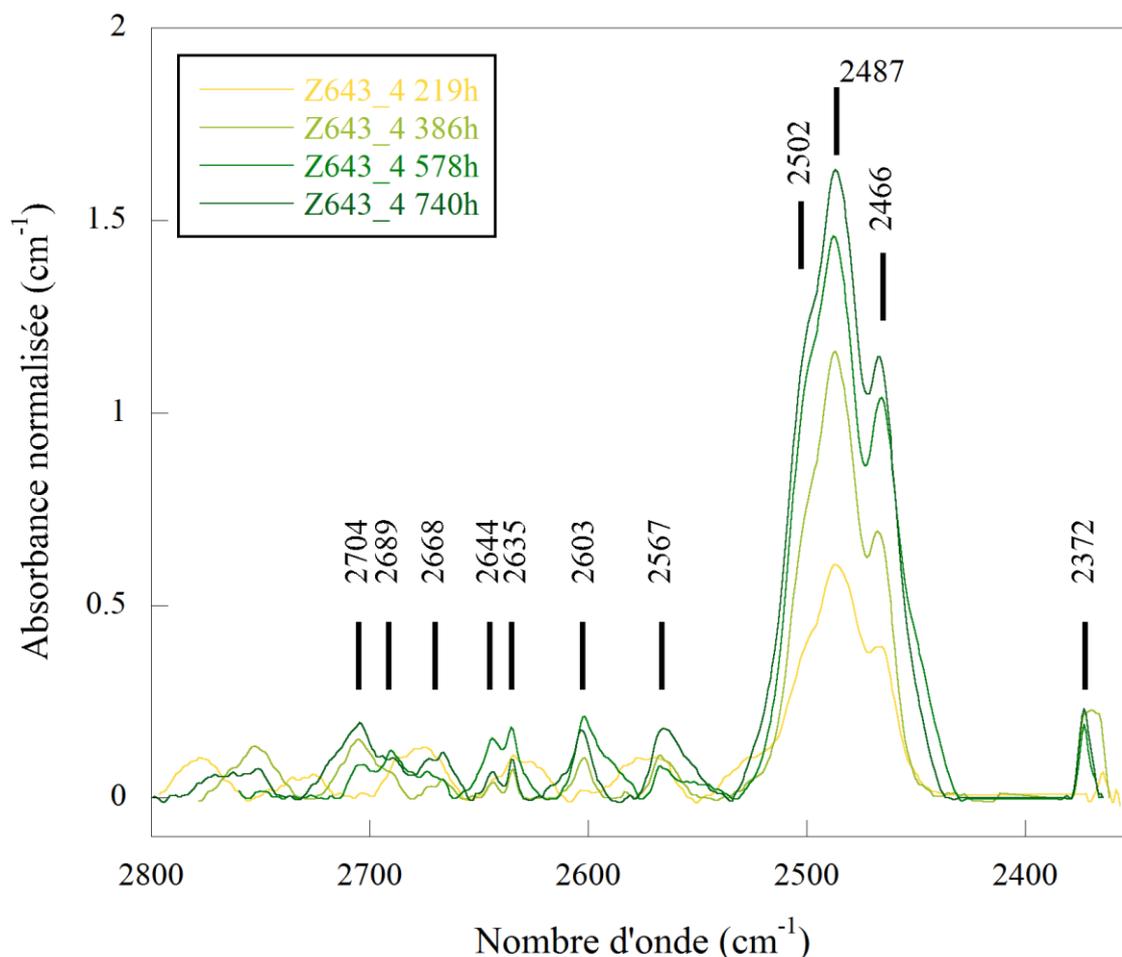


**Figure 4.16 :** Evolution du spectre moyen de Z643\_4 en fonction du temps de recuit à 300°C pour la région OH (spectre somme des 14 points de mesure/14). La bande à 3408  $\text{cm}^{-1}$  indique une présence de traces de phase B.

### II3B. EVOLUTION DES SPECTRES DE LA REGION O-H

D'une manière générale, l'évolution du spectre de la région O-H est comparable avec celle des échantillons précédents avec la présence des bandes « stables » [3207], [3369], [3523] et [3729] (**Figure 4.16**). La forte décroissance de la bande principale [3325] fait augmenter les autres bandes jusqu'à 52h ([3470], [3523], [3567] et [3614]) selon les bandes. Il y a toutefois des détails qui diffèrent des échantillons précédents comme la bonne séparation du doublet à [3579]-[3567] et la variation plus lente du rééquilibrage structural qui permet de visualiser la décroissance de [3325] mais également de [3182].

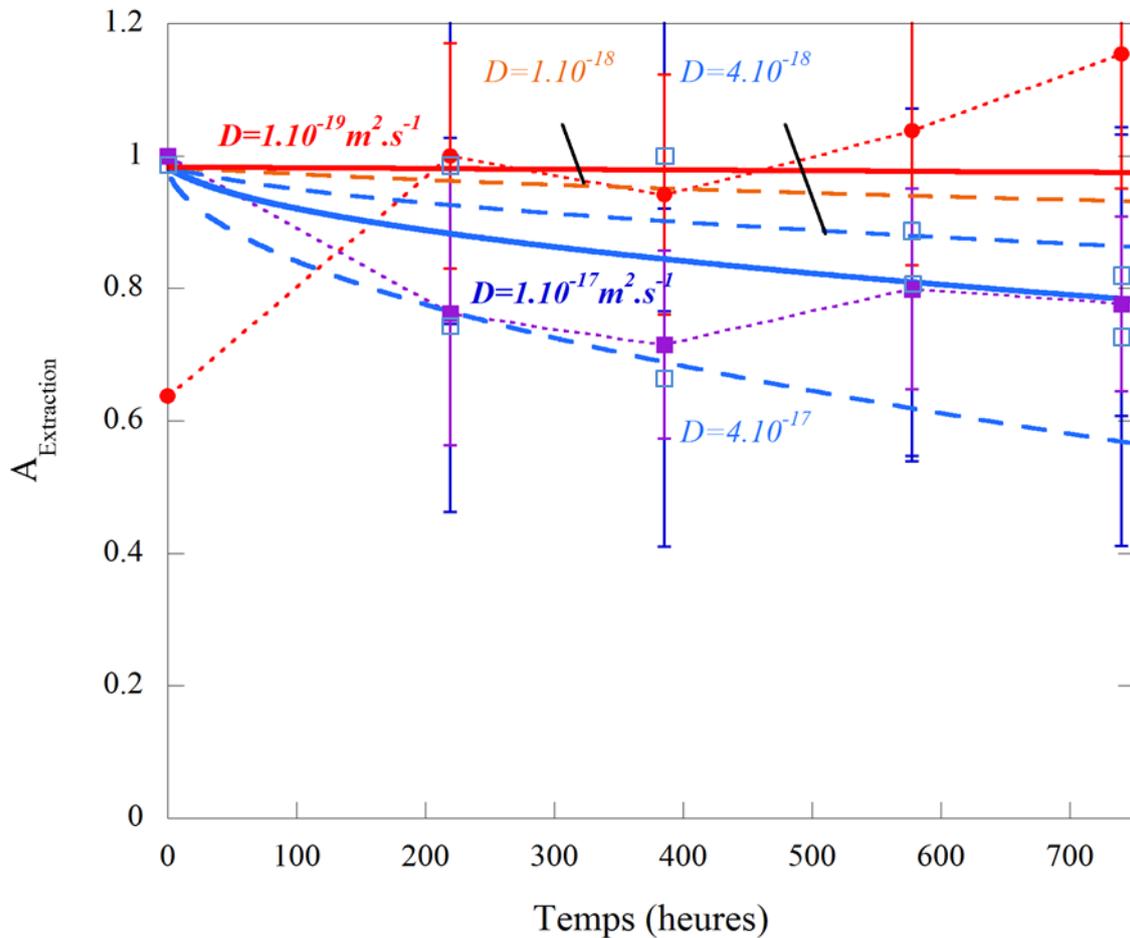
## II3C. EVOLUTION DES SPECTRES DE LA REGION O-D



**Figure 4.17** : Evolution du spectre moyen de Z643\_4 en fonction du temps de recuit à 300°C pour la région OD. Les oscillations sur le spectre sont telles qu'elles sont très difficiles à corriger et affecte la qualité du spectre. Seul le triplet de bandes principales est utilisable.

La faible épaisseur de l'échantillon (56  $\mu\text{m}$ ) a favorisé la génération de fortes interférences dont une partie a pu être traitée par génération de sinusoïdes de correction cependant certaines phases ont des amplitudes maximales masquées par les bandes OD ce qui rend toute correction supplémentaire aléatoire. Malgré la qualité des spectres obtenus, sur le triplet de bandes principales, on remarque que tout comme lors des échanges précédents, les bandes de la zone O-D augmentent de façon homogène avec le temps d'échange H-D (**Figure 4.17**). On peut déterminer la plupart des nombres d'onde des bandes O-D, mais difficilement quantifier les aires des bandes les plus faibles. Les rapports  $\nu(\text{OH})/\nu(\text{OD})$  de quasiment chaque bande sont accessibles mais empêche toute utilisation des rapports des absorbances intégrales avec les bandes OH en dehors des bandes du triplet principal.

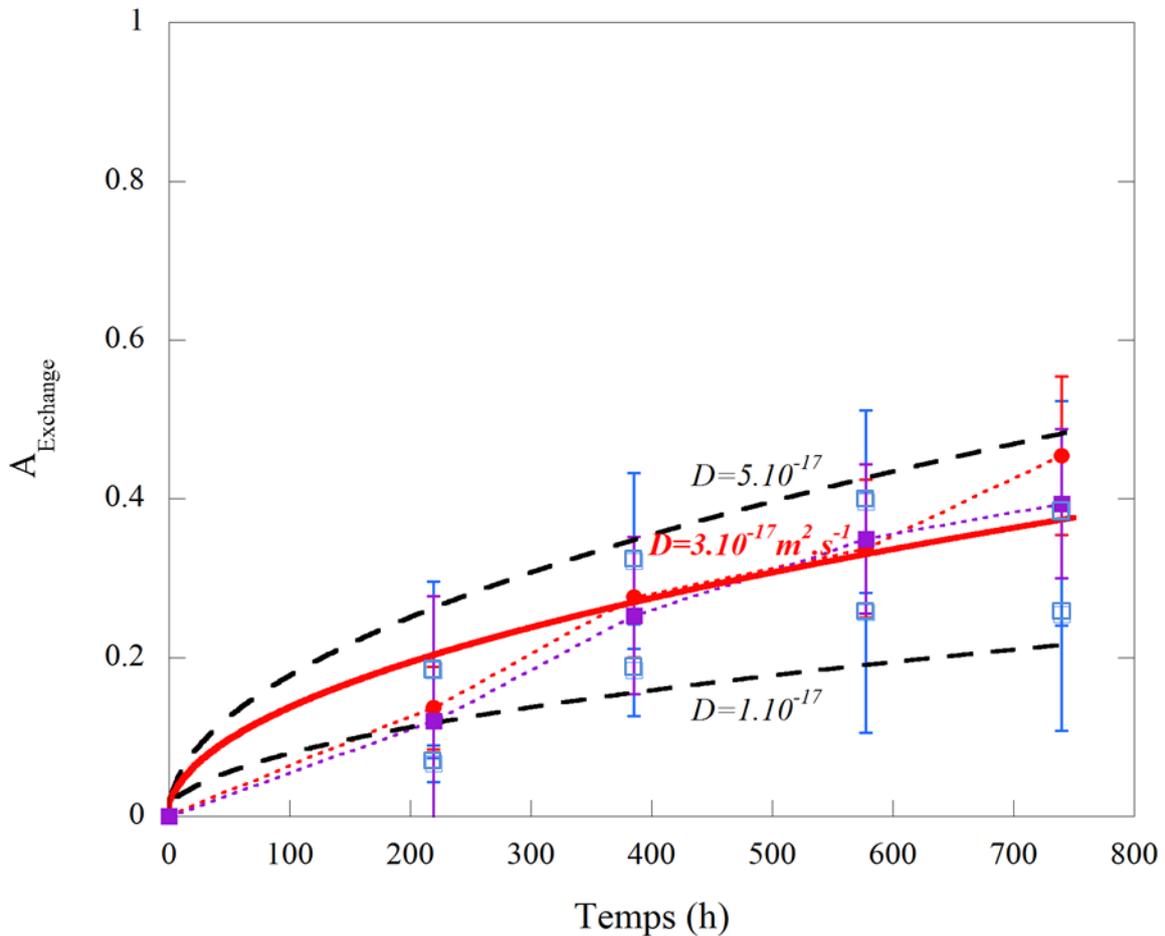
### II3D. EXTRACTION ET ECHANGE HYDROGENE-DEUTERIUM A 300°C



**Figure 4.18** : du coefficient d'extraction des bandes OH de l'échantillon Z643\_4 à 300°C. Seules les bandes du triplet sont utilisées, la bande lente [3369] (cercles et pointillés rouges) sert de référence pour les bandes de type II, [3325] ainsi que le triplet complet [33XX], (la somme totale du triplet de bandes en pointillés violets) qui se comporte comme une bande de type I pour les 2 autres températures. Les coefficients de diffusion d'extraction sont de  $1 \times 10^{-17}$  (bleu) et inférieur à  $1 \times 10^{-19}$   $m^2.s^{-1}$  (rouge) pour les bandes de type I et de type II respectivement.

Les coefficients de diffusion d'extraction sont calculés sur les bandes qui composent le triplet principal des spectres. Ainsi il y a une bande rapide ([3325]) et deux bandes lentes dont une seule ([3369]) est utilisable. En effet, considérant les erreurs induites par l'incertitude sur  $\beta$  et par la décomposition pour [3349], cette bande de type II, ne peut être utilisée ici compte tenu de la qualité médiocre du spectre OD qui ajoute encore à l'imprécision d'un tel ajustement. Egalement illustré et juste à titre indicatif, l'évolution de la totalité du triplet ([33XX]) est indiquée sur les **Figures 4.18** et **4.19** en violet. L'évolution de la somme de ces trois bandes tend vers celui des bandes du type I du fait des proportions et des cinétiques des différentes bandes qui le composent. Les coefficients de

diffusion d'extraction respectifs sont pour la bande lente inférieur à  $1 \times 10^{-19}$  ( $\text{Log}D_{\text{Extraction}} \leq -19,0$ ) et pour les bandes de type I de  $1 \times 10^{-17}$  ( $\text{Log}D_{\text{Extraction}} = -17,0(\pm 0,6)$ )  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

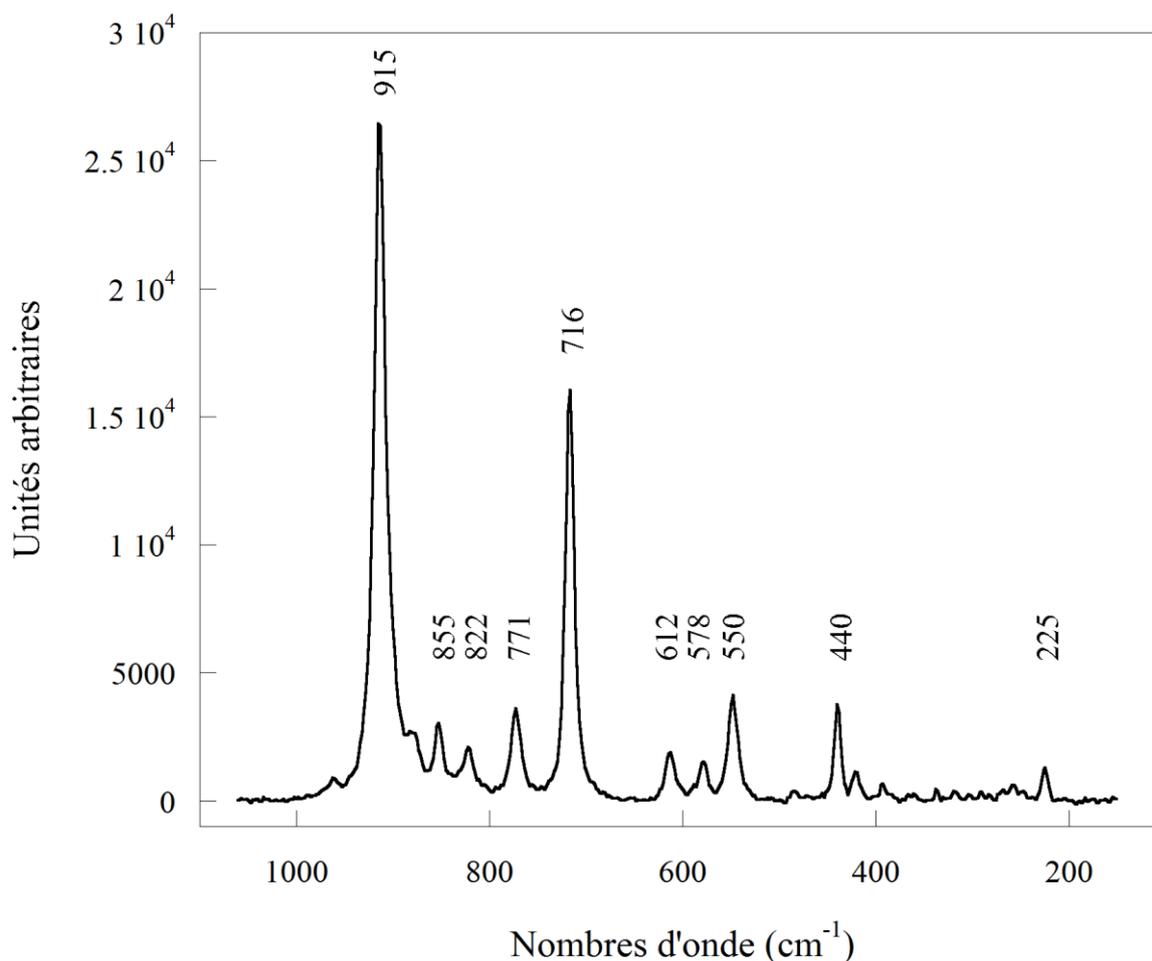


**Figure 4.19 :** Ajustement du coefficient de diffusion d'échange hydrogène-deutérium pour l'échantillon Z643\_4 à 300°C pour les bandes du triplet ([3369] (pointillés rouges), [3325] (carrés bleus) ainsi que [33XX] (en violet)). Le coefficient de diffusion d'échange H-D (en rouge) est ajusté à  $3 \times 10^{-17} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Dans le cas des coefficients de diffusion d'échange hydrogène-deutérium, les bandes disponibles étant rares, nous avons utilisés la totalité des bandes indépendamment de leur cinétique d'extraction. La **Figure 4.19** montre bien que le coefficient d'échange ajusté en utilisant l'équation (4.2) est quasi indépendant de la nature des bandes utilisées. Pour l'échantillon Z643\_4 à 300°C, l'ajustement de ce coefficient est alors de  $3 \times 10^{-17}$  ( $\text{Log}D_{\text{Echange}} = -16,5 (\pm 0,5)$ )  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  (**Figure 4.19**). Les observations à 450°C et 350°C étant assez riches en bandes disponibles pour faire la comparaison entre bandes de type I et bandes de type II pour l'ajustement du coefficient d'échange H-D, il a été démontré qu'à part dans les cas d'erreurs imputables soit à la correction de ligne de base (*i.e.* [3207]) ou à la décomposition par *PeakFit* (cas des bandes [3667]-[3639]-[3614] qui cumulent aussi une fluctuation de la ligne de base), l'ajustement du coefficient de diffusion d'échange H-D dépend peu du type de bande utilisée. Par conséquent, la détermination du coefficient de diffusion obtenu à

partir de ces bandes peut être considérée comme une bonne approximation du coefficient de diffusion du deutérium dans la wadsleyite.

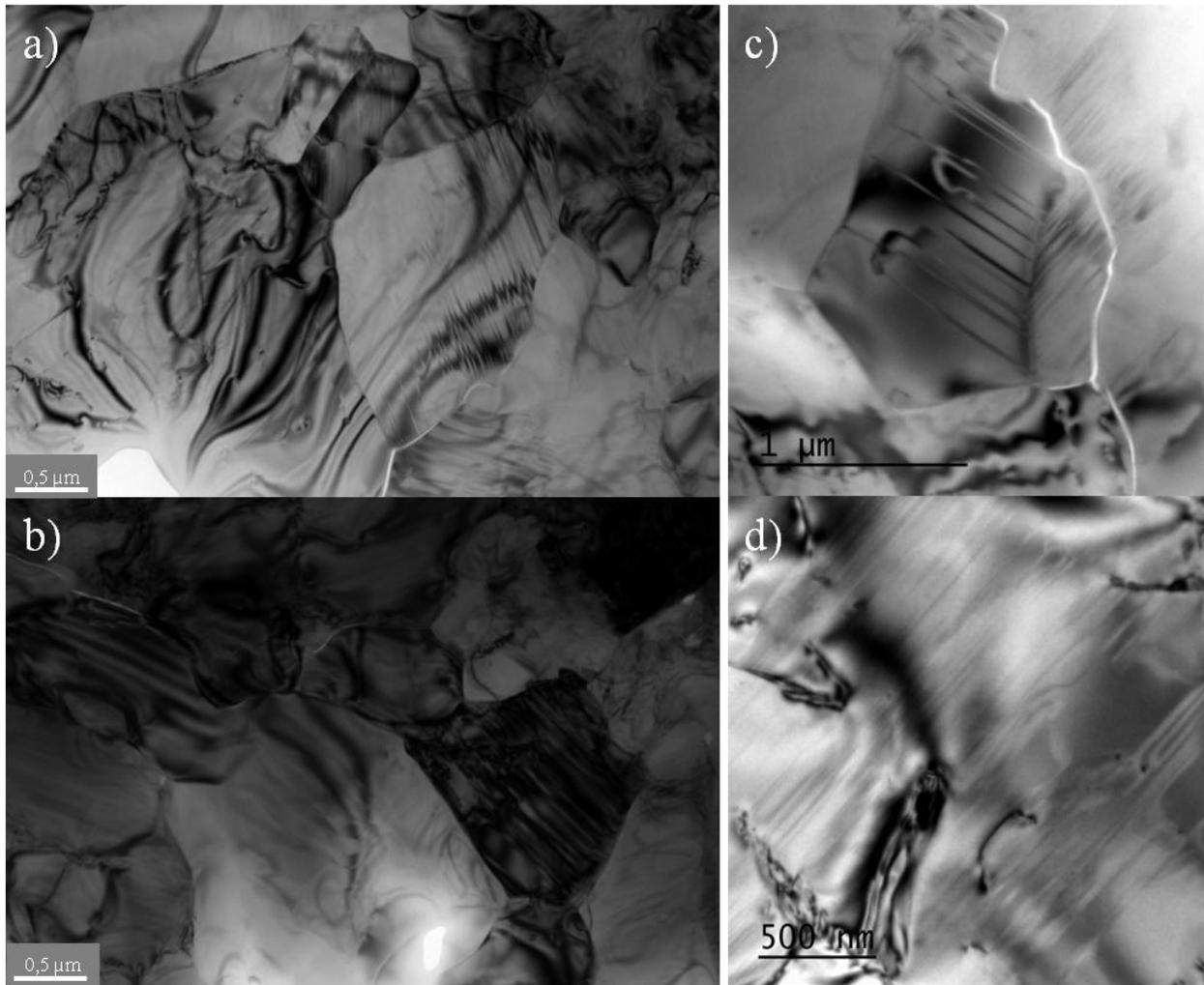
#### II.4. OBSERVATIONS COMPLEMENTAIRES SUR Z643



**Figure 4.20 :** Spectre Raman d'un échantillon issu de la synthèse Z643 avant échange hydrogène-deutérium montrant un spectre typique de la wadsleyite (hormis les bandes à 822 et 855  $\text{cm}^{-1}$  indiquant la présence de phase B en traces)

Diverses expériences et mesures viennent compléter les mesures infrarouges. Tout d'abord dans le but de confirmer la caractérisation par spectroscopie infrarouge, des mesures de spectroscopie Raman ont été effectuées sur un des échantillons avant échange H-D. Malgré les tentatives pour obtenir un signal dans le domaine des O-H, nous n'avons pu obtenir de spectres significatifs pour cette région spectrale ( $3750\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$ ). Les spectres Raman obtenus pour les bandes fondamentales ( $1200\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$ ) permettent l'identification des phases en présence. Le spectre Raman de Z643 présente clairement deux bandes très intenses à 716 et 915  $\text{cm}^{-1}$ , deux bandes intenses à 440 et 550  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que des bandes plus faibles à 225, 578, 612 et 771  $\text{cm}^{-1}$

toutes caractéristiques de la wadsleyite (**Figure 4.20**). Seules les bandes de faible intensité à 822 et 855  $\text{cm}^{-1}$  ne correspondent pas à la wadsleyite mais plutôt à la présence de traces de phase B identifiées grâce à la base de données rassemblée dans le Chapitre 3 (**Tableaux 3.3** et **3.5**). Ceci confirme bel et bien les observations des spectres infrarouges, le petit épaulement à 3410  $\text{cm}^{-1}$  est très certainement la signature d'une très faible présence de phase B.



**Figure 4.21** : Observations en MET des échantillons Z643\_2 (**a,b**) et Z643\_4 (**c,d**) montrant les joints de grains bien définis entre les différents cristaux de wadsleyite avant recuit (**a,b**) et après recuit (**c**). On peut également noter la présence de quelques dislocations sur les plus gros grains que ce soit avant (**b**) ou après recuit (**d**) ainsi que les défauts d'empilement caractéristiques de la wadsleyite.

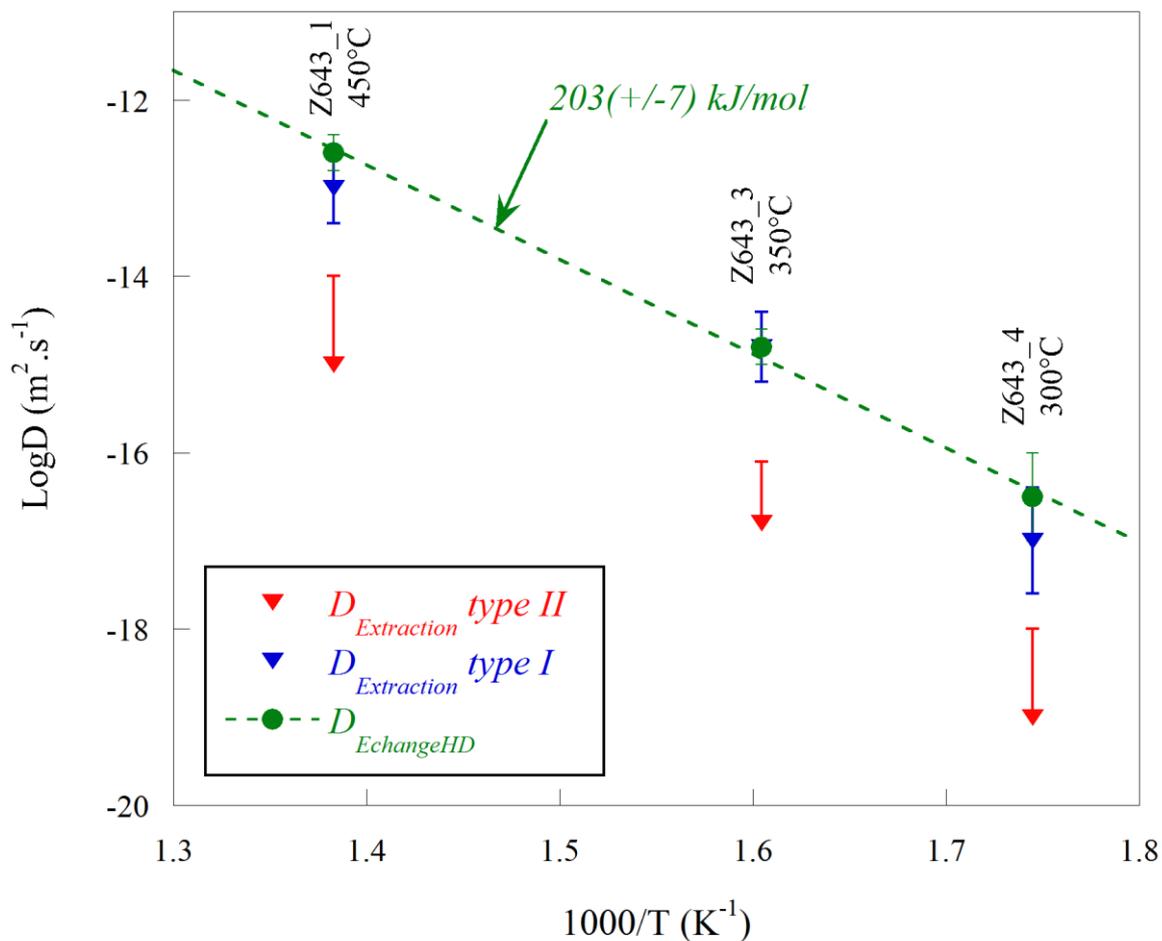
Afin de s'assurer de l'absence de précipitation au sein de nos échantillons qui se traduit par la présence de bulles d'eau liquide dans le cristal ou au niveau des joints de grain, deux séries d'observation MET ont été réalisées avant échange et après échange respectivement sur les échantillons Z643\_2 et Z643\_4. Ces observations ont également permis d'observer la fraction micrométrique de la taille de grain (**Figure 4.21**).

Les observations pour les échantillons Z643\_2 et Z643\_4 (**Figure 4.21**) ne montrent aucune inclusion fluide au sein des cristaux de wadsleyite et des joints de grains. On observe très peu de porosité (de rares vides dont un est visible **Figure 4.21b** dans le coin supérieur droit au contact du grain en axe de zone). Les cristaux de wadsleyite sont très facilement reconnaissables par leurs fautes d'empilement. La taille des sections de grain est généralement inférieure à 2  $\mu\text{m}$  avec une distribution forte autour de 0,4  $\mu\text{m}$  mais cela est principalement lié à l'échelle d'observation (les grains supérieurs à 4  $\mu\text{m}$  sont difficilement visibles du fait de la présence de la grille de support utilisée pour l'observation et du processus d'amincissement ionique). On peut également distinguer quelques dislocations présentes principalement dans des grains de plus grande taille que ce soit avant ou après recuit. Mais ces grains ne sont que de rares occurrences parmi en environnement assez pauvre en dislocations.

Une série d'observations par MEB et AFM a permis de déterminer la distribution de taille de grain pour ces échantillons dont la valeur la plus représentative est de 4  $\mu\text{m}$  après traitement par stéréographie (chapitre 3). L'imagerie par MEB montre principalement des unités autour de 4-5  $\mu\text{m}$  cependant différencier l'effet du relief de l'échantillon de la granulométrie est difficile et cela même après une attaque à l'acide. C'est grâce à l'AFM puis du traitement par stéréographie (méthode de Schwartz-Saltykov) que nous avons pu déterminer une distribution de taille de grains sur la lame Z643\_4.

## **II5. CONCLUSIONS SUR L'ÉCHANTILLON Z643**

Nous avons calculé l'évolution des coefficients de diffusion avec la température pour un échantillon le plus comparable possible puisque provenant de la même synthèse et ne montrant aucun signe particulier de gradient de taille de grain, de minéralogie hormis éventuellement une très légère variation de la teneur en eau. L'étude met en évidence la présence d'au moins deux cinétiques d'extraction avec des bandes relativement plus rapides (bandes de type I) et des bandes stables (type II [3207], [3369], [3523] et [3729] auxquelles on peut ajouter [3667] et [3349] avec prudence). Quelque soit la température expérimentale, les deux cinétiques sont clairement distinctes. Or s'il y a deux cinétiques distinctes, cela signifie qu'il y a au moins deux types de défauts différents impliqués dans la spéciation de l'hydrogène dans la wadsleyite étudiée.



**Figure 4.22 :** Graphe Arrhenius représentant les différents coefficients de diffusion mesurés sur l’ensemble des échantillons Z643. Les ajustements des coefficients de diffusion d’extraction des bandes lentes entre 450 et 300°C n’étant que des valeurs supérieures du coefficient de diffusion.

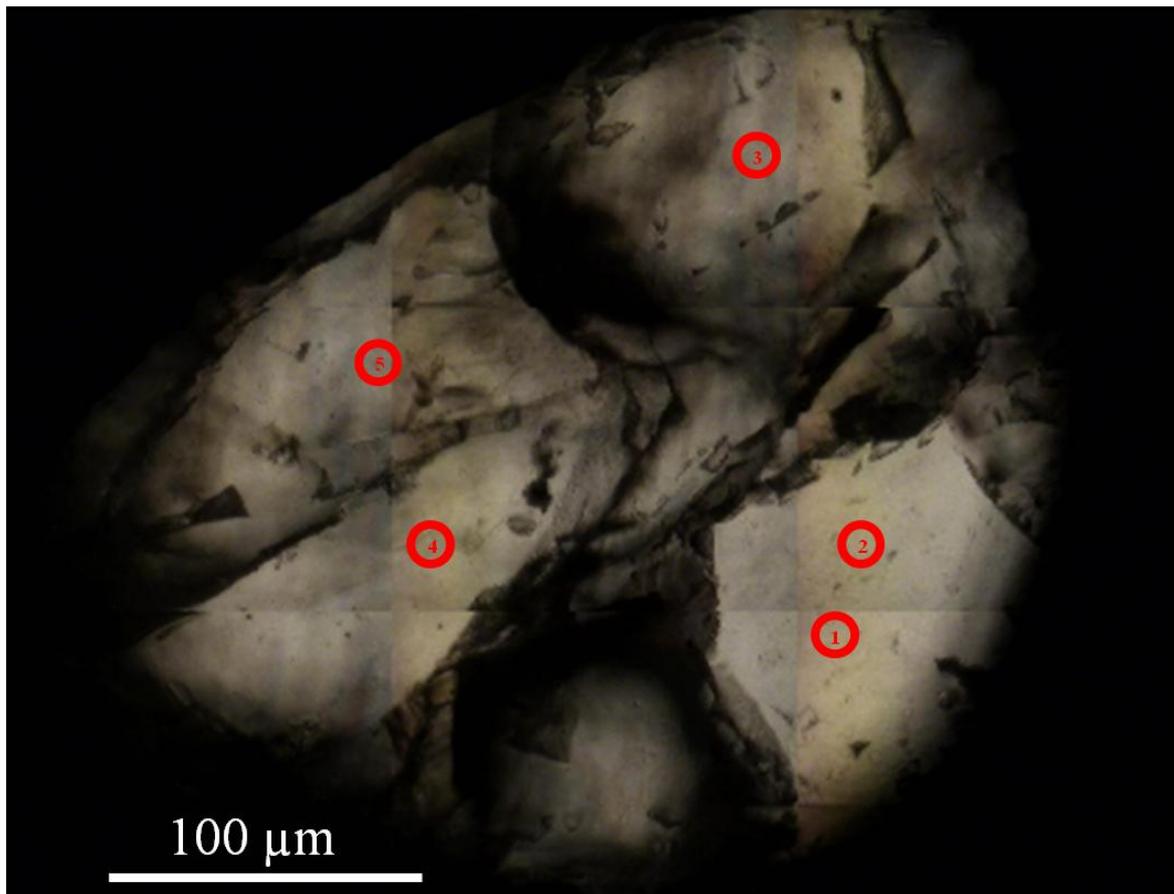
Les coefficients de diffusion d’échange hydrogène-deutérium qui mesurent la diffusion de deutérium sont indépendants du type de défaut. Ces coefficients ont été mesurés principalement à partir de l’évolution des bandes les plus stables sauf à 300°C où l’on a fait intervenir les bandes à notre disposition indépendamment de leur cinétique. Cependant démonstration avait été faite au préalable sur les premiers échantillons qu’il n’y a pas de différences importantes pour l’ajustement du coefficient d’échange H-D si l’on utilise les bandes de type I mais juste une augmentation de la dispersion autour de sensiblement la même valeur cible. Un tableau récapitulatif présente les valeurs des différents coefficients de diffusion obtenus sur Z643 (**Tableau 4.2**). La représentation des coefficients de diffusion d’échange H-D dans un diagramme d’Arrhenius (**Figure 4.22**) donne l’énergie d’activation apparente de diffusion du deutérium à pression ambiante. Cette énergie d’activation est calculée à l’aide d’une régression linéaire de type York (York, 1966) et donne  $\Delta E = 203(\pm 7) \text{ kJ/mol}$  et  $D_0$  tel que  $\text{Log}D_0 = 2,14(\pm 0,97) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ .

Echantillons	T (°C)	$D_{Extraction}$ (en $m^2.s^{-1}$ )	$Log(D)$ (±erreur)	$D_{Extraction}$ (en $m^2.s^{-1}$ )	$Log(D)$ (+erreur)	$D_{EchangeHD}$ (en $m^2.s^{-1}$ )	$Log(D)$ (±erreur)
		bandes type I		bandes type II			
Z643_1	450	$1 \times 10^{-13}$	-13,0(±0,4)	$\leq 1 \times 10^{-15}$	$\leq -15,0(\pm 1,0)$	$2,5 \times 10^{-13}$	-12,6(±0,2)
Z643_3	350	$1,5 \times 10^{-15}$	-14,8(±0,4)	$< 1,5 \times 10^{-17}$	$\leq -16,8(\pm 0,7)$	$1,5 \times 10^{-15}$	-14,8(±0,2)
Z643_4	300	$1 \times 10^{-17}$	-17,0(±0,6)	$\leq 1 \times 10^{-19}$	$\leq -19,0(\pm 1,0)$	$3 \times 10^{-17}$	-16,5(±0,5)

**Tableau 4.2 :** Tableau récapitulatif des coefficients de diffusion ajustés sur les différents échantillons Z643 ainsi que les erreurs d’ajustements associées.

## II.6. EXPERIENCES DE DIFFUSION A 450°C DANS L’ECHANTILLON CF32\_2

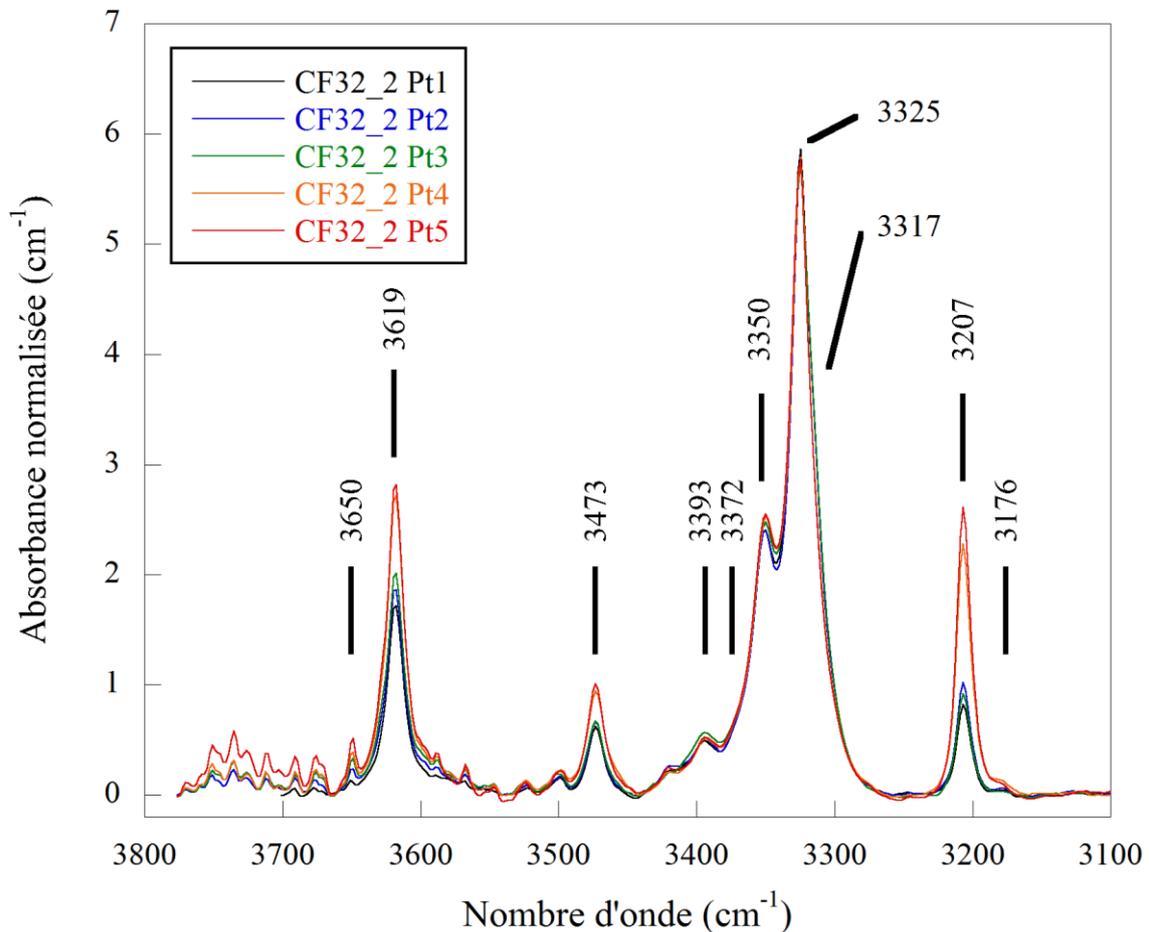
Le choix des échantillons CF32\_2, CF32\_3 et CF33\_2 est principalement motivé par la taille de grain qui est supérieure à 100µm ce qui permet d’étudier l’impact de la microstructure et de la diffusion aux joints de grain sur l’estimation des coefficients de diffusion.



**Figure 4.23 :** Observation au microscope de l’échantillon CF32\_2 montrant des cristaux d’environ 100µm et la position des points de mesures infrarouge réalisées.

Pour le cas de CF32\_2, l'échantillon a une épaisseur de 126  $\mu\text{m}$  après polissage double face. L'observation au microscope optique montre clairement 4 grains sur lesquels nous avons choisi 5 points de mesures (**Figure 4.23**)

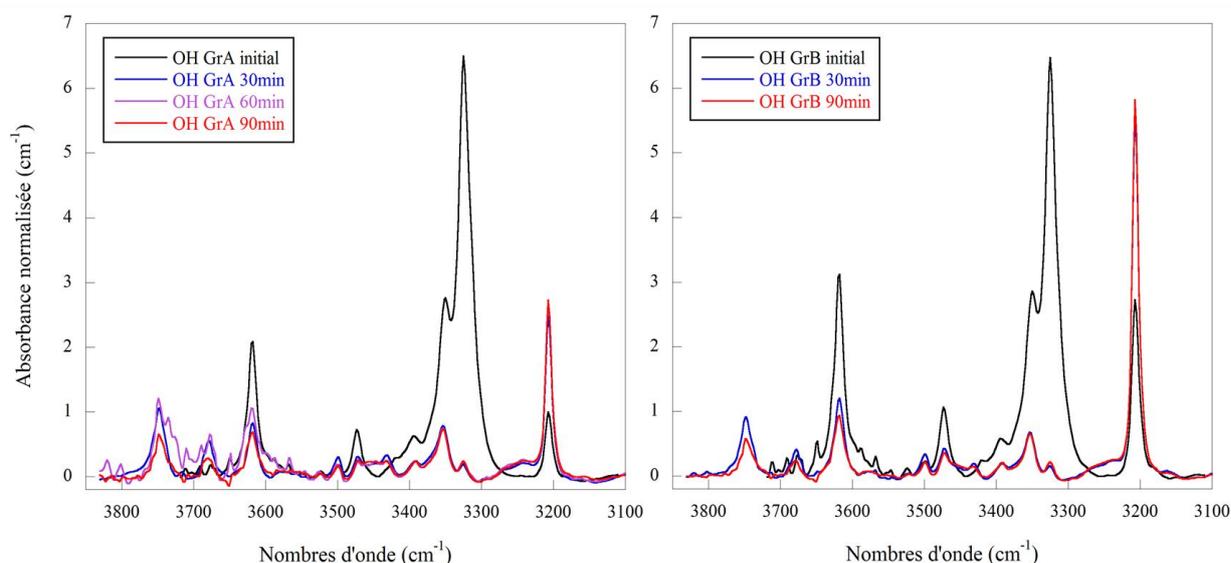
## II6A. SPECTRES INITIAUX DE CF32\_2



**Figure 4.24 :** Spectres infrarouges initiaux de CF32\_2 pour les différents points de mesure. On isole deux groupes de mesures avec d'un côté les points 1, 2, 3 et de l'autre les points 4 et 5 qui sont pris sur le grain le plus gros.

La teneur en eau des spectres initiaux (calibration de *Libowitzky et Rossman, 1997*) est d'environ 0,004 wt%  $\text{H}_2\text{O}$ . Les spectres (**Figure 4.24**) présentent des bandes intenses sur la bande principale (entre 3310 et 3390  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi qu'à 3619 et 3207  $\text{cm}^{-1}$ . On peut noter également la présence de bandes plus petites à 3176, 3473, 3650  $\text{cm}^{-1}$  bien que cette dernière puisse être une bande due aux vibrations de la vapeur d'eau atmosphérique. La décomposition du spectre initial (**Figure 4.26a**) montre les différentes contributions de façon plus détaillée. On y voit figurer également les bandes non-identifiées comme celles à 3676, 3650, 3588 et 3567  $\text{cm}^{-1}$  dont l'origine pourrait être un artefact et qui ne seront plus discutées par la suite. Lorsque l'on compare aux

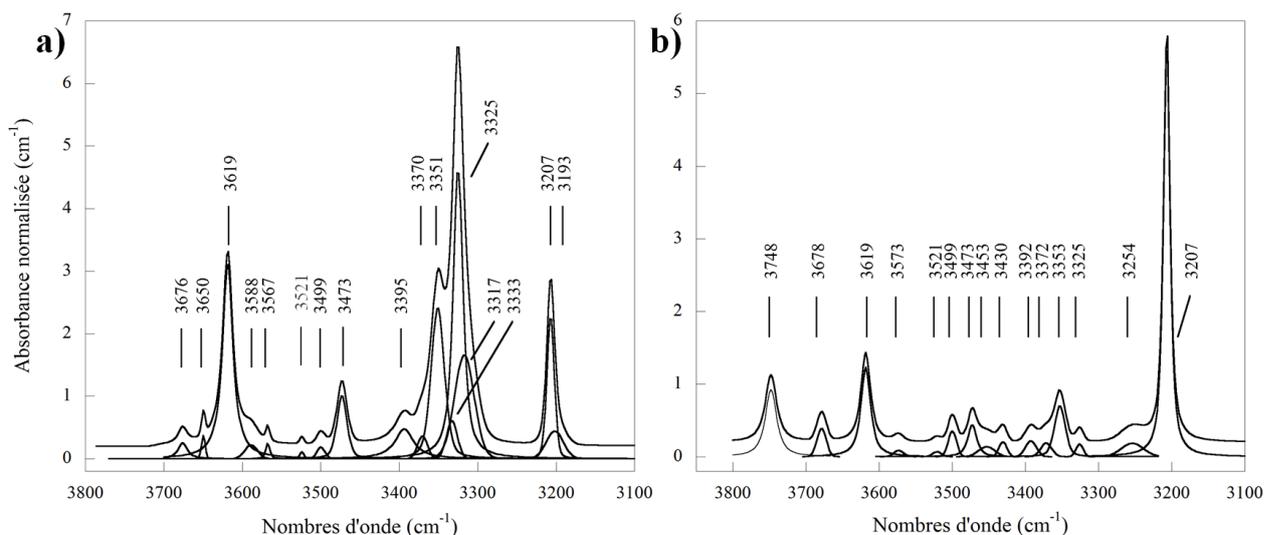
spectres obtenus avec les différents échantillons Z643, les bandes à 3619, 3207 et 3473  $\text{cm}^{-1}$  correspondent aux bandes que l'on a déjà observées ([3614], [3207] et [3470]). Toujours en comparant les deux types d'échantillons, la forme de la bande principale est ressemblante mais la bande à 3333  $\text{cm}^{-1}$  est nouvelle ainsi que l'épaule à 3393  $\text{cm}^{-1}$  (3395-92 par *PeakFit*). Ce dernier est occasionnellement rencontré dans le cas de wadsleyite à faible teneur en eau (*Young et al., 1993 ; Cynn et Hofmeister, 1994*) et n'est donc pas une bande anormale pour de la wadsleyite. La bande à 3333  $\text{cm}^{-1}$  est plus incertaine, mais du fait qu'elle est au milieu d'une zone présentant une densité de bandes importante il est très difficile de dire s'il s'agit d'une bande ou d'un produit de la correction de ligne base, cependant sa présence est nécessaire pour permettre la décomposition pour les spectres infrarouges de recuit sans faire apparaître/disparaître et/ou décaler en fréquence et avoir un nombre important de bandes du multiplet principal. On notera aussi la présence bien marquée lors de la décomposition de la bande à 3317  $\text{cm}^{-1}$  qui n'apparaissait pas pour Z643. Par contre, les bandes que nous observons à 3325, 3351 et 3372  $\text{cm}^{-1}$  sont bien celles qui formaient le triplet principal de Z643 ([3325], [3349] et [3369]). Les autres bandes de faible intensité à 3678/3676, 3576, 3521, 3499, 3473, 3193  $\text{cm}^{-1}$  sont des bandes de CF32\_2 qui ont des bandes équivalentes en nombres d'onde pour Z643.



**Figure 4.25 :** Evolution des spectres de CF32\_2 (groupe A à gauche et B à droite) montrant le mécanisme de rééquilibrage structural au cours de l'expérience d'échange hydrogène-deutérium à 450°C. On observe clairement un changement de physionomie entre spectres initiaux et spectres après premier recuit. Le spectre initial ne montrant pas de bandes après 3710  $\text{cm}^{-1}$  a été coupé pour éviter les absorptions fortes dues aux vibrations de vapeur d'eau atmosphérique malgré les spectres moyens.

Les cinq points de mesures se distinguent en deux groupes A et B : le premier constitué de deux mesures sur le même grain (points 4 et 5, **Figure 4.23**), et le deuxième par les trois autres points

de mesures. L'intensité des bandes pour la bande principale est identique pour les deux groupes de mesures, cependant ils se distinguent au niveau des bandes [3207], [3470] et [3614] (**Figure 4.24 et 4.25**). Les spectres du plus gros grain (groupe B) sont très nettement plus intenses que ceux des autres grains (groupe A) pour ces bandes (dans une moindre mesure pour [3470]) et sont fortement bruités au dessus de 3500  $\text{cm}^{-1}$  par les vibrations de la vapeur d'eau atmosphérique. Cette configuration peut s'expliquer par deux types d'orientation différents avec une orientation propre au gros grain du groupe B et différente de celle des autres grains du groupe A.



**Figure 4.26 :** Décomposition du spectre infrarouge moyen de CF32\_2 groupe B (a) avant recuit et (b) après recuit de 30min à 450°C.

## II6B. EVOLUTION DES SPECTRES EN FONCTION DES ECHANGES H-D

### II6B1. EVOLUTION DES SPECTRES OH ENTRE ETAT INITIAL ET PREMIER RECUIT

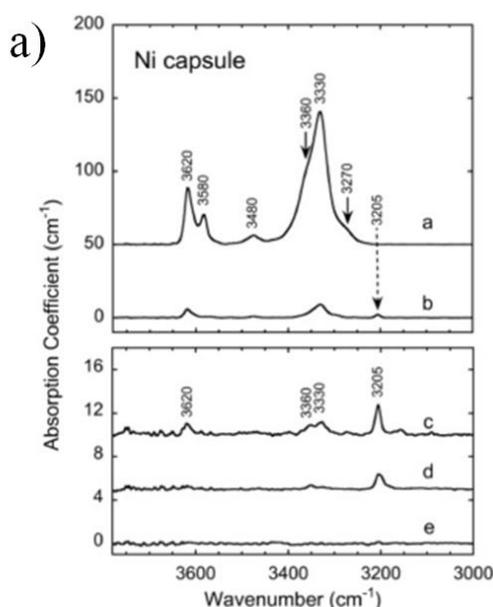
Suite au premier recuit d'échange H-D sur CF32\_2 à 450°C, les spectres obtenus pour chaque groupe sont très différents des spectres initiaux (**Figures 4.25 et 4.26**). La bande principale a presque complètement disparu pour ne laisser que des reliquats des bandes à 3392, 3372, 3353 et 3325  $\text{cm}^{-1}$ . La décomposition des spectres montre plus en détails la disparition des bandes à 3317, 3333 et 3193  $\text{cm}^{-1}$  alors que 3748, 3453, 3430 et 3254  $\text{cm}^{-1}$  sont de nouvelles bandes. [3614] et [3470] décroissent également mais dans une moindre mesure. [3207] augmente fortement, et cela pour chaque groupe (**Figure 4.25**). Il faut également noter la stabilité des bandes à 3353-1, 3372-0, 3392-5, 3499 et 3521  $\text{cm}^{-1}$ .

Pour l'évolution des bandes OH du groupe B, la seule différence est l'intensité de [3207] qui avec l'augmentation lors du premier recuit atteint la hauteur qu'avait avant recuit le groupe de bande principal (**Figure 4.25 et 4.26**). Cette différence d'intensité est également visible pour les

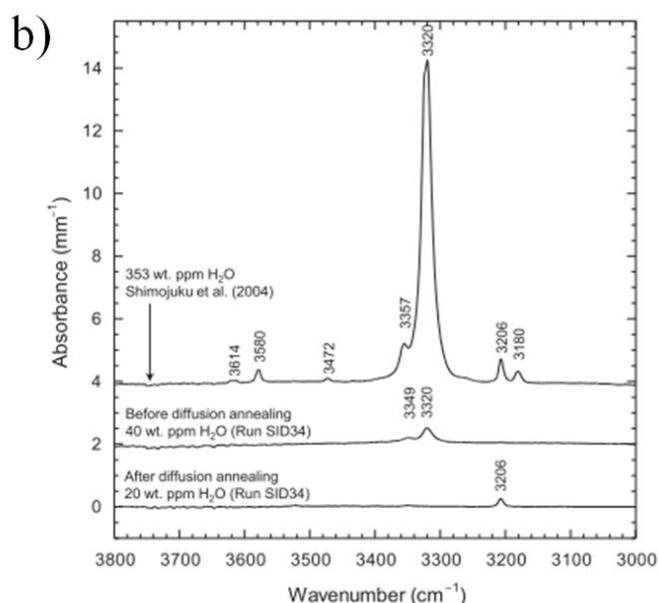
bandes [3614] et [3470] par rapport aux spectres OH du groupe A sans influencer sur leur évolution en fonction du temps de recuit. Au niveau cinétique, il n'y a aucune différence notable entre les deux groupes.

## II6B2. WADSLLEYITE OU AUTRE PHASE MINERALE ?

La physionomie des spectres obtenus dès le premier recuit demande une identification des bandes claire afin de comprendre comment du spectre initial on arrive aux spectres observés. On note la forte intensité relative de [3614], [3470] et [3207] face aux bandes principales même avant recuit. L'étude des spectres de wadsleyite progressivement déshydratée de *Nishihara et al. (2008)* montre une évolution continue où le multiplet principal perd progressivement en intensité alors que les intensités relatives de [3207] et [3614] augmentent. Cette dernière atteint un maximum relatif (entre les spectres b et c de la **Figure 4.27a**) avant de laisser dominer [3207] pour les teneurs en eau les plus faibles. A cela il faut ajouter l'effet possible de l'orientation sachant que [3614], [3470] et certainement [3207] sont orientées selon des directions similaires (*Jacobsen et al., 2005*).



**FIGURE 4.** FTIR spectra of wadsleyite obtained from experiments with Ni capsule. Total hydroxyl contents are (a)  $C_{OH,Total} = 16000 \text{ H}/10^6\text{Si}$  (run K85), (b)  $1900 \text{ H}/10^6\text{Si}$  (K50), (c)  $310 \text{ H}/10^6\text{Si}$  (K65), (d)  $73 \text{ H}/10^6\text{Si}$  (K136Ni), and (e)  $<50 \text{ H}/10^6\text{Si}$  (K133Ni).



**Fig. 1.** FTIR spectra of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  wadsleyite before and after diffusion annealing (18 GPa, 1600 °C, 24 h; Run SID34). A spectrum of the starting  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  wadsleyite used in Shimajuku et al. (2004) is also shown for comparison.

**Figure 4.27 :** Exemples de spectres infrarouges dans la wadsleyite montrant une bande autour de  $3206 \text{ cm}^{-1}$  comme bande majeure de la zone OH pour des conditions de teneurs en eau très faibles comparables à celles de notre échantillon (40 wt ppm  $\text{H}_2\text{O}$ ) (a) *Nishihara et al. (2008)* et (b) *Shimajuku et al. (2010)*.

La bande à  $3748 \text{ cm}^{-1}$  apparaît après le premier recuit avec une forte intensité. Il est tentant de l'assimiler à [3729] mais le décalage de fréquence est considérable. Cette bande est présente bien que non identifiée sur le spectre c de la figure 4 de *Nishihara et al. (2008)*, ceci supporte son

interprétation comme un défaut wadsleyite mais nous n'avons pas de raisons objectives pour l'assimiler à la bande [3729].

Les bandes [3430] et [3254] s'apparentent à celles présentées par *Jacobsen et al. (2005)* à 3417 et 3264  $\text{cm}^{-1}$  respectivement. Il ne faut pas exclure la possibilité que [3254] soit une bande large de glace VII générée par précipitation même si les longueurs d'onde ne semblent pas correspondre (*Holzappel et al., 1984 ; Kagi et al., 2000b ; Chang et al., 2000*). La précipitation d'une phase hydratée est également possible, cependant aucune des phases du système  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  ne peuvent produire les bandes à 3748, 3430 et 3254  $\text{cm}^{-1}$  ensemble (cf chap. 3, **Tableau 3.2**). De plus, pour *Jacobsen et al. (2005)*, il paraît très clair que [3317] est elle aussi typique de la wadsleyite. La spéciation des OH, aussi bien avant qu'après recuit, suggère donc que l'essentiel des bandes sont dues à la wadsleyite dans l'échantillon et ce malgré le changement de forme du spectre infrarouge.

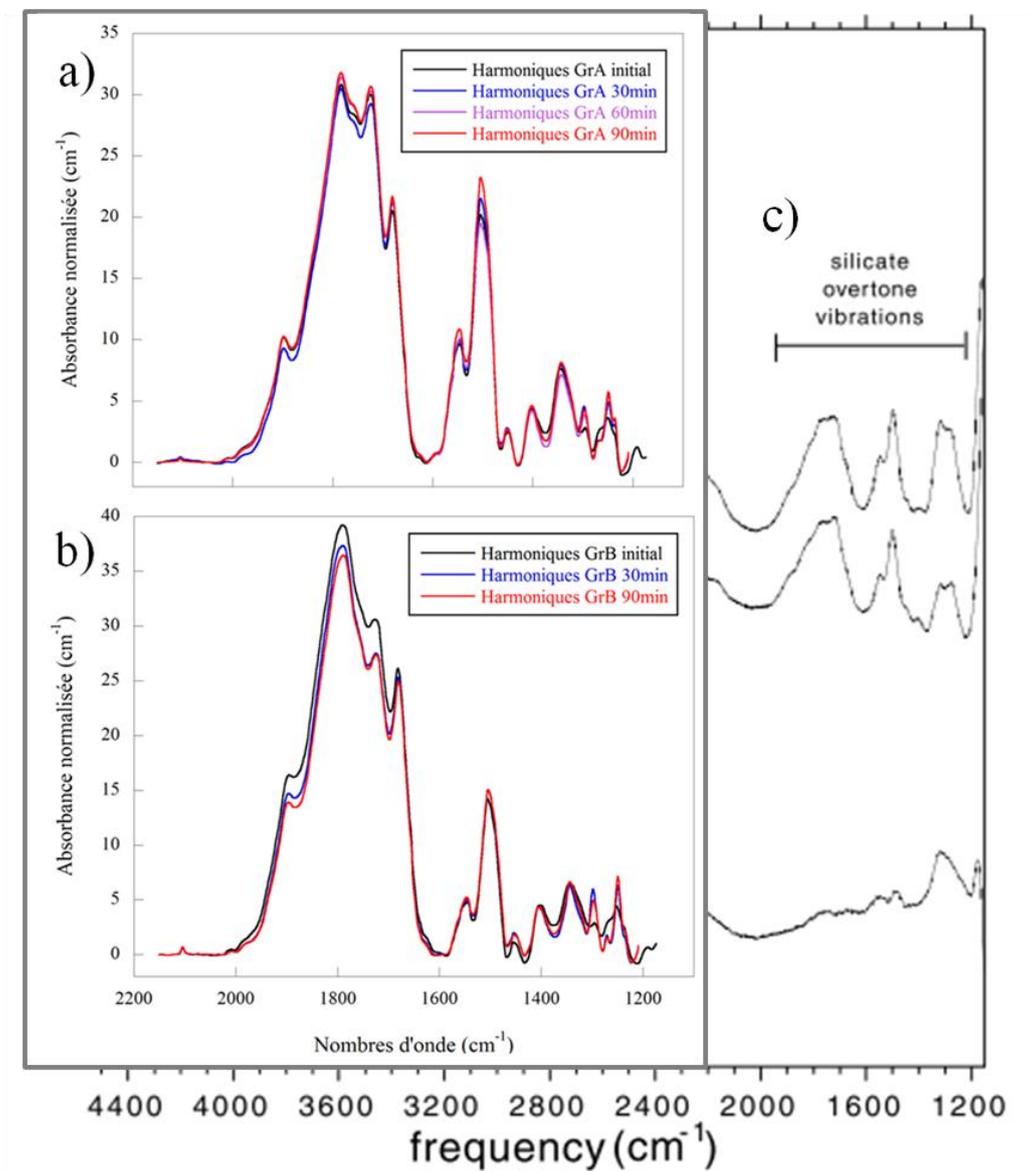
Enfin pour compléter la caractérisation de la région OH de nos spectres infrarouges, *Shimojuku et al. (2010)* montrent des spectres similaires essentiellement dans les cas de wadsleyites à très faibles teneurs en eau (**Figure 4.27b**). Malgré l'échelle sur la figure, il semble plus que probable que CF32\_2 ait franchi par restructuration structurale lors du premier recuit une étape assimilable à celle montrée par *Nishihara et al. (2008)* entre son spectre *b* et son spectre *c*. La réorganisation structurale initiale a très certainement engendrée une perte d'hydrogène du fait de la forte différence d'aire entre spectres initiaux et spectres à  $t=30$  minutes. Une précipitation d'une phase hydratée ou d'un fluide au cours de ce phénomène n'est donc pas impossible. La quasi disparition de la bande principale [3325] au profit de [3207] seule a déjà été observée par *Shimojuku et al. (2004)* (**Figure 4.27**).

### II6B3. HARMONIQUES Si-O DE CF32\_2

Les spectres infrarouges des régions OH de CF32\_2 ayant perdu la signature typique de la bande principale à 3325  $\text{cm}^{-1}$ , nous avons jugé utile de confirmer la wadsleyite en regardant si les harmoniques des bandes du silicate (Si-O) avaient été fortement modifiées entre les différentes étapes de l'échange H-D. Même si les spectres infrarouges présentent des bandes nouvelles comparables à celles de la littérature présentées comme appartenant à la wadsleyite, nous avons voulu nous assurer de la seule présence de cette phase dans notre échantillon.

Les bandes harmoniques du silicate Si-O (entre 2000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$ ) de ces spectres n'ont pas changé entre état initial et état après recuits (**Figure 4.28 a et b**) et sont comparables à ceux disponibles dans la littérature (*Kohn et al., 2002*). Les spectres Si-O sont similaires à ceux de *Kohn et al. (2002)* malgré une teneur en eau de leur échantillon bien supérieure à la nôtre (0,4  $\gg$  0,004 wt%  $\text{H}_2\text{O}$  ; **Figure 4.28c**). Cette différence de teneur en eau se traduit par des bandes à 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$

plus intenses chez *Kohn et al. (2002)* que pour CF32\_2. Par contre les zones entre 1400 et 2000  $\text{cm}^{-1}$  sont clairement ressemblantes et finissent donc de nous apporter le dernier élément en faveur d'une wadsleyite dont la teneur en eau est devenue très faible.



**Figure 4.28 :** Evolution des bandes harmoniques du groupe A (a) et du groupe B (b) en fonction du temps de recuit et (c) comparaison avec les harmoniques Si-O de *Kohn et al. (2002)*.

#### II6B4. EVOLUTION DES BANDES OD DE CF32\_2

Retournons à la cinétique d'échange hydrogène-deutérium. Il ne faut pas oublier les spectres de la région OD dont la description sera courte du fait qu'il n'y a aucun signal en OD même après 90 minutes de recuit à 450°C que ce soit pour le groupe A ou le groupe B.

Il faut noter toutefois une baisse sensible de la teneur en eau entre les spectres initiaux et ceux obtenus après le réajustement initial (0,004 vs 0,003 wt% H<sub>2</sub>O respectivement, *Libowitzky et*

Rossman, 1997) alors qu'elle n'évolue plus une fois le premier recuit effectué. Ces teneurs sont directement comparables étant donné que l'on ne détecte aucun signal dans la partie OD. Cependant nous ne connaissons pas les coefficients d'extinction réels des nouveaux défauts produits lors de cette étape et ceux-ci pourraient éventuellement varier de 25%.

## II6C. CONCLUSION DE LA DIFFUSION SUR GROS GRAINS

Maintenant que nous savons que nous avons toujours de la wadsleyite, nous retournons vers l'évolution des spectres OH de CF32\_2 afin de pouvoir déterminer des éléments sur les mécanismes et la cinétique de la réorganisation des bandes OH observée. Cette expérience de diffusion est pauvre en bandes exploitables depuis  $t=0$  jusqu'à  $t=90$  minutes pour la mesure d'un coefficient de diffusion malgré le grand nombre de bandes présentes (**Figure 4.25 et 4.26**). Seules les bandes à fort nombre d'onde semblent varier ([3614]) mais elles sont également très bruitées ( $3748$  et  $3670\text{ cm}^{-1}$ ) et la construction de spectres moyens augmentant le rapport signal sur bruit n'y change pas grand chose. En particulier, [3614] (caractérisée précédemment dans les bandes de type I) semble montrer une décroissance modérée, mais il faut pour cela s'assurer s'il s'agit bien de diffusion ou alors d'une continuité du mécanisme de réorganisation structurale déjà à l'origine de changement de morphologie important entre le spectre initial et celui obtenu après le premier recuit. L'augmentation très faible de [3207], mesurée à chaque étape jusqu'au dernier recuit ainsi que la vitesse de décroissance de [3614] plaident pour la seconde hypothèse. Le réajustement local lors du premier recuit semble s'accompagner d'une perte d'hydrogène sensible ( $0,004$  vs  $0,003\text{ wt\% H}_2\text{O}$ ). Ceci se traduisant par la différence constatée entre spectres infrarouges avant et après premier recuit.

L'absence de deutération est un élément important de cette expérience. Même si cette absence nous empêche la détermination des coefficients de diffusion, elle nous permet de déterminer une limite supérieure du coefficient de diffusion pour l'échange H-D. En prenant en compte l'absence d'évolution des bandes stables ([3390], [3349] et [3325]) entre 30 et 90 minutes (**Figure 4.25 et 4.26**), cela correspond à des coefficients d'extraction et d'échange H-D inférieurs à  $1 \times 10^{-15}$  ( $\text{Log}D_{\text{Extraction}} < -15,0$ )  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$  à  $450^\circ\text{C}$  pour le monocristal. Pourtant cet élément nous renseigne sur les mesures réalisées sur Z643. Si la diffusion dans le monocristal est beaucoup plus lente que la diffusion apparente dans le polycristal, cela signifie que la diffusion apparente est affectée par la diffusion aux joints de grains et cet effet doit être pris en compte pour interpréter ces données. En effet dans un grain d'environ 25 fois la taille des grains de Z643 (environ  $125\text{ }\mu\text{m}$  contre  $5\text{ }\mu\text{m}$  pour Z643) on s'attend à une cinétique de diffusion uniquement intra cristalline beaucoup plus lente que la diffusion intra- et inter- cristalline couplée mesurée dans Z643. Il est donc normal de

n'observer aucune deutération lors de l'observation des zones O-D pour les recuits effectués qui doivent être poursuivis.

Un autre résultat important de cet échantillon concerne le réajustement structural car la cinétique est du même ordre de grandeur que celle pour l'échantillon Z643\_1 à 450°C. Ceci démontre que ce mécanisme est bien un phénomène local qui n'est pas affecté par la taille de grain. Des essais de recuit ont également été faits sur un échantillon semblable (CF33\_3), d'une épaisseur de 120 µm et recuit 30 minutes à 400°C. Les spectres après premier recuit sont d'une allure identique avec disparition quasi intégrale de la bande principale, forte augmentation de [3207], et malheureusement la même qualité de spectres au-delà de 3500 cm<sup>-1</sup>. Nous n'avons pas pu non plus déterminer de coefficient de diffusion pour cette expérience. Cela mettant à jour le même rapport entre cinétique de réajustement local.

La rapidité de l'évolution des spectres sur gros grains de wadsleyite illustre non pas le phénomène de diffusion mais celui de la réorganisation structurale, voir une part éventuelle de précipitation pour les nouvelles bandes observées ce qui reste à confirmer ou infirmer. La cinétique d'échange H-D à 450°C est clairement beaucoup plus lente pour un échantillon monocristallin de 126 µm d'épaisseur ( $\leq 1 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) comparée à celle d'un échantillon polycristallin de taille de grain 4 µm et 197 µm d'épaisseur. Ceci implique que dans le cas des expériences Z643, la vitesse de diffusion au joint de grains n'est pas le facteur limitant la diffusion ( $D_{Bulk} = 2,5 \times 10^{-13} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ), mais c'est bien la diffusion intracristalline qui contrôle la diffusion du deutérium.

Au vu des résultats obtenus sur Z643, ces expériences sont à poursuivre afin de mesurer directement les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans ces échantillons.

## II7. CONCLUSIONS SUR LA DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LA WADSLEYITE

Les expériences d'échange H-D menées montrent dans un premier temps la capacité de la méthode à déterminer la mobilité de l'hydrogène dans des échantillons polycristallins, et très certainement pour le cas de CF32 si l'échange avait été poussé plus loin, dans les échantillons monocristallins. Grâce aux échanges H-D réalisés sur les différents échantillons issus de la synthèse Z643, nous avons pu déterminer à la fois les coefficients d'extraction mais aussi et surtout les coefficients d'échange H-D qui s'apparentent aux coefficients « d'autodiffusion » de l'hydrogène dans la wadsleyite.

Les différentes cinétiques mises au jour par les coefficients d'extraction calculés démontrent qu'il y a au moins deux types de défauts dans les échantillons Z643. Les cinétiques dues à ces différents défauts ont été identifiées à chaque température et se distinguent clairement l'une de l'autre.

Nous avons également mis en évidence un mécanisme de réajustement local des défauts en réponse à des conditions expérimentales différentes de celles de synthèse. La bande principale [3325] et la bande mineure [3182] décroissent très rapidement lors de ce réajustement alors que toutes les autres bandes se répartissent la redistribution de l'hydrogène ainsi libéré. Dans Z643, [3349] et [3369] sont celles qui vont accommoder le plus cette redistribution.

Enfin grâce aux mesures réalisées sur ce même groupe d'échantillons, nous avons déterminé une énergie d'activation apparente de la diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite à pression ambiante de  $203(\pm 7) \text{ kJ/mol}$  avec  $D_0$  tel que  $\text{Log}D_0 = 2,14(\pm 0,97) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ . L'énergie d'activation de la diffusion ajustée par les données d'extraction des bandes de type I donne des valeurs similaires à celles de l'échange H-D ( $\Delta E = 207(\pm 14) \text{ kJ/mol}$  et  $\text{Log}D_0 = 2,13(\pm 1,8) \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ ). Malgré l'indépendance du calcul entre  $A_{\text{Extraction}}$  et  $A_{\text{Echange}}$ , la proximité des deux valeurs d'énergie d'activation montre que l'extraction est principalement contrôlée par la diffusion de l'hydrogène.

Dans CF32\_2 le phénomène initial de réajustement local des défauts s'accompagne d'une perte sensible d'hydrogène avec éventuellement un phénomène de précipitation qui reste à confirmer.

Par contre, cette expérience en l'état est l'occasion de mieux comprendre l'origine de la bande à  $3207 \text{ cm}^{-1}$  qui n'est que rarement citée dans la littérature. Or il pourrait clairement s'agir d'un défaut majoritaire pour la wadsleyite à faible teneur en eau.

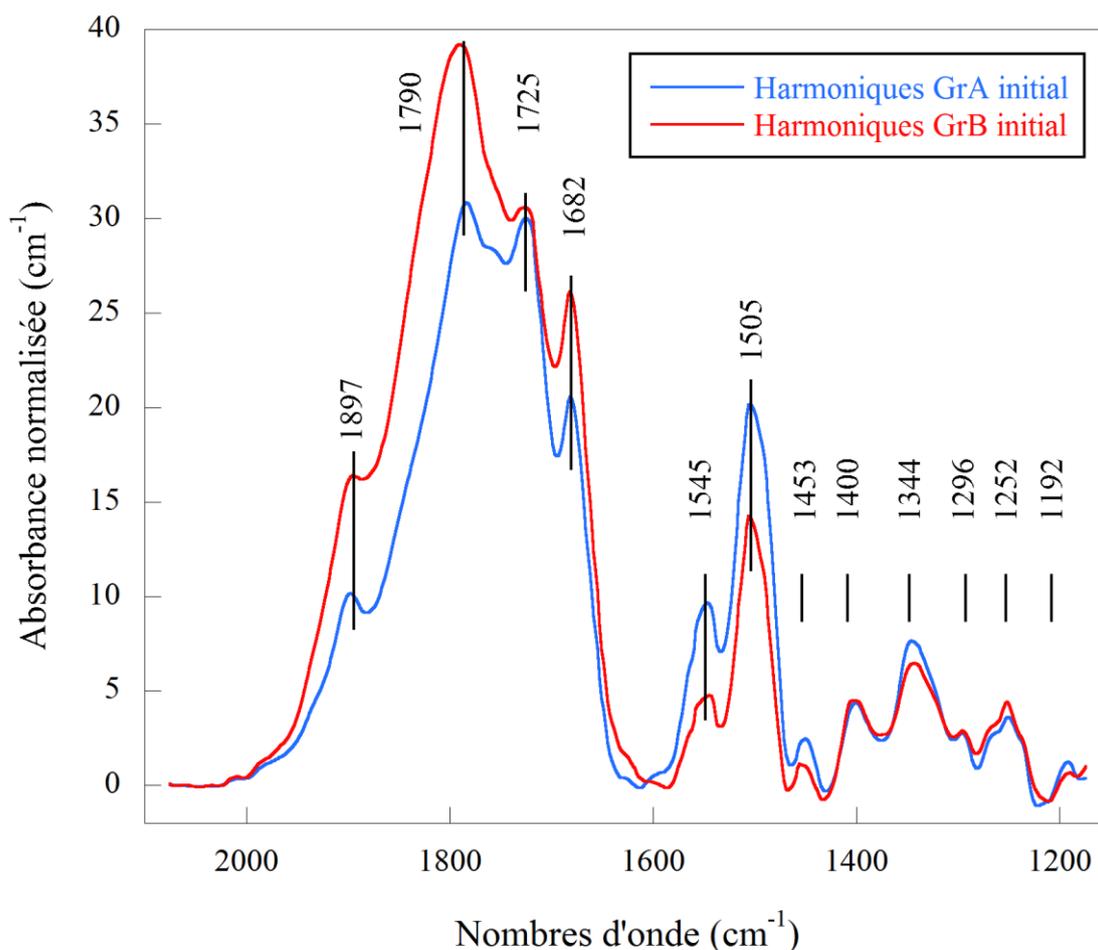
## II.8. DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LA RINGWOODITE

Les expériences de diffusion dans la ringwoodite n'ont pas pu être menées car l'échantillon qui nous avait servi de première mesure montrait des signes de déséquilibre minéralogique (R01LA, avec des traces de phase B et de wadsleyite) puis par manque de temps.

### III. CARACTERISATION DES DEFAUTS OH DANS LA WADSLYITE ET LA RINGWOODITE

#### III.1. ORIENTATIONS DES LIAISONS OH DANS LA WADSLYITE

##### III.1A. HARMONIQUES DES SPECTRES INFRAROUGES MONOCRISTALLINS



**Figure 4.29** : Comparaison des harmoniques Si-O entre les deux groupes de mesures de l'échantillon CF32\_2.

Pour mieux comprendre les spectres infrarouges mesurés précédemment sur CF32\_2 et plus précisément [3207], nous avons comparé les spectres IR entre 1200 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Dans le domaine des vibrations OH le groupe A a un spectre comparable au groupe B à la différence près que [3207] est deux fois plus intense pour le groupe B que pour le groupe A. Cette différence est sans doute liée à l'orientation différente des deux groupes de cristaux analysés. On doit pouvoir déduire cette différence d'orientation de l'observation des spectres dans le domaine des harmoniques des vibrations Si-O entre 1200 et 2000  $\text{cm}^{-1}$ .

Les différences des spectres infrarouges entre les deux groupes est visible sur la **Figure 4.29**. Le multiplet de bandes à  $1790\text{ cm}^{-1}$  est plus intense pour le groupe B qui a également [3207] la plus intense tandis que le doublet à  $1545\text{-}1505\text{ cm}^{-1}$  est moins intense que celui du groupe A. Cela permet de conclure qu'il y a bien un effet d'orientation à l'origine de cette différence d'intensité de [3207] entre groupe A et groupe B.

### III1B. MESURES DE SPECTRES POLARISES SUR MONOCRISTAUX

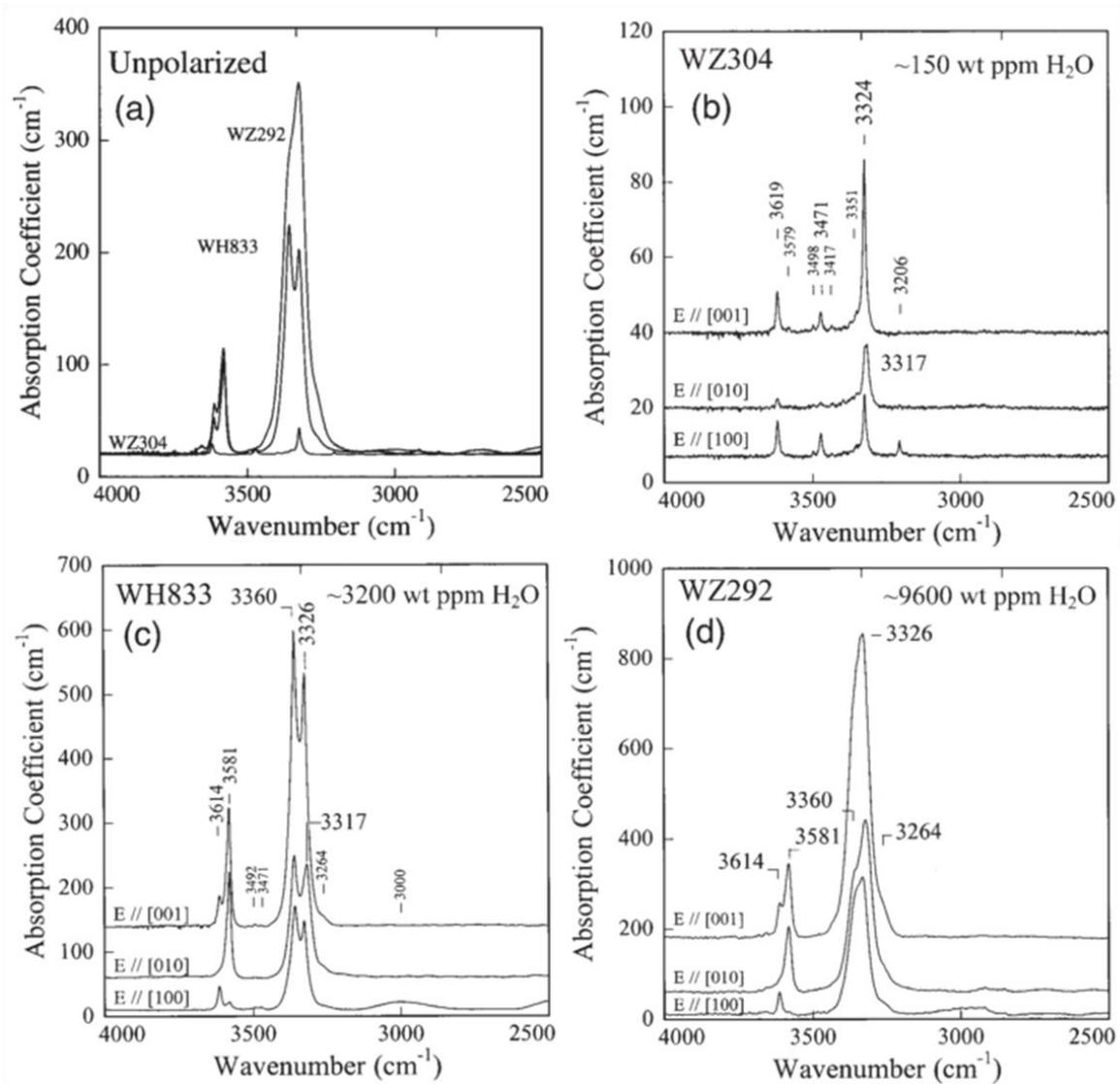
Les spectres infrarouges non polarisés du premier recuit des échantillons de type CF32 ont clairement montré une morphologie peu commune mais pas inédite pour de la wadsleyite à faible teneur en eau. Ces mesures réalisées sur des monocristaux de différentes orientations ont une signature qui se différencie principalement par [3207], et dans une moindre mesure par les bandes remarquables [3614] et [3470] pour le spectre initial toujours non polarisé. Le but des mesures de spectres infrarouges polarisés est de pouvoir déterminer le caractère pléochroïque des bandes. Ceci étant la clé pour pouvoir faire le dernier pas en remontant aux liaisons O-H...O à l'origine des signatures spectrales observées.

Les mesures de spectres infrarouges polarisés ont été réalisées après le premier recuit sur CF32\_2. Les bandes présentes ne sont plus exactement les mêmes qu'initialement. En effet, comme précisé précédemment, plusieurs bandes apparaissent notamment [3729], [3667] et [3390], d'autres subsistent ([3614], [3490], [3470], [3349], [3325], [3207]) malgré de fortes variations. Nous avons réalisé des mesures sur deux points distincts le point 2 et le point 4 (**Figure 4.31**) qui appartiennent aux mesures que l'on a regroupées précédemment dans les groupes A et B respectivement. Afin de rappeler ce qui a déjà été détaillé au chapitre 2, la **Figure 4.30** qui sert de référence en matière de polarisation sur la wadsleyite sera utile pour la suite. Des mesures ont également été réalisées sur un monocristal de wadsleyite de l'échantillon CF33\_2. Confirmant ainsi les informations obtenues par le premier lot de mesures sur CF32\_2.

#### III1B1. DESCRIPTION DES SPECTRES INFRAROUGES POLARISES DE CF32\_2

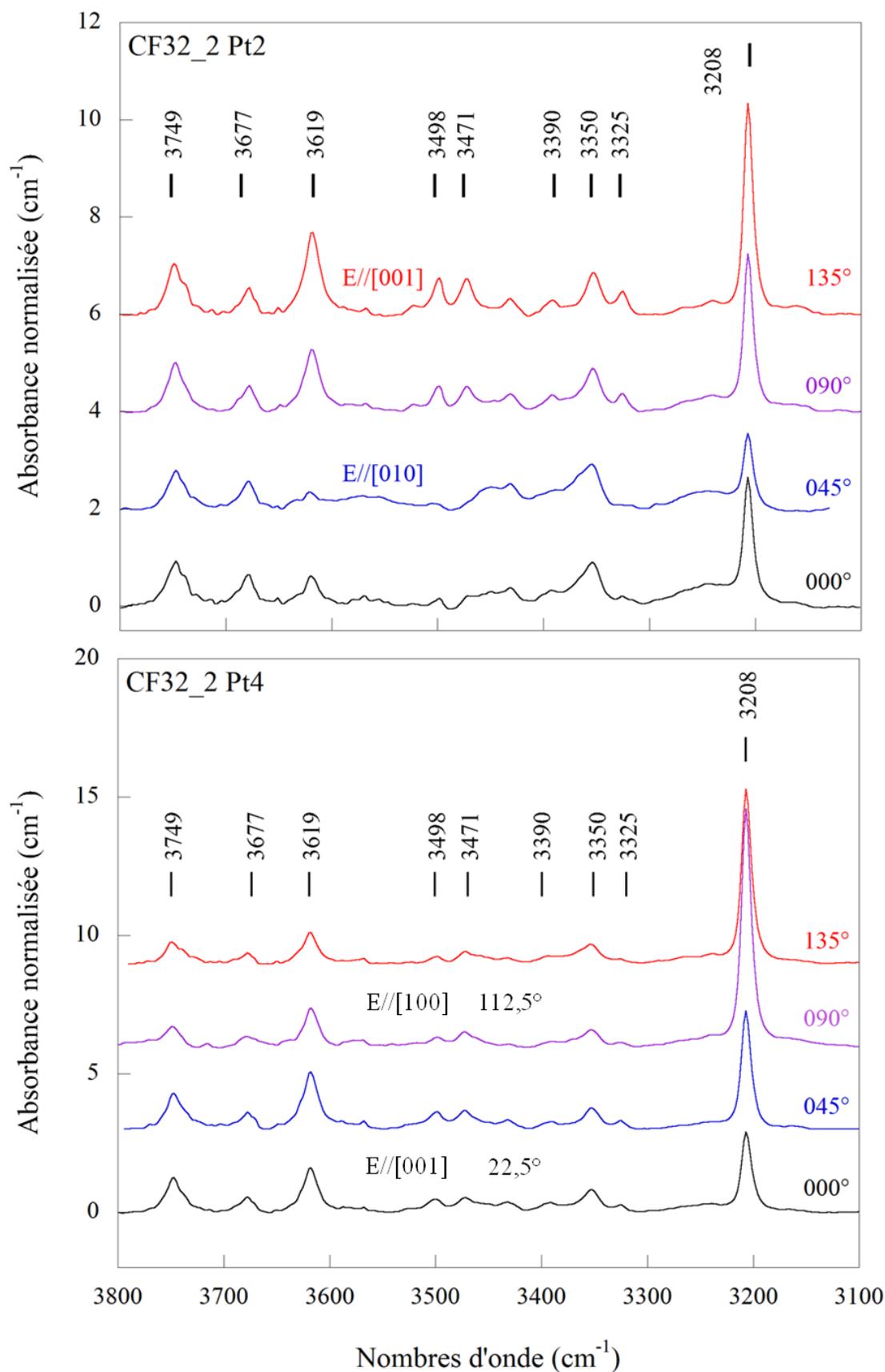
Comme cela a déjà été observé par *Jacobsen et al. (2005)*, [3207], [3614] et [3470] sont fortement pléochroïques. [3207] est fortement polarisée selon l'axe  $a$ , tandis que [3614] et [3470] sont elles fortement polarisées dans le plan  $(010)$  (*Jacobsen et al., 2005*). Pour les spectres polarisés du point 2 (**Figure 4.31a**), on remarque bien évidemment le très fort pléochroïsme de [3207] qui est minimal pour une polarisation à  $45^\circ$  et maximal à  $135^\circ$ . C'est également le cas de [3614], [3390] et [3325] qui disparaissent pratiquement à  $45^\circ$ . Le doublet [3490] et [3470] semble atteindre son maximum entre  $90$  et  $135^\circ$  mais légèrement plus proche de  $135^\circ$ . Enfin les deux bandes de haute

fréquence ainsi que [3349] ne montrent pas de pléochroïsme flagrant pour le point 2, même si la forme de la dernière évolue en largeur, cela est certainement dû à une bande mineure fortement pléochroïque vers 3360  $\text{cm}^{-1}$ .

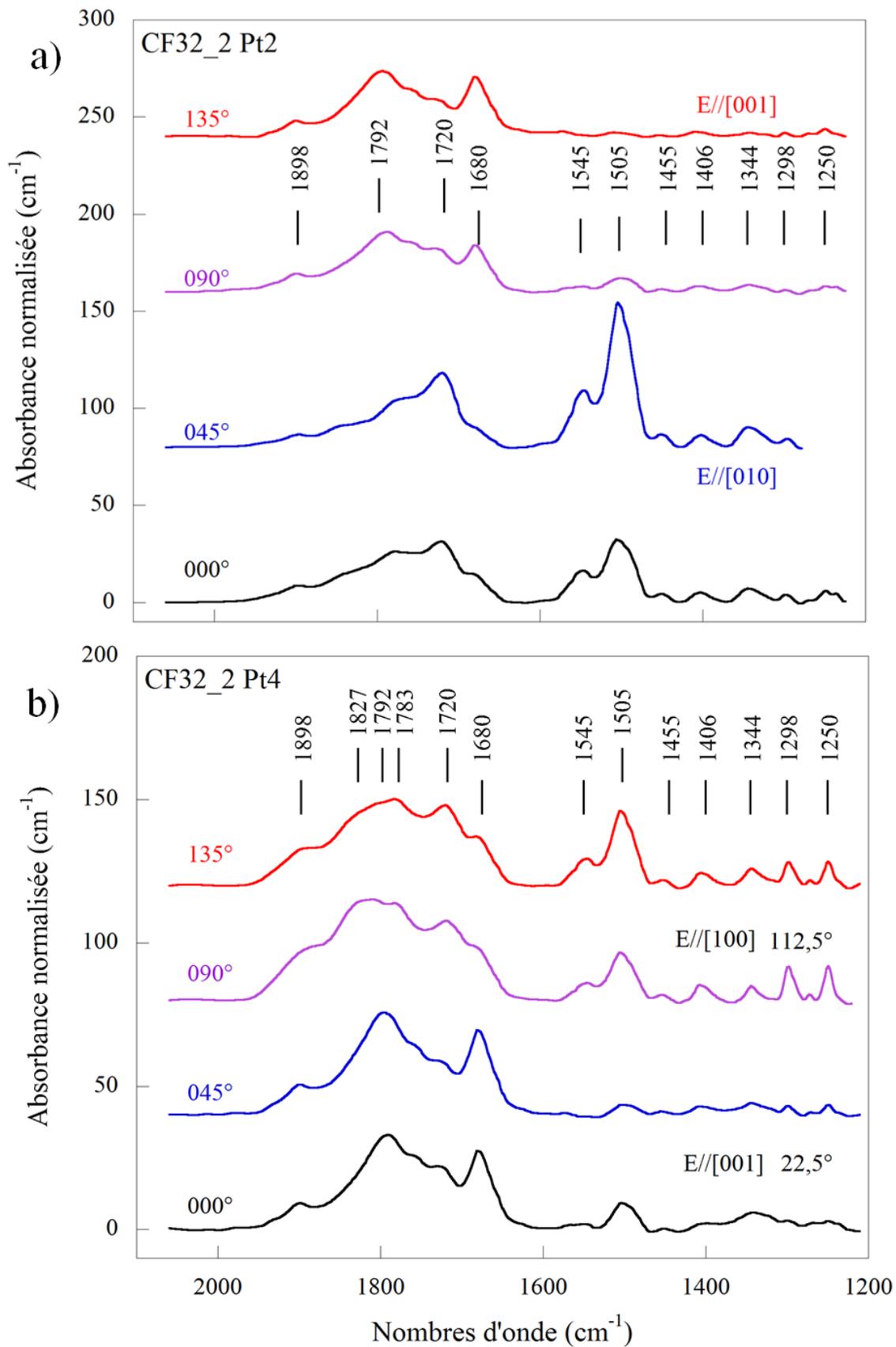


**Figure 4.30 :** Spectres infrarouges de la wadsleyite sur trois monocristaux dont les teneurs en eau sont distinctes. Les mesures ont été réalisées selon les différentes orientations cristallographiques par spectrométrie infrarouge polarisée. (Jacobsen et al., 2005)

Pour le point 4 (**Figure 4.31b**), nous observons toujours le pléochroïsme de [3207], cette fois-ci elle devient maximale pour un angle de polarisation à  $90^\circ$  et minimale pour  $0^\circ$ . Malgré la faible variation du doublet [3490]-[3470], on peut considérer la variation de ces bandes comme quasiment nulle tout comme pour [3614] et [3390]. [3729], [3667], [3349] varient peu ; [3325] est minimale lorsque l'angle de polarisation est entre  $90^\circ$  et  $135^\circ$  (maximum entre  $0$  et  $45^\circ$ ).



**Figure 4.31** : Spectres infrarouges polarisés de CF32\_2 en fonction de l'angle de polarisation pour le point 2 (a) et le point 4 (b) ainsi de l'angle d'observation et l'orientation de  $E$  dans les différents cas rencontrés.



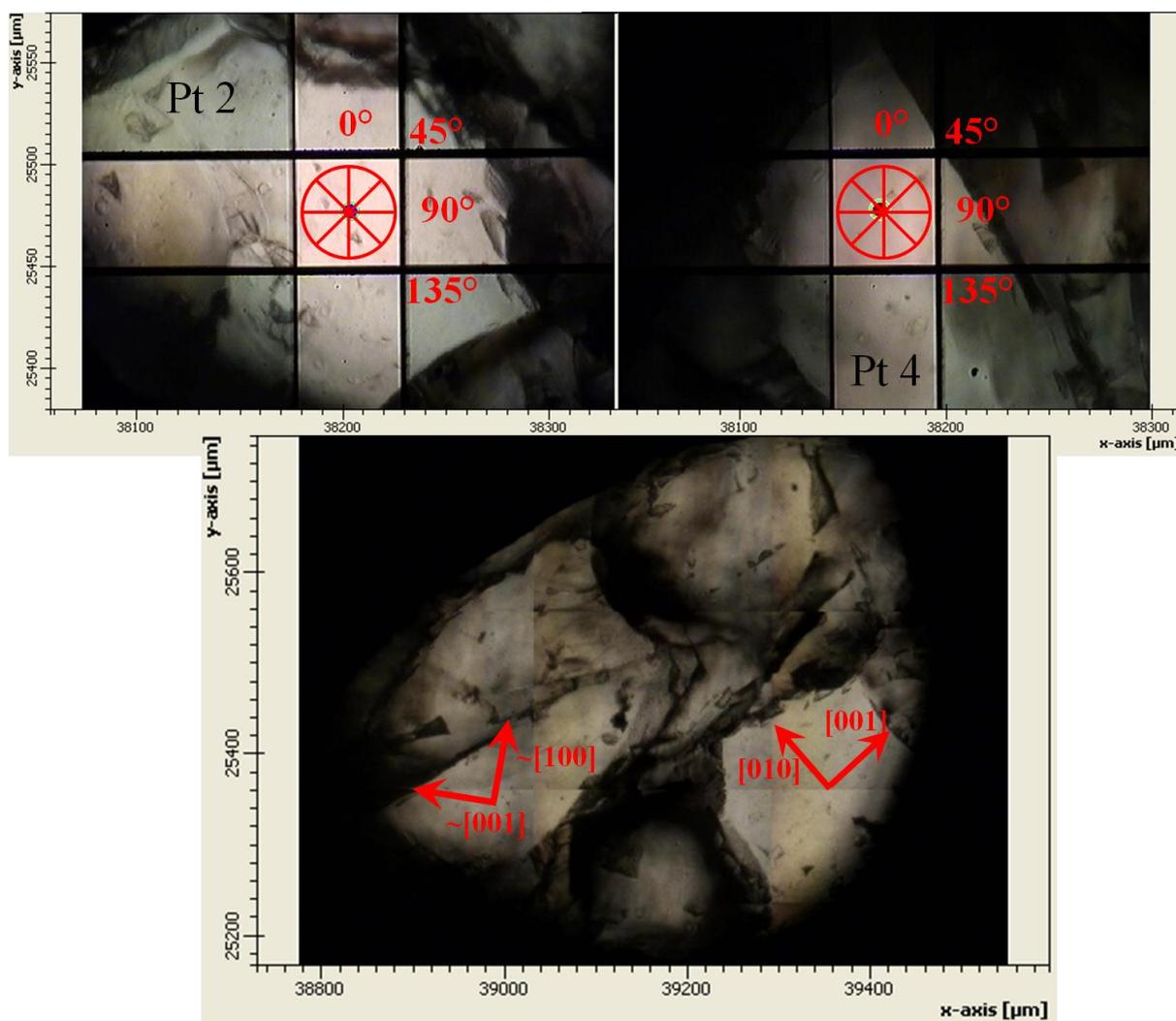
**Figure 4.32 :** Spectres infrarouges polarisés des harmoniques Si-O de CF32\_2 en fonction de l'angle de polarisation pour le point 2 (a) et le point 4 (b) ainsi de l'angle d'observation et l'orientation de  $E$  dans les différents cas rencontrés.

### III1B2. ORIENTATION DE CES 2 CRISTAUX

Le début du raisonnement est pris lors de l'observation des mesures polarisées du point 2. (**Figure 4.31a**) La bande intense [3614] est absente pour un angle arbitraire de 45° indiquant que le vecteur électrique ( $E$ ) est parallèle à la direction [010] (Jacobsen et al., 2005). Cette même bande est maximale à 135° donc à cet angle,  $E//[100]$  ou  $E//[001]$ . [3325], le doublet [3490]-[3470] et [3207] se comportent comme [3614] à la différence près que [3207] ne s'«éteint» pas complètement à 45°. Si l'on se réfère aux mêmes auteurs, [3325] connaît une configuration optimale  $E//[001]$  qui correspondrait à notre 135°. L'absence de [3614] à 45° montre la proximité de la direction cristallographique qui est la seule solution à une extinction complète de cette bande. Or vu la structure orthorhombique du minéral, il paraît clair que l'observation du point 2 (faite à la perpendiculaire du disque échantillon) est alors parallèle à l'axe  $a$ , avec  $b$  correspondant à 45° et  $c$  à 135°. Le comportement de [3470] et [3490] est cohérent avec l'orientation du grain et les spectres mesurés (maximum quand  $E//[001]$  et éteint quand  $E//[010]$ ) (Jacobsen et al., 2005).

[3207] doit avoir son maximum lorsque  $E//[100]$  ou du moins lorsque l'on s'en approche. Or lors de la mesure, il semble qu'il y ait également une différence d'intensité entre la configuration  $E//[010]$  et  $E//[001]$  avec un minimum lorsque  $E//[010]$ . Jacobsen et al. (2005) ne peuvent noter une telle différence de comportement entre les deux orientations car leur bande initiale non polarisée [3207] est déjà de très faible intensité laissant seule la direction préférentielle ( $E//[100]$ ) se détacher du bruit de fond. Ceci ainsi que la cohérence de la polarisation des autres bandes permet d'appuyer que pour [3207], la polarisation pour  $E//[001]$  est plus forte que selon  $E//[010]$ .

Pour le point 4 (**Figure 4.31b**). Le pléochroïsme de [3207] est également fort avec un minimum proche de notre angle arbitraire égal à 0° et un maximum proche de 90°. Cela donne trois combinaisons possibles : A)  $E//[010]$  à 0° et  $E//[001]$  à 90°, B)  $E//[010]$  à 0° et  $E//[100]$  à 90° et C)  $E//[001]$  à 0° et  $E//[100]$  à 90°. La stabilité des bandes [3490] et [3470] en fonction de l'angle de polarisation implique les directions [100] et [001] (Jacobsen et al., 2005). Ceci valide donc l'hypothèse C) avec  $E//[001]$  à 0° et  $E//[100]$  à 90° et une observation proche de l'axe  $b$ . [3614] devrait rester stable alors que [3325] être maximale pour  $E//[001]$  et moins intense pour  $E//[100]$ . Ceci est observable sur les mesures avec un léger décalage et [3325] est maximale plutôt pour la mesure à 45° et minimale pour 135°. Les extrema sont donc compris entre 0 et 45° pour le maximum et entre 90 et 135° pour le minimum. Ceci peut aussi être la conséquence d'une observation non parallèle à la direction [010]. Cependant, l'orientation ainsi définie pour le point 4 donne accès au dernier axe manquant pour la détermination des intensités relatives des bandes présentes en fonction de la polarisation.



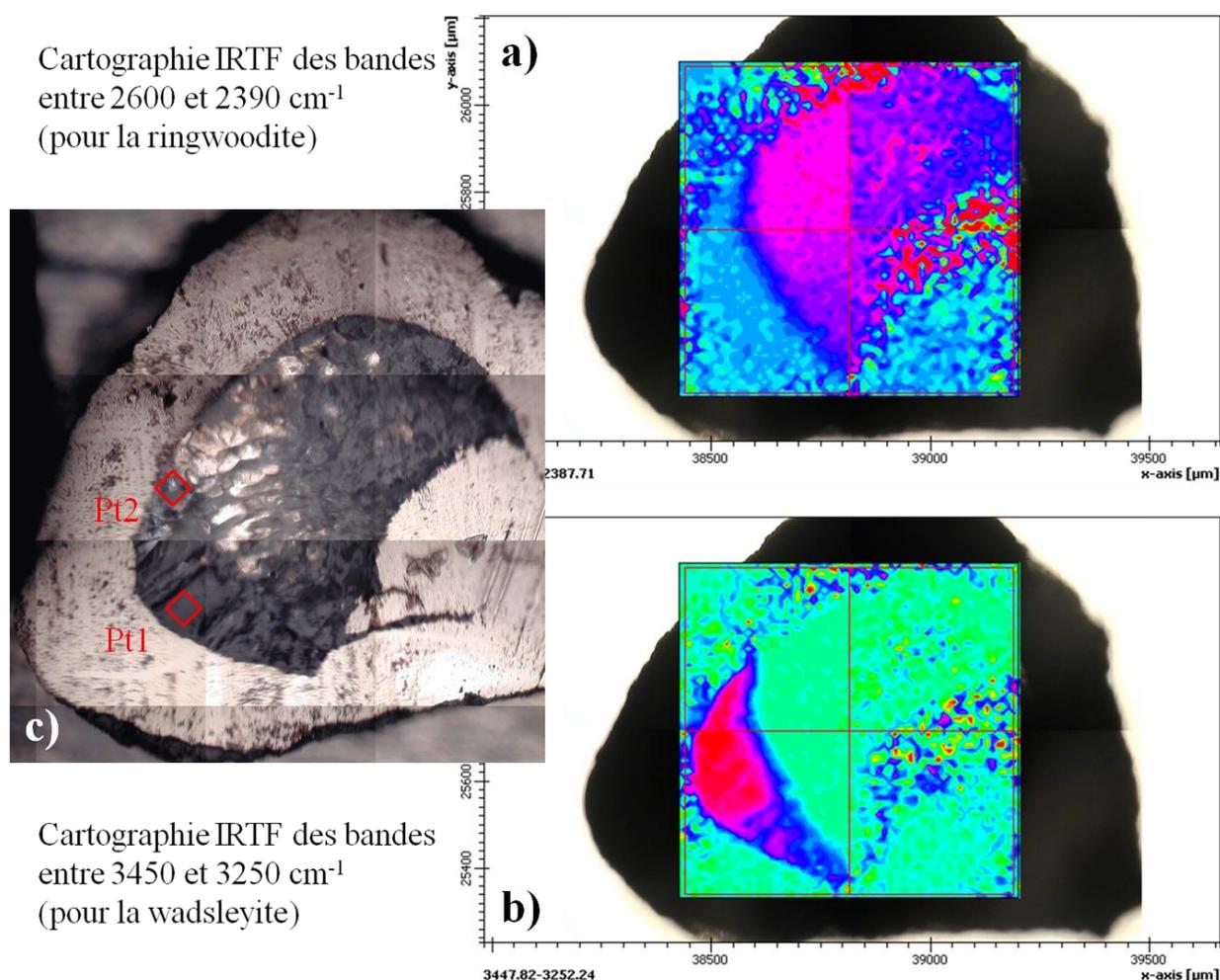
**Figure 4.33** : illustration des orientations de mesures (grain et polariseur) pour les points 2 et 4 et la résolution de l'orientation des deux grains mesurés sur une photographie de CF32\_2.

L'observation de la polarisation des harmoniques Si-O (**Figure 4.32**) montre que les angles de polarisation des mesures du point 2 sont proches des axes cristallographiques également avec la disparition du doublet à  $1545$  et  $1505\text{ cm}^{-1}$  pour  $E//[001]$  et son maximum à  $E//[010]$ . Dans le cas du point 4 il semble que les mesures à  $45^\circ$  et  $135^\circ$  soient les plus proches des axes  $a$  et  $c$  respectivement. Les données des bandes OH croisées à celles des harmoniques Si-O semblent plutôt indiquer des extrema entre  $0$  et  $45^\circ$  puis entre  $90$  et  $135^\circ$ . Pour le point 4, on peut également remarquer que les extrema de  $[3207]$  ne coïncident pas avec ceux des harmoniques Si-O, indiquant que cette bande est polarisée selon des vecteurs différents des axes cristallographiques dans le plan  $a$ - $c$ .

### III1B3. CONCLUSION SUR LES MESURES POLARISEES DE CF32\_2

Nous connaissons donc l'orientation de chacun des grains mesurés par spectrométrie infrarouge polarisée (**Figure 4.33**). En poussant plus loin les expériences de diffusion pour cet échantillon, les deux grains orientés pourraient alors nous donner la diffusion d'échange au sein du monocristal en fonction de deux directions cristallographiques  $a$  et  $b$ .

### III1B4. PRESENTATION DE L'ECHANTILLON CF33\_2



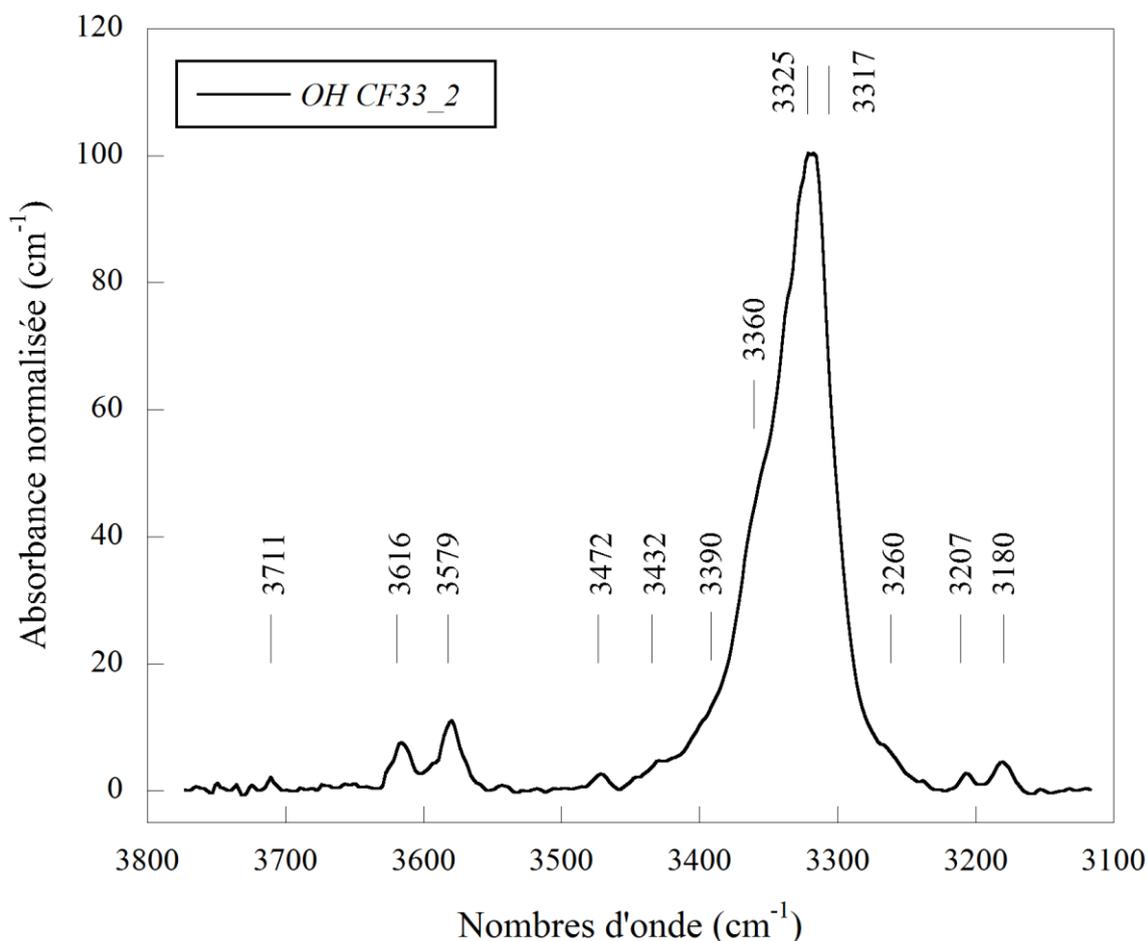
**Figure 4.34** : Cartographies infrarouges effectuées sur CF33\_2 (photographie en réflexion (c) avec les points de mesures des spectres polarisés) montrant clairement une région ringwoodite (en haut à droite (a)) et une région wadsleyite (en bas à gauche (b)) avec une frontière bien marquée.

Une de nos synthèses (CF33) a particulièrement attiré notre attention par sa composition texturale et minéralogique. En effet, l'échantillon CF33\_2, d'une épaisseur de 113  $\mu\text{m}$ , est biphasé avec une séparation bien marquée entre la partie la plus petite composée par un polycristal de wadsleyite (grains sans doute  $>100\mu\text{m}$ ) et une partie plus importante ( $\approx 75\%$ ) composée de grains de

ringwoodite ( $\approx 60\mu\text{m}$ ). Une première série d'observation par imagerie spectrale infrarouge sur cet échantillon montre clairement la présence distincte des deux domaines minéralogiques (**Figure 4.34**).

Le spectre infrarouge de la zone wadsleyite est sensiblement différent des spectres vus précédemment avec une large domination du chapelet de bandes principal et présente 5 bandes clairement identifiables d'intensité relativement faible par rapport au multiplet: [3614], [3579], [3470], [3207] et [3182]. On notera également la présence des très faibles bandes à 3711, 3432, 3390 et 3260  $\text{cm}^{-1}$  qui constituent, excepté pour la première, des épaulements du multiplet principal (**Figure 4.35**).

Le spectre infrarouge permet de calculer une teneur en eau de  $0,12(\pm 0,02)$  wt%  $\text{H}_2\text{O}$  (calibration de *Libowitzky et Rossman, 1997*). Pour la bande principale, on remarque un plus grand nombre de contributions que le triplet principal avec au minimum les bandes à 3325, 3360 et 3390 et deux épaulements de part et d'autre à 3432 et 3260  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure 4.35 :** Spectre infrarouge non polarisé moyen de CF33\_2 (4 mesures/4) pour la partie wadsleyite de l'échantillon.

CF33\_2 ayant une teneur en eau plus élevée que le reste de nos échantillons, il est donc probable d'y rencontrer une population de bandes légèrement différente par rapport aux spectres

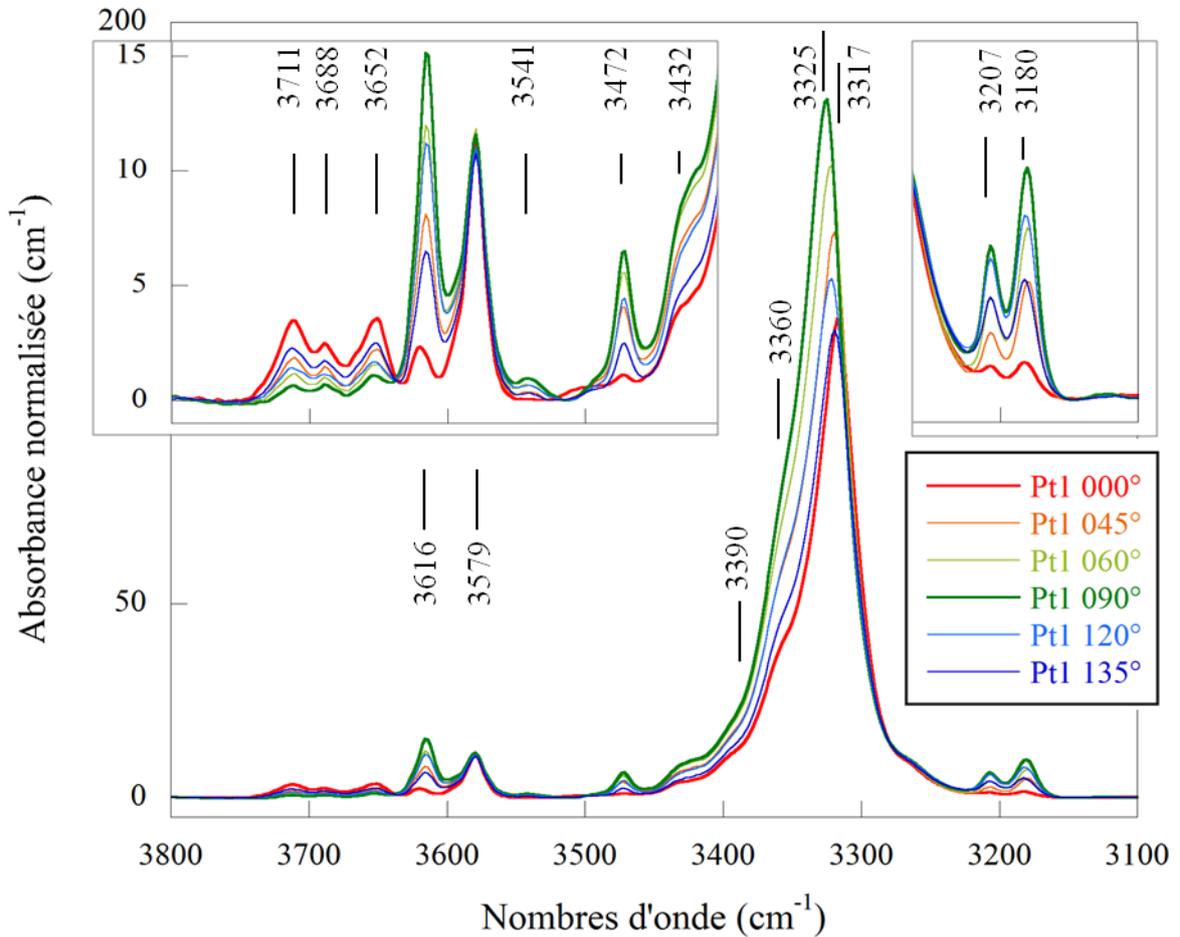
infrarouges de Z643 et CF32. Nous avons regroupé les bandes de Z643 en bandes de type I ou II. Sur CF33\_2, nous retrouvons les bandes de type II à 3711 et 3207  $\text{cm}^{-1}$  ([3729] et [3207] sur Z643) alors que [3523] n'apparaît pas ici. Pour la dernière des bandes de type II, ([3369] sur Z643) si l'on voulait garder la logique du nombre d'onde le plus proche, celle à 3360  $\text{cm}^{-1}$  serait idéale. Cependant, il semble que toutes les bandes hautes fréquences du multiplet principal soient légèrement décalées par rapport à Z643 vers de plus hautes fréquences. [3369] constitue l'épaule haute fréquence du multiplet principal pour Z643 et si elle continue de l'être pour CF33\_2 alors la bande à 3390  $\text{cm}^{-1}$  de CF33\_2 devrait plutôt être assimilée à la bande de type II. La bande à 3360  $\text{cm}^{-1}$  de CF33\_2 serait alors l'équivalent de la bande [3349]. Il est également possible que [3349] soit trop faible à ces conditions de teneur en hydrogène, par rapport aux autres bandes très intenses du spectre, pour apparaître lors de la décomposition du multiplet par *PeakFit*. La bande à 3390  $\text{cm}^{-1}$  serait alors une autre bande et celle à 3360  $\text{cm}^{-1}$  correspondrait à [3369] de Z643. N'ayant aucun moyen de confirmer ou infirmer l'une de ces hypothèses, pour CF33\_2, nous nous contenterons de la description du pléochroïsme et plus loin de l'évolution en température des bandes présentes sans les lier aux cinétiques des bandes de Z643 dont la correspondance n'est pas établie.

### III1B5. ANALYSE DES SPECTRES INFRAROUGES POLARISÉS DE CF33\_2

Pour le point 1, on remarque très clairement deux orientations extrêmes aux orientations arbitraires à 0 et 90°. Toutes les bandes sont comprises entre ces deux configurations spectrales et trois bandes en particulier nous permettent de deviner l'orientation du cristal. Pour 0°, [3614] est presque nul et le multiplet principal est constitué quasi-uniquement de [3317] indiquant une orientation proche de  $E//[010]$ . [3579] est invariant quelque soit l'orientation, ce qui n'est possible que dans le cas où le plan  $b$ - $c$  est contenu dans le plan d'observation (Jacobsen et al., 2005) suggérant une orientation proche de  $E//[001]$  pour 90°. La polarité selon  $E//[100]$  de [3207] déterminée précédemment pourrait contredire cette orientation, cependant nous avons déjà décrit une possible contribution selon  $E//[001]$  de cette bande expliquant ainsi sa présence. Le point 2 montre exactement le même type de variations suivant les mêmes orientations. Ces deux grains de wadsleyite sont d'une taille importante (environ 100  $\mu\text{m}$ ) et ne sont distincts l'un de l'autre que par une zone qui peut s'apparenter à une fracture de décompression plus qu'à un joint de grain. Il est donc fort probable que ces deux grains ne soient que le produit de la fracturation d'un même mégacristal de wadsleyite.

Grâce à l'orientation de ce cristal et des données de polarisation exploitables pour le multiplet principal il est possible d'extraire une partie de la polarité de certaines de ses bandes. On peut remarquer que pour  $E//[010]$ , la bande à 3390  $\text{cm}^{-1}$  semble absente alors que la bande à 3360  $\text{cm}^{-1}$  est plus prononcée. Ceci tend à lier ces bandes comme la manifestation respectives de [3325] et

[3317] décalés car impliqués dans un autre défaut mais conservant les mêmes propriétés d'orientation. Cependant il est nécessaire d'obtenir des mesures comparables selon les deux autres directions d'observation avant de pouvoir l'affirmer.



**Figure 4.36 :** Spectres infrarouges polarisés mesurés pour le Pt1 de CF33\_2 montrant deux orientations extrêmes  $E//[010]$  et  $E//[001]$  respectivement à 0 et 90°.

### III1B6. CONCLUSIONS DE LA POLARISATION SUR MONOCRISTAUX

Un tableau récapitulatif des caractéristiques des différentes bandes étudiées sur les monocristaux de CF32 et CF33 permet de faire une synthèse des éléments d'orientation que l'on peut déduire des spectres infrarouges polarisés (**Tableau 4.3**).

Bien que les mesures de polarisation ne soient pas aussi précises que souhaitées et que les grains ne soient pas complètement alignés par rapport à un axe cristallographique, elles nous permettent de caractériser avec un certain degré de certitude les bandes d'intérêt comme [3207] et [3470] avec [3614] comme point de repère. Une investigation plus poussée dans l'attribution des bandes présentes sera présentée dans le chapitre suivant. Cependant, il faut garder à l'esprit que les mesures réalisées ne sont pas faites dans les conditions optimales d'un tel exercice du fait que nous n'avons pas la possibilité d'orienter le cristal par rapport au faisceau.

<i>nom ou fréquence</i>	<i>CF32</i>	<i>CF33 sans E//[100]</i>	<i>autre</i>
3749	<i>b-c</i>	-	
3711	-	<i>b</i>	
3677	<i>b-c</i>	-	
3652	-	<i>b</i>	type I
[3614]	<i>a-c</i>	<i>c</i>	type I
[3579]	-	<i>b-c</i>	type I
3541	-	<i>c</i>	
[3490]	<i>c</i>	-	type I (dans [34XX])
[3470]	<i>c</i>	-	type I
[3430]	<i>b-c</i>	<i>b-c</i>	
3390	<i>a-c</i>	<i>c</i>	
3360	-	<i>b</i>	
[3325]	<i>a-c</i>	<i>c</i>	type I
3317	-	<i>b</i>	
3245	<i>b</i>	-	
[3207]	<i>a&gt;c</i>	<i>c</i>	type II
[3182]	-	<i>c</i>	type I

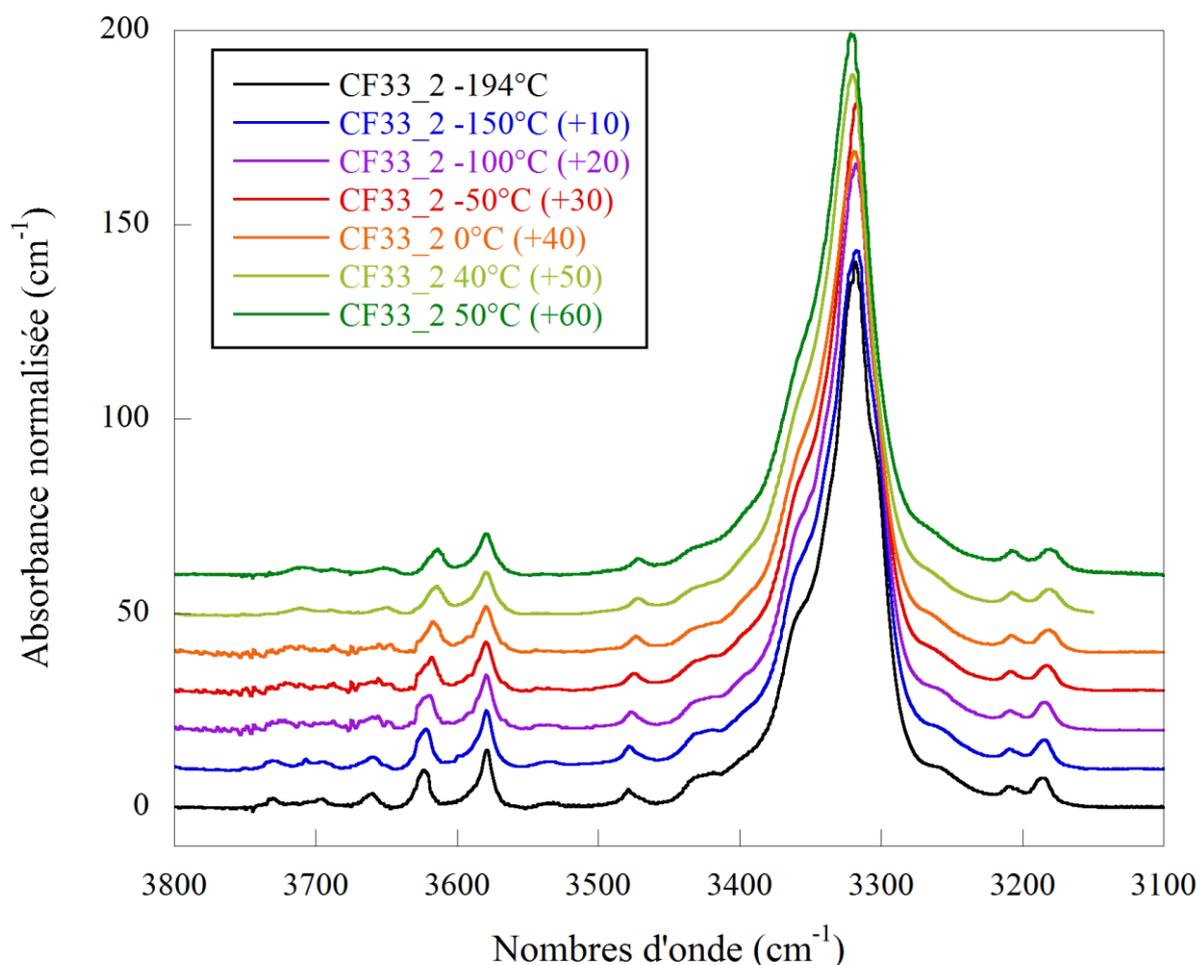
**Tableau 4.3 :** Description des caractéristiques d'orientation des bandes obtenues sur les spectres infrarouges polarisés de CF32 et CF33 avec leur cinétique lorsque l'association avec les bandes des spectres de Z643 est possible directement.

### III2. MESURES DE SPECTROMETRIE INFRAROUGE A TRES BASSE TEMPERATURE

Afin de mieux comprendre les spectres infrarouges de la wadsleyite et de la ringwoodite, nous avons étudié sur cet échantillon l'évolution des spectres de bandes OH avec la température. Après insertion de l'échantillon dans le module *Linkam* installé sous le trajet optique du microscope du spectromètre infrarouge, l'air de l'intérieur du module est évacué par la mise en circulation de l'air sec d'une part ainsi que par une première étape de température à 40°C pendant 1 heure. Ensuite la température est progressivement abaissée par la circulation d'azote liquide dans le refroidisseur contrôlée par le moniteur de flux qui gère également la vitesse de refroidissement. Dans un premier temps (jusqu'à -100°C) le refroidissement peut être rapide (10°C/min) sans courir le risque de nucléation de glace sur les parois du module et la surface de l'échantillon. Malgré l'air sec à l'intérieur et le balayage des parois du module par de l'azote gazeux, la nucléation de glace est possible pour des températures inférieures à -150°C. Afin de pallier à ce problème, une pièce de

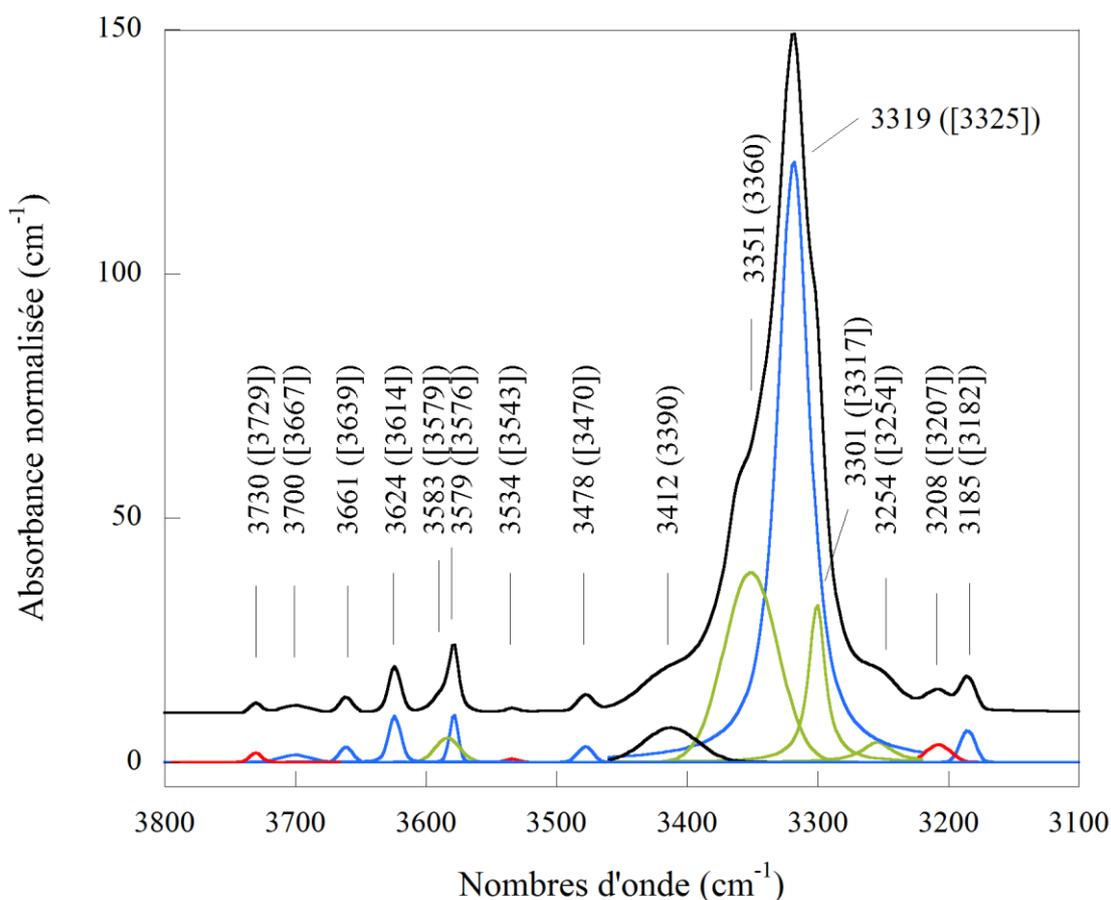
métal (bon conducteur type cuivre ou argent) sert de support et/ou entoure l'échantillon car alors la nucléation de glace se fait préférentiellement sur ce support. Lors de cette étape critique si la vitesse de descente de la température est légèrement trop rapide, les cristaux qui apparaissent sur la surface de l'échantillon vont progressivement disparaître si l'on reste à température constante en quelques minutes. On peut continuer à abaisser la température avec un taux de refroidissement de 5°C/min jusqu'à -194°C. Les mesures sont alors prises lors de la remontée en température après 2 minutes tenues à la même température et 5 min pour le cas à -194°C. A chaque température, il y a mesure d'un spectre « blanc » sans échantillon, d'un grain de wadsleyite et d'un grain de ringwoodite.

### III2A. EVOLUTION DE LA FREQUENCE DES BANDES OH DE LA WADSLLEYITE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE



**Figure 4.37** : Evolution du spectre infrarouge d'un grain de wadsleyite en fonction de la température. Les spectres ont été décalés verticalement afin d'en faciliter la lecture.

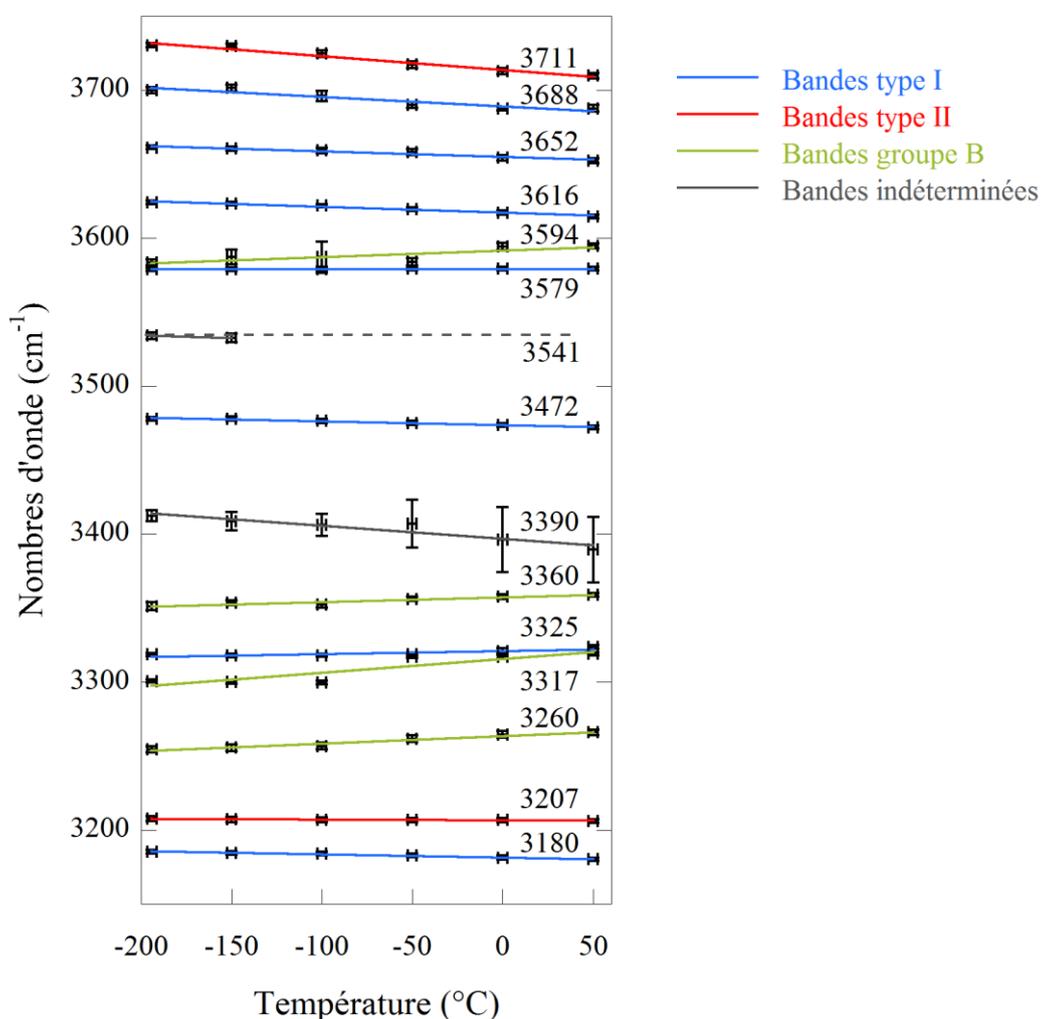
Sur l'évolution des bandes visible directement, il n'apparaît pas réellement de décalage très marqué (**Figure 4.37**). Cependant on peut remarquer le décalage notable de [3729], [3614] et [3182] vers les basses fréquences avec la température ainsi que la forme du triplet principal qui évolue vers une forme où les deux épaulements latéraux sont plus marqués à basse température. A partir de la décomposition par *PeakFit* (exemple donné en **Figure 4.38**) de chacun des spectres infrarouges de la **Figure 4.37**, on en déduit l'évolution du nombre d'ondes de chaque bande en fonction de la température (**Figure 4.39**).



**Figure 4.38** : Décomposition par *PeakFit* des bandes wadsleyite de l'échantillon CF33\_2 à -194°C. Les couleurs rouge, bleu, noir et vert clair indiquent respectivement les bandes de type I, II, les bandes indéterminées et celles du groupe B. Entre crochets la dénomination des bandes lorsqu'elle est possible, sinon la fréquence initiale de CF33\_2.

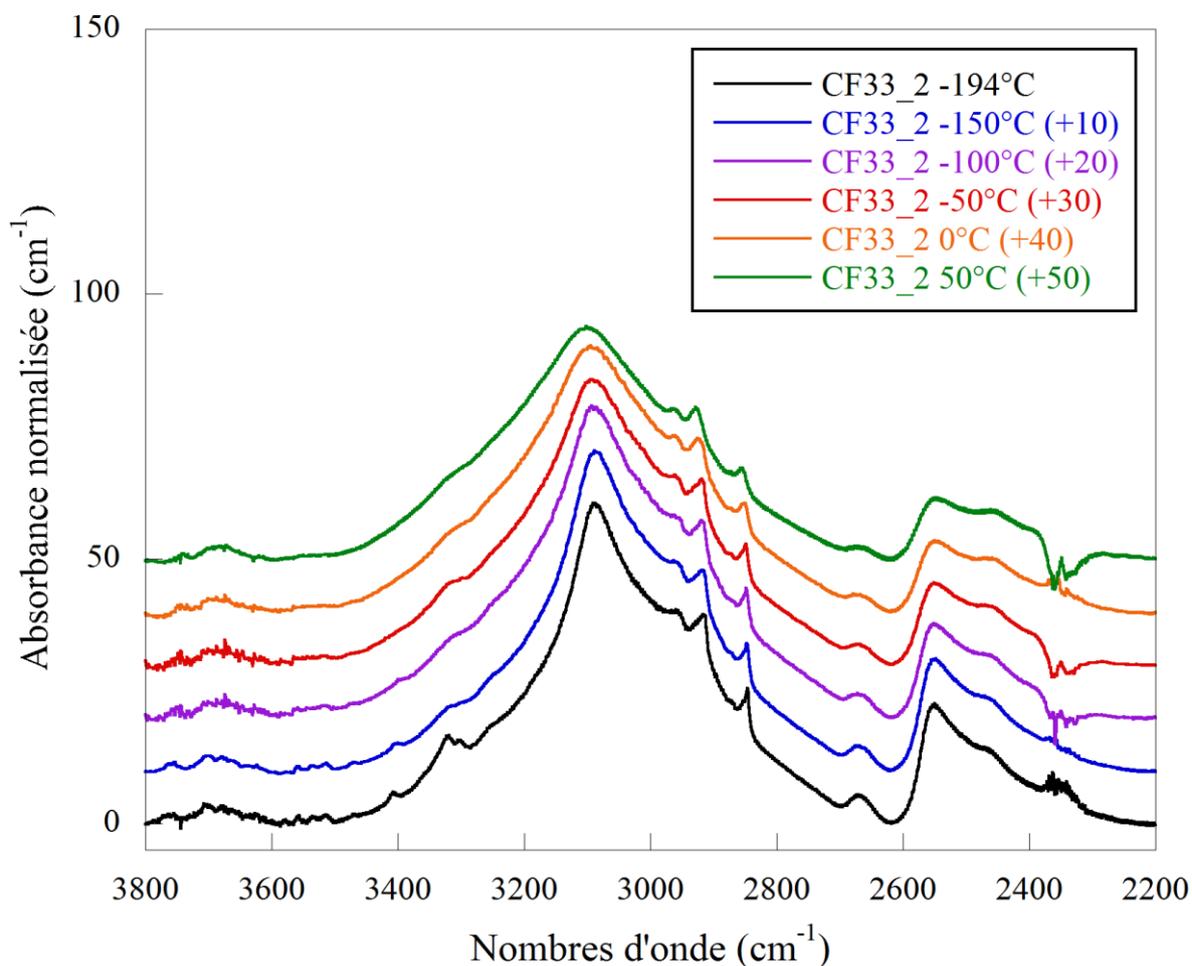
Cette évolution de fréquences des bandes montre pour l'ensemble des bandes de type I et II une variation qui est fonction du nombre d'onde. Les bandes au nombre d'ondes élevé ont une fréquence qui diminue d'autant plus fortement avec la température que ce nombre d'onde est élevé. Ainsi les bandes de type I et II qui ont les plus faibles variations sont les bandes basses fréquences (autour de 3200 et 3300 cm<sup>-1</sup>) exception faite de la bande à 3390 cm<sup>-1</sup>) qui a une incertitude élevée

du fait de sa faible intensité et de l'impact de la correction de la ligne de base. Cependant des bandes montrent une évolution bien distincte de la plupart des autres bandes. Il s'agit des bandes [3579], [3317] et [3254] ainsi que celle à  $3360\text{ cm}^{-1}$ . Pour cette dernière, malgré l'incertitude apportée par la décomposition du triplet principal, la tendance générale du décalage est linéaire ce qui soutient tout de même les valeurs mesurées. L'évolution du nombre d'onde de cette bande semble comparable avec les autres bandes à  $d(\nu)/dT$  très positifs et explique très bien le changement de la forme du triplet principal avec la température combiné à l'amincissement des bandes du spectre à basse température. Même si rien de plus que ce comportement ne permet de les lier, ces bandes seront rassemblées dans un groupe B.



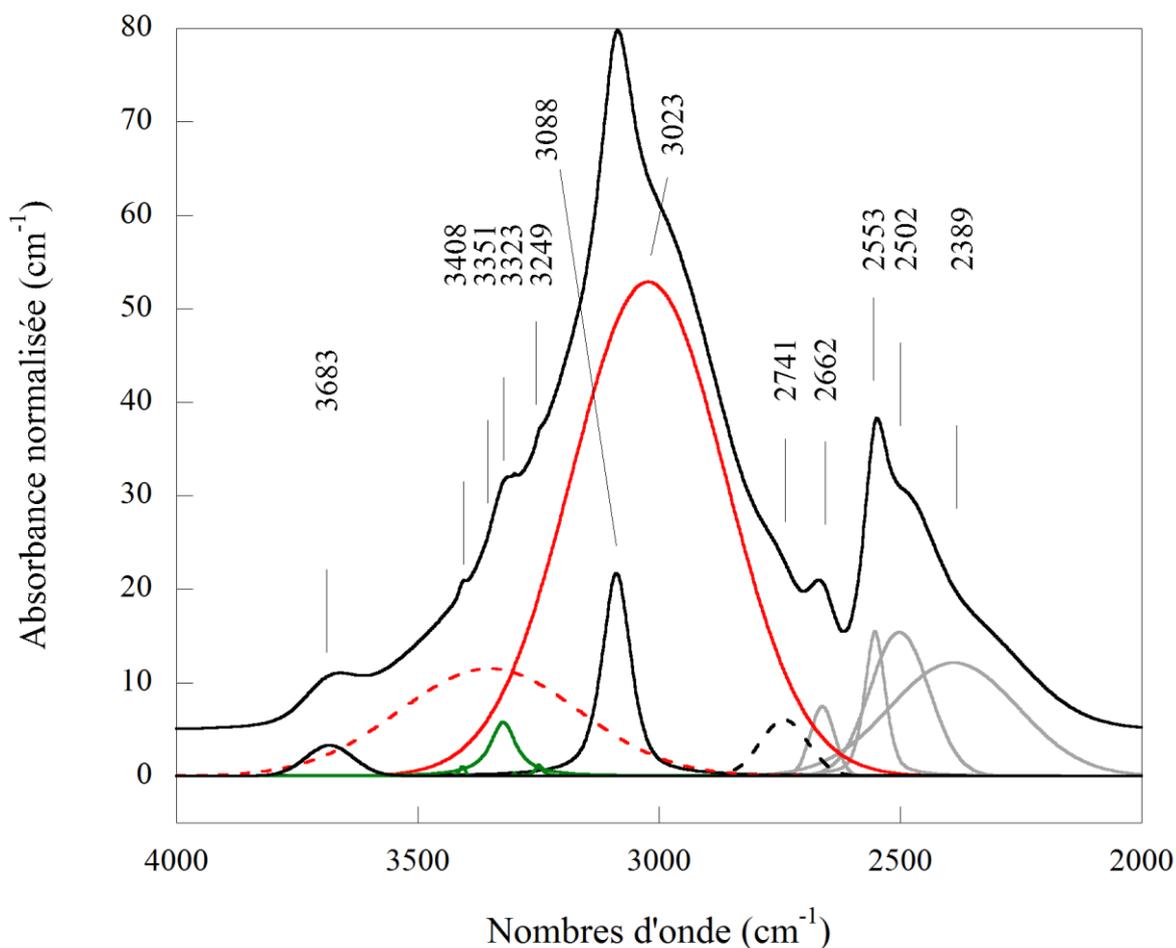
**Figure 4.39 :** Evolution du nombre d'onde des bandes de la wadsleyite de l'échantillon CF33\_2 en fonction de la température obtenue après décomposition par *PeakFit*. La variation des bandes des types I et II est ressemblante mais celles de bandes faiblement présentes dans les échantillons précédents diffèrent et peuvent être regroupées au sein d'un groupe B ([3579], [3317], [3254] et la bande à  $3360\text{ cm}^{-1}$ ). [3543] à  $-194^\circ\text{C}$  n'est plus assez définie une fois que l'on revient à  $T^\circ > -150^\circ\text{C}$ .

### III2B. MESURE DE SPECTRES INFRAROUGES A TRES BASSE TEMPERATURE POUR LA RINGWOODITE DE CF33\_2



**Figure 4.40** : Evolution du spectre infrarouge du grain de ringwoodite en fonction de la température. Les spectres ont été décalés verticalement afin d'en faciliter la lecture.

Pour la ringwoodite, le spectre initial permet de déterminer une teneur en eau de  $0,27(\pm 0,05)$  wt% H<sub>2</sub>O ce qui est deux fois celle calculée pour la wadsleyite du même échantillon et montre quelques bandes non liées à la phase mais de faibles intensités qui sont principalement dues à des traces de wadsleyite (dans la région de  $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ ), aux vibrations du CO<sub>2</sub> (autour de  $2350\text{ cm}^{-1}$ ) et aux liaisons C-H ( $2950-2800\text{ cm}^{-1}$ ). Cependant ces bandes n'empêchent pas l'observation de l'évolution de celles de la ringwoodite en fonction de la température. L'évolution de la forme de la bande principale à  $3100-3080\text{ cm}^{-1}$  est forte avec la baisse de la température (affinement et changement de forme générale) de même pour le triplet de bandes à basse fréquence ( $2550, 2460$  et  $2350\text{ cm}^{-1}$ ) alors que les bandes de la wadsleyite et la petite bande à  $2660\text{ cm}^{-1}$  deviennent plus nettes (**Figure 4.40**).

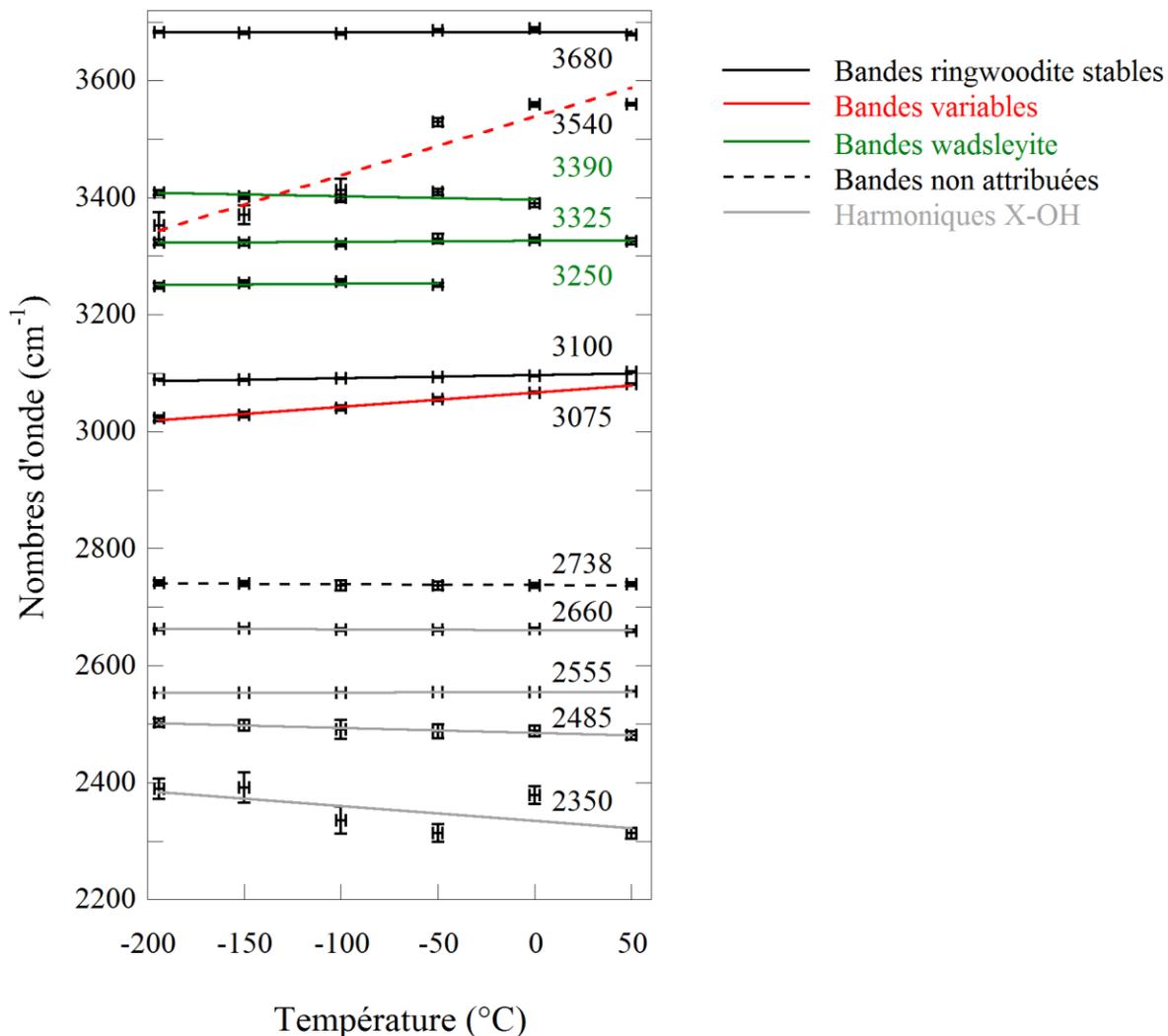


**Figure 4.41** : Résultat de la décomposition du spectre infrarouge de la ringwoodite à  $-194^{\circ}\text{C}$  avec *PeakFit*. Les couleurs reprennent les légendes de la **Figure 4.42**.

La décomposition des bandes par *PeakFit* (**Figure 4.41**) toujours en suivant le protocole du minimum de contraintes en aire gaussienne+lorentzienne donne également des décompositions de spectre cohérentes. Cependant le choix des critères de l'ajustement est crucial car avec un spectre large, aucun zéro de référence sur la largeur totale du spectre et un grand nombre de bandes, il est difficile de parvenir à un résultat cohérent. Les hypothèses prises ont été les suivantes : 1- il y a un triplet de bandes de faible fréquence pour la ringwoodite associées à des harmoniques des modes de flexion X-OH dans le plan (*Bolfan-Casanova et al., 2000 ; Chamorro-Perez et al., 2006 ; Blanchard et al., 2009*) ou une combinaison de vibrations de modes liés à Si-O avec des translations de cations octaédriques ou tétraédriques (*Hofmeister and Mao ; 2001 ; Mrosko et al., 2013*). 2- les travaux de *Mrosko et al. (2013)* font intervenir le moins de bandes possible dont une vers  $3666\text{ cm}^{-1}$ , un doublet pour la large bande principale à  $3370$  et  $3131\text{ cm}^{-1}$  pour la ringwoodite, 3- il y a la présence de bandes non expliquées que nous ne pouvons pas exclure comme signature de la ringwoodite ( $2662$ ,  $2741\text{ cm}^{-1}$ ) 4- ces bandes doivent suivre une évolution logique aussi bien en terme d'aire, de forme et de centre (nombre d'onde) au cours des différentes mesures en fonction de la température. Cela

mène à la décomposition de la bande principale en deux bandes à 3100 et 3075  $\text{cm}^{-1}$  dont la première est faiblement intense mais dont l'aire reste quasiment inchangée avec la température. La deuxième qui est aussi la plus importante en aire à température ambiante, est fortement décalée vers les faibles fréquences et diminuée lorsque la température décroît. Enfin pour finir la décomposition de cette large bande, deux autres contributions sont nécessaires à 3351 et 2741  $\text{cm}^{-1}$ . Si cette dernière est stable quelque soit la température au niveau forme, aire et nombre d'onde, la bande de plus haute fréquence semble servir d'ajustement avec la ligne de base et englober la bande large fréquemment rencontrée « sous » les bandes wadsleyite. Cette bande varie fortement en fonction de la température tout en restant elle aussi cohérente en aire, et nombre d'onde avec l'effet de température.

L'évolution du nombre d'onde pour chaque bande en fonction de la température souligne la faible variation des bandes de basse fréquence (**Figure 4.42**). Les bandes harmoniques à 2555, 2485, 2350 et 2660  $\text{cm}^{-1}$  étant fortement impactées par le choix de la ligne de base ainsi que la présence de la perturbation liée aux vibrations de la molécule de  $\text{CO}_2$  mais également la bande à 2738  $\text{cm}^{-1}$ , obtenue par décomposition de la large bande principale. Malgré le changement de forme du spectre de la ringwoodite à très basse température, les bandes obtenues varient relativement peu en fréquence sauf les bandes à 3075 et 3540  $\text{cm}^{-1}$ . Au final l'étude de l'effet de la température sur les bandes de la ringwoodite montre deux types de comportements avec d'un côté les bandes qui sont donc faiblement impactées par le changement de température notamment les bandes à 3680 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ . De l'autre, les bandes dont l'évolution est clairement dépendante de la température avec celles à 3540 et 3075  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant la décomposition des bandes présentée ici souffre du manque de comparaisons possibles avec la littérature. Seule la bande haute fréquence stable en température semble faire l'unanimité pour un défaut de type hydrogrenat [ $V_{\text{Si}}(\text{OH})_4$ ]. Pour la bande large et ses possibles composantes, cela reste complexe. La (ou les) bande(s) peut rendre compte de défauts de types [ $V_{\text{Mg}}(\text{OH})_2$ ], [ $V_{\text{Mg}}(\text{OH})_2\text{Mg}_{\text{Si}}\text{Si}_{\text{Mg}}$ ], et [ $\text{Mg}_{\text{Si}}(\text{OH})_2$ ] (Blanchard et al., 2009). Cela reviendrait si l'on fait le rapprochement entre les valeurs calculées des fréquences par ces auteurs et celles de notre décomposition à lier [ $V_{\text{Mg}}(\text{OH})_2$ ] avec notre bande « indéterminée » à 2738  $\text{cm}^{-1}$ , [ $V_{\text{Mg}}(\text{OH})_2\text{Mg}_{\text{Si}}\text{Si}_{\text{Mg}}$ ] avec les bandes à 3075 et 3100  $\text{cm}^{-1}$ , et [ $\text{Mg}_{\text{Si}}(\text{OH})_2$ ] avec celle à 3540  $\text{cm}^{-1}$ . Cependant, rien de plus que le comportement en température ne pourrait étayer cette hypothèse.



**Figure 4.42 :** Evolution du nombre d'onde des bandes de la ringwoodite de l'échantillon CF33\_2 en fonction de la température après décomposition par *PeakFit*.

### III.3. CONCLUSIONS SUR LES RELATIONS ENTRE SPECTRES ET DEFAUTS OH DANS LA WADSLEYITE ET LA RINGWOODITE

Les différentes caractéristiques des bandes sont synthétisées dans le **Tableau 4.4** regroupant le type de cinétique, l'orientation et le comportement en température de chaque bande lorsque cela a pu être déterminé.

Même si toute la lumière est loin d'avoir été faite sur chacune des bandes ou défauts H observés dans nos échantillons, nous avons pu discerner deux groupes de bandes différentes qui partagent une cinétique de diffusion commune (types I et II), et un groupe de bandes dont l'appartenance à un l'une ou l'autre de ces cinétique reste incertain (groupe B).

<i>nom ou fréquence</i>	<i>CF32</i>	<i>CF33 sans E//[100]</i>	<i>d(v)/dT</i>	<i>cinétique (Z643)</i>
3748	<i>b-c</i>	-	-	-
[3729]	-	-	-	type II
3711	-	<i>b</i>	-0,094	-
3688	-	?	-0,063	-
3677	<i>b-c</i>	-	-	-
[3667]	-	-	-	type II
3652	-	<i>b</i>	-0,037	type I
[3639]	-	-	-	type I
[3614]	<i>a-c</i>	<i>c</i>	-0,040	type I
[3579]	-	<i>b-c</i>	+0,043	type I
[3567]	-	<i>b-c</i>	+0,003	type I
3541	-	<i>c</i>	-	-
[3523]	-	-	-	type II
[3490]	<i>c</i>	-	-	type I (dans [34XX])
[3470]	<i>c</i>	<i>c</i>	-0,025	type I
[3457]	-	-	-	type I
[3430]	<i>b-c</i>	<i>b-c</i>	-	-
3390	<i>a-c</i>	<i>c</i>	-0,088	-
[3369]	-	-	-	type II
3360	-	<i>b</i>	+0,032	-
[3349]	-	-	-	type II
[3325]	<i>a-c</i>	<i>c</i>	+0,021	type I
3317	-	<i>b</i>	+0,093	type I
3245	<i>b</i>	-	+0,052	-
[3207]	<i>a&gt;c</i>	<i>c</i>	-0,005	type II
[3182]	-	<i>c</i>	-0,021	type I

**Tableau 4.4 :** Récapitulatif des propriétés des bandes observées sur les différents échantillons de wadsleyite de cette étude. En rouge apparaissent les bandes de type B pour le comportement de la fréquence en fonction de la température.

Sur Z643, on remarque deux groupes de bandes à cinétiques bien distinctes avec d'un coté les bandes de type I ([3639], [3614], [3579], [3567], [3470], [3457], [3325] et [3182]) et de l'autre celles avec une cinétique plus lente formant le type II ([3729], [3523], [3369], [3207]) Enfin, il ne faut

pas oublier que malgré les incertitudes, les deux bandes [3667] et [3349] classées également, avec plus de réserves, en bandes de type II.

Pour ce qui est de la ringwoodite, les principales informations proviennent des évolutions en température des bandes. La décomposition de la bande large caractéristique du spectre infrarouge de cette phase minérale est encore mal comprise et peu contrainte. Même si dans notre cas nous obtenons une décomposition proche de celle de *Mrosko et al. (2013)*, il reste très hypothétique d'aller au-delà de l'implication de défauts de type hydrogrenat pour les bandes hautes fréquences et de type lacune octaédrique pour la bande large



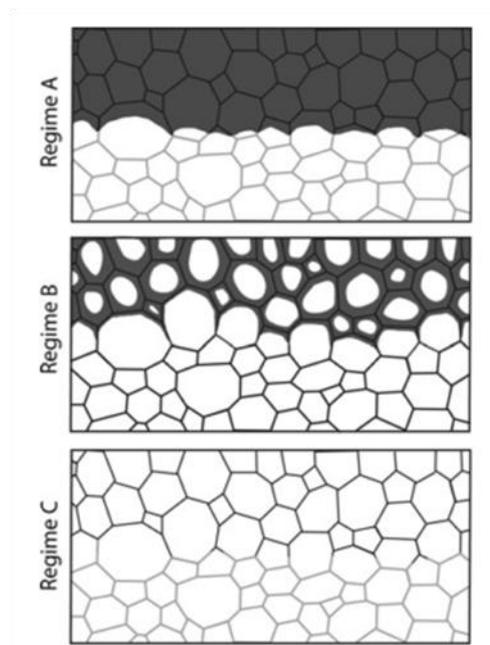
## **CHAPITRE 5 : DISCUSSION**

### **I. ENERGIE D'ACTIVATION ET DIFFUSION DE L'HYDROGENE DANS LE POLYCRISTAL**

#### **I1. REGIME DE DIFFUSION**

Au cours de cette étude les coefficients de diffusion issus de Z643 ont été mesurés sur un échantillon polycristallin. La diffusion effective mesurée intègre alors la diffusion intracristalline et la diffusion aux joints de grains. Cependant, les mesures réalisées sur CF32\_2 monocristallin indiquent des cinétiques pour une même température d'au moins 2,4 ordres de grandeurs inférieures. Il est donc certain que la diffusion étudiée sur l'échantillon polycristallin est une diffusion apparente qui combine la diffusion intracristalline au sein des grains de petite taille comparée à l'épaisseur de la lame et la diffusion aux joints de grains. Notre étude n'a révélé aucune bande OH qui pourrait être attribuée à un défaut spécifique aux joints de grains. Toutes les bandes du polycristal (Z643) se retrouvent dans le monocristal (CF32 et CF33) et toutes les bandes de Z643 sont deutérées avec la

même cinétique. Cela suggère qu'il n'y a pas de ségrégation spécifique des hydrogènes dans les joints de grains et/ou que celle-ci n'est pas fortement marquée. Ainsi, la ségrégation aux joints n'affecte pas nos données spectrales et cette contribution peut être largement ignorée dans notre analyse.



**Figure 5.1** : Illustration des différents types de régimes de diffusion pour les agrégats polycristallins. (Demouchy, 2010a) Voir texte pour l'explication.

Parmi les trois régimes de diffusion dans les agrégats polycristallins avec des joints de grains fixes (**Figure 5.1**), le régime A représente les cas où la propagation de l'espèce diffusée par le milieu intracristallin est égale ou supérieure à la propagation aux joints de grain. Dans un cas complètement opposé, le régime C est caractéristique d'un milieu où la diffusion intracristalline est considérablement plus faible que la diffusion aux joints de grain, dans ce cas la distance de pénétration de l'espèce diffusante au sein de la lame est contrôlée par la diffusion aux joints tandis que la concentration totale de l'espèce diffusante à l'intérieur de la lame est contrôlée par la diffusion intracristalline. Pour le régime B, régime intermédiaire, la diffusion intracristalline est plus lente que la diffusion aux joints mais la différence entre les deux vitesses de propagation n'est pas suffisante pour qu'un seul mécanisme contrôle la quantité de matière transportée (Harrison, 1961). Les seules données nous permettant d'estimer quel est le régime de diffusion dominant dans les expériences réalisées sur les échantillons Z643, proviennent de notre estimation de la diffusion intracristalline des expériences réalisées sur l'échantillon CF32\_2 : Nous pouvons clairement éliminer le cas du régime A car la diffusion dans le monocristal CF32\_2 est bien plus lente que pour le polycristal. On sait que, après 90 minutes à 450°C, l'échange H-D dans un monocristal de 126  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (CF32\_2) n'est pas détectable alors qu'après 90 minutes à la même température l'échange H-D dans un polycristal de 197  $\mu\text{m}$  d'épaisseur constitué de cristaux de taille moyenne 4

$\mu\text{m}$  à atteint environ 40% (Z643\_1, **Figure 4.10**). Un remplacement de 40% de l'hydrogène présent par le deutérium dans chaque monocristal correspond grossièrement pour des grains sphériques de  $2 \mu\text{m}$  de rayon à une pénétration moyenne de l'ordre de  $0,3 \mu\text{m}$ . Dans ce cas le coefficient de diffusion intracristalline serait de l'ordre de  $10^{-17} \text{ m}^2/\text{s}$  soit 4 ordres de grandeur plus faible que la diffusion apparente observée dans la lame Z643\_1 ( $\lambda = \text{RAC}(2Dt)$ ). Cette valeur, n'est pas contredite par notre observation sur CF32\_2 qui prédit un coefficient de diffusion intracristalline  $< 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dans ces conditions, il est clair que nous sommes dans un régime de diffusion de type B bien marqué voir de type C. Le type C constituant le cas limite le plus facile à traiter.

Même si nous n'utiliserons pas la méthode explicitée par *Demouchy*, (2010a,b), nous garderons les mêmes hypothèses, à savoir : premièrement, les joints/frontières de grains sont considérés comme étant stables durant nos expériences d'échange H-D. Cette première hypothèse est étayée par le fait que nous sommes à basse température et la croissance cristalline est extrêmement lente (voir *Nishihara et al.*, 2006), d'autre part nos observations d'échantillon avant et après recuit ne montrent aucune évidence de croissance de grain. Deuxièmement, on admettra que la diffusion aux joints de grains est quasi-instantanée par rapport à la diffusion intracristalline menant à une rapide saturation en hydrogène/deutérium du réseau de joints (régime C). Grâce à ces hypothèses nous pouvons traiter le polycristal comme un ensemble de monocristaux indépendants dont la diffusion ne dépend que des conditions aux limites imposées par l'expérience. Enfin, par nécessité, n'ayant pour l'heure aucune indication expérimentale d'une forte anisotropie de diffusion nous ferons l'hypothèse simplificatrice que la diffusion intracristalline de l'hydrogène dans la wadsleyite est isotrope.

## **12. COEFFICIENTS DE DIFFUSION INTRACRISTALLINE DEDUITS DES EXPERIENCES SUR Z643 ET CF32**

Dans le régime C, la diffusion est contrôlée uniquement par la diffusion intracristalline, la diffusion aux joints est supposée instantanée. Pour simuler la diffusion moyenne dans le polycristal on a supposé les grains de forme sphérique et de rayon  $R = G_s/2$ , avec  $G_s$  la taille de grain, comme pour notre analyse du chapitre 3. Nous avons simulé la diffusion dans le volume en utilisant la formule d'intégration de la concentration dans une sphère en fonction du temps donnée au chapitre 2 (équation 2.14), rappelée ici en équation 5.1. L'analyse de la diffusion se résume donc ici à l'analyse de la diffusion dans un seul grain de rayon  $R$ .

$$\frac{C(t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2\pi^2 t}{R^2}\right) \quad (5.1)$$

Si l'on suppose la taille de grain uniforme et une symétrie sphérique pour des grains de rayon  $R = 2 \mu\text{m}$  alors l'ajustement des coefficients de diffusion donné par l'équation 5.1 donne les coefficients présentés en **Tableau 5.1**. Les ajustements des différents coefficients pour une taille de grain homogène de  $4 \mu\text{m}$  reprenant les données  $A_{\text{Extraction}}$  et  $A_{\text{Echange}}$  utilisées au chapitre 4 pour la détermination des coefficients de diffusion intracristallins dans les échantillons Z643 sont présentés en **Figure 5.2**.

Echantillons	T (°C)	$D_{\text{Extraction}}$ (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	Log(D) (±erreur)	$D_{\text{Extraction}}$ (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	Log(D) (+erreur)	$D_{\text{EchangeHD}}$ (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ )	Log(D) (±erreur)
		bandes type I		bandes type II			
Z643_1	450	$6 \times 10^{-18}$	-17,2(±0,6)	$\leq 1 \times 10^{-20}$	$\leq -20,0(\pm 1,7)$	$1,6 \times 10^{-17}$	-16,8(±0,3)
Z643_3	350	$1,2 \times 10^{-19}$	-18,9(±0,5)	$\leq 5 \times 10^{-22}$	$\leq -21,3(\pm 1,0)$	$8 \times 10^{-20}$	-19,1(±0,3)
Z643_4	300	$8 \times 10^{-21}$	-20,1(±0,6)	$\leq 1 \times 10^{-22}$	$\leq -22,0(\pm 1,0)$	$2,5 \times 10^{-20}$	-19,6(±0,5)

**Tableau 5.1 :** Coefficients de diffusion pour Z643 issus de l'ajustement dans le cas d'un régime C et en considérant tous les grains sphériques de rayon  $R = 2 \mu\text{m}$ .

Pour tenir compte de la distribution réelle de taille de grain déterminée au chapitre 3, l'ajustement des coefficients de diffusion est calculé en reconstruisant les courbes de concentrations en fonction du temps, pour l'ensemble de la distribution de taille de grain obtenue par la méthode de Schwartz-Saltykov. La distribution de taille de grain  $GS_1, GS_2, GS_3, \dots, GS_i, \dots, GS_k$ , avec les effectifs  $a_1, a_2, a_3, \dots, a_i, \dots, a_k$  de rayons moyens respectifs  $r_1, r_2, r_3, \dots, r_i, \dots, r_k$  est incorporée dans l'équation 5.1 pour l'extraction sous la forme:

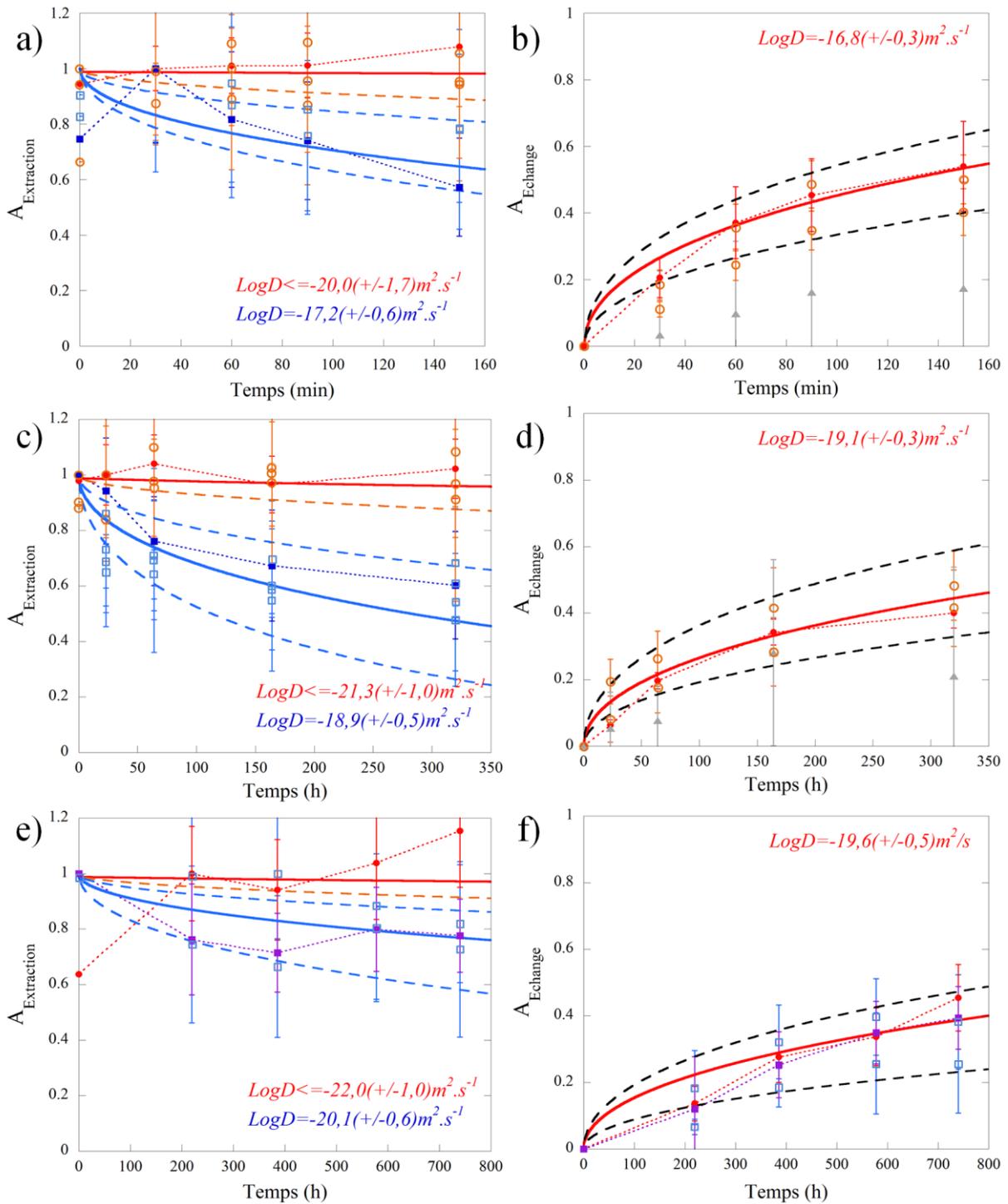
$$\frac{C(t) - C_0}{C_1 - C_0} = 1 - \frac{6}{V_{\text{total}} \times \pi^2} \sum_{i=1}^{i=k} \left( \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{r_i^2}\right) \right) \times V_i \times a_i \right) \quad (5.2)$$

Et pour la deutération sous la forme :

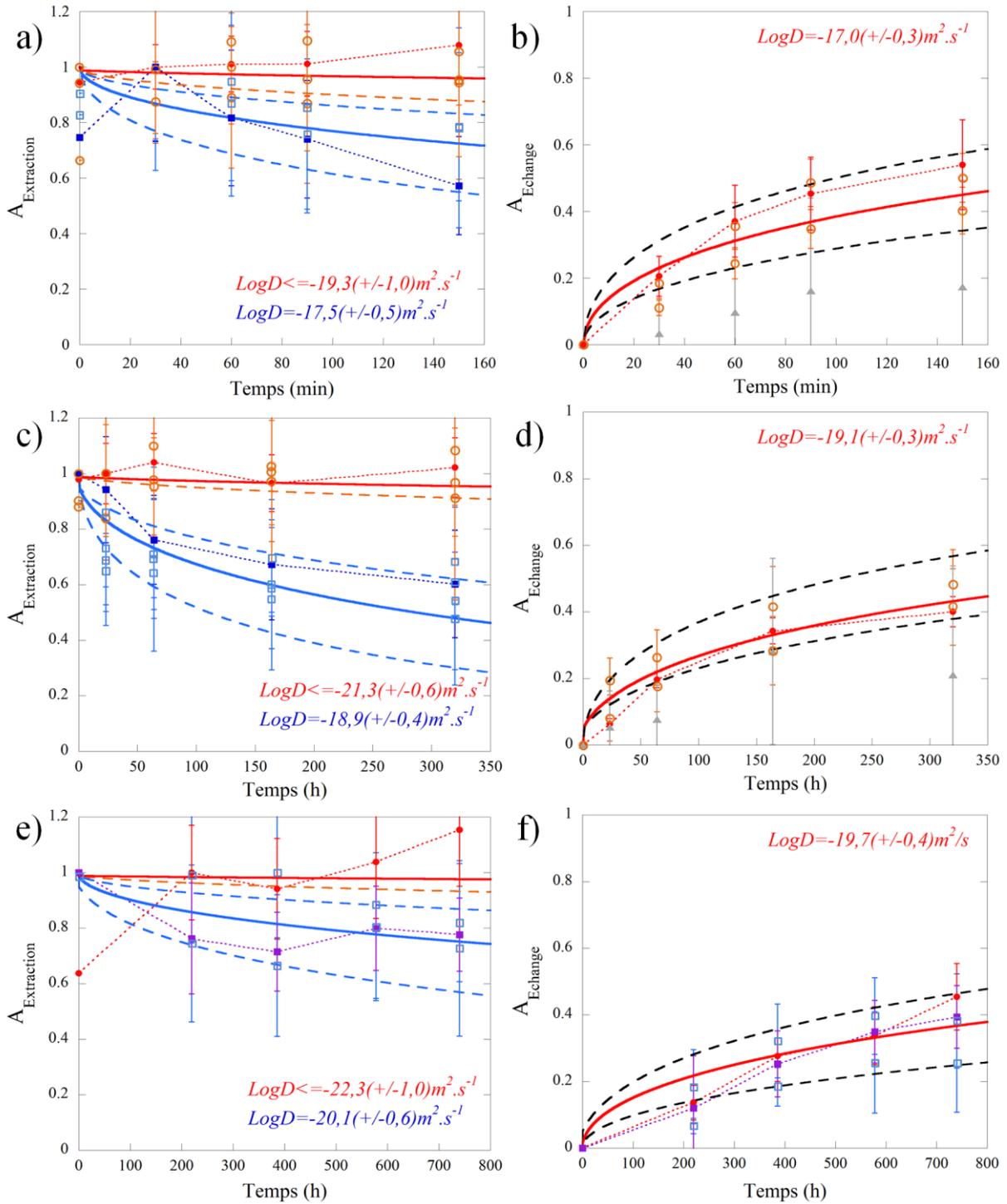
$$\frac{C(t) - C_0}{C_1 - C_0} = \frac{6}{V_{\text{total}} \times \pi^2} \sum_{i=1}^{i=k} \left( \left( \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{r_i^2}\right) \right) \times V_i \times a_i \right) \quad (5.3)$$

Avec  $V_i$  le volume d'un grain de rayon  $r_i$ ,  $V_{\text{total}}$  le volume total de la distribution étant défini par :

$$V_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{i=k} V_i \times a_i \quad (5.4)$$



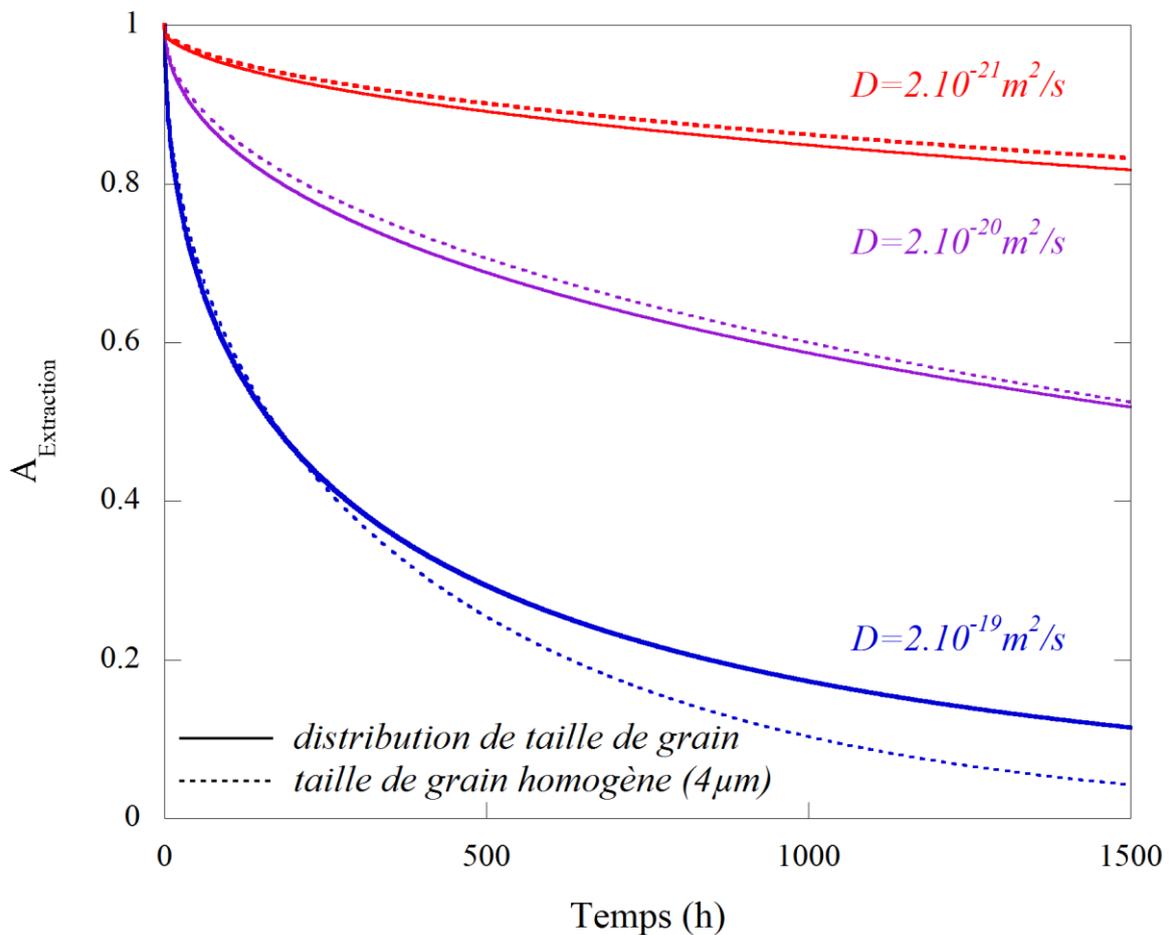
**Figure 5.2 :** Ajustements des coefficients de diffusion d'extraction et d'échange hydrogène-deutérium respectivement pour Z643\_1 à 450°C (a) et (b), pour Z643\_3 à 350°C (c) et (d) et pour Z643\_4 à 300°C (e) et (f) pour une distribution homogène de taille de grains supposés sphériques et de rayon  $R = 2 \mu\text{m}$ . Pour rappel, les points bleus, rouges, et violets ainsi que les pointillés associés illustrent l'évolution d'une bande de type I, de type II et [33XX] respectivement, avec [33XX] le triplet complet.



**Figure 5.3 :** Ajustements des coefficients de diffusion d'extraction et d'échange hydrogène-deutérium respectivement pour Z643\_1 à 450°C (a) et (b), pour Z643\_3 à 350°C (c) et (d) et pour Z643\_4 à 300°C (e) et (f) pour une distribution de taille de grains supposés sphériques conforme à celle calculée au chapitre 3.

Echantillons	T (°C)	$D_{Extraction}$ (en $m^2.s^{-1}$ )	Log(D) (±erreur)	$D_{Extraction}$ (en $m^2.s^{-1}$ )	Log(D) (+erreur)	$D_{EchangeHD}$ (en $m^2.s^{-1}$ )	Log(D) (±erreur)
		bandes type I		bandes type II			
Z643_1	450	$3 \times 10^{-18}$	-17,5(±0,5)	$\leq 5 \times 10^{-20}$	$\leq -19,3(\pm 1,0)$	$1 \times 10^{-17}$	-17,0(±0,3)
Z643_3	350	$1,2 \times 10^{-19}$	-18,9(±0,4)	$\leq 5 \times 10^{-22}$	$\leq -21,3(\pm 0,6)$	$8 \times 10^{-20}$	-19,1(±0,3)
Z643_4	300	$8 \times 10^{-21}$	-20,1(±0,6)	$\leq 5 \times 10^{-23}$	$\leq -22,3(\pm 1,0)$	$2 \times 10^{-20}$	-19,7(±0,4)

**Tableau 5.2** : Tableau récapitulatif de l'ajustement des coefficients de diffusion 3D des différents échantillons Z643 pour la distribution de taille de grains sphériques donnée au chapitre 3, ainsi que les erreurs d'ajustements associés.



**Figure 5.4** : Différences entre ajustements selon que l'on considère une distribution de taille de grain, une taille de grain uniforme ou un solide compris entre deux plans parallèles infinis. Les courbes sont calculées pour trois valeurs de  $D$  ( $D = 2 \cdot 10^{-21}$ ,  $2 \cdot 10^{-20}$  et  $2 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$  et une même température ( $T = 300^\circ\text{C}$ ).

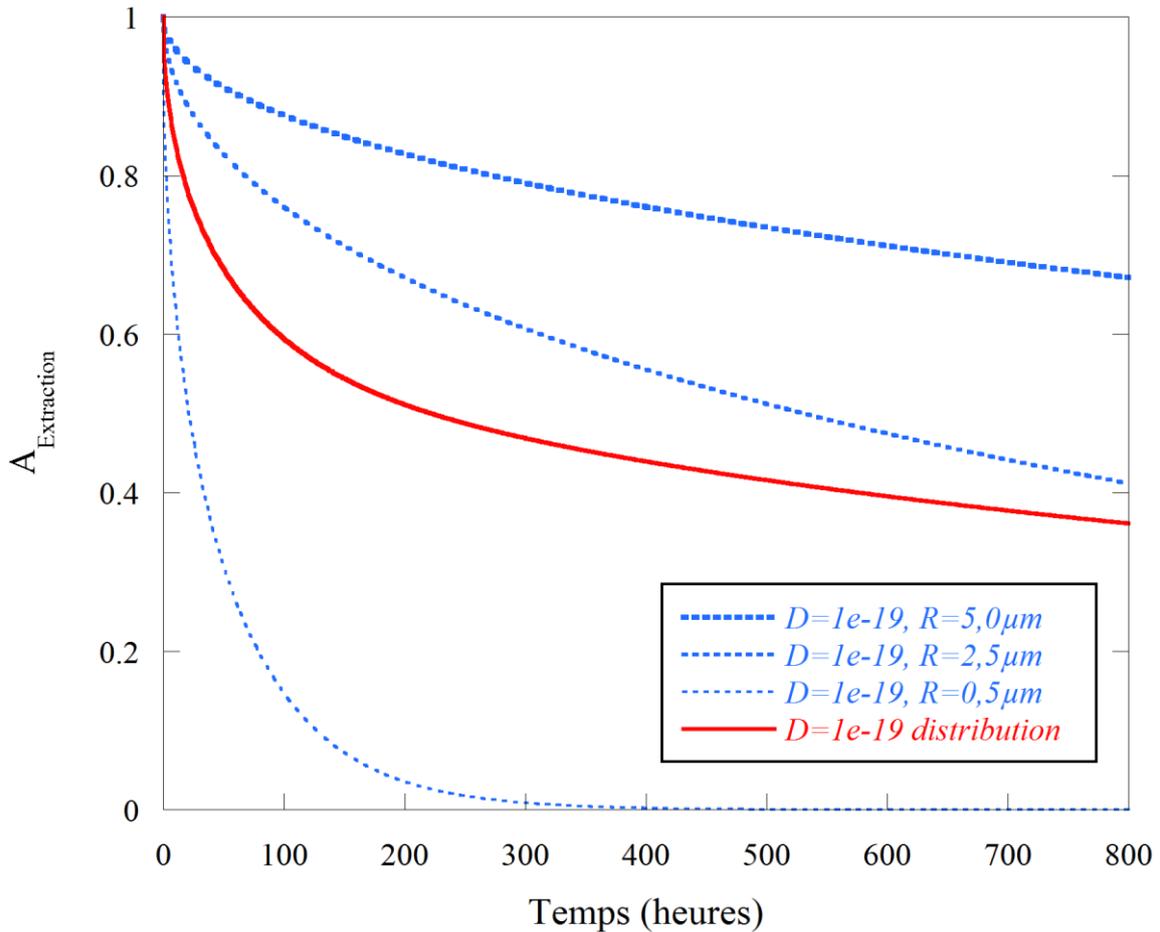
Le fait de prendre en compte la distribution réelle de taille de grains met en avant le rôle « d'accélérateur » de la décroissance de la concentration joué par les grains les plus petits dans les premiers temps de l'extraction et de « frein » à celle-ci joué lui par les grains les plus gros lorsque

l'extraction est à un stade plus avancé. Pour illustrer l'effet de la distribution de la taille de grain, une simulation a été réalisée pour une distribution élargie avec  $V_{total}$  défini par :

$$V_{total} = a_{1\mu m} V_{1\mu m} + a_{5\mu m} V_{5\mu m} + a_{10\mu m} V_{10\mu m} \quad (5.5)$$

et tel que :

$$a_{1\mu m} V_{1\mu m} = a_{5\mu m} V_{5\mu m} = a_{10\mu m} V_{10\mu m} \quad (5.6)$$

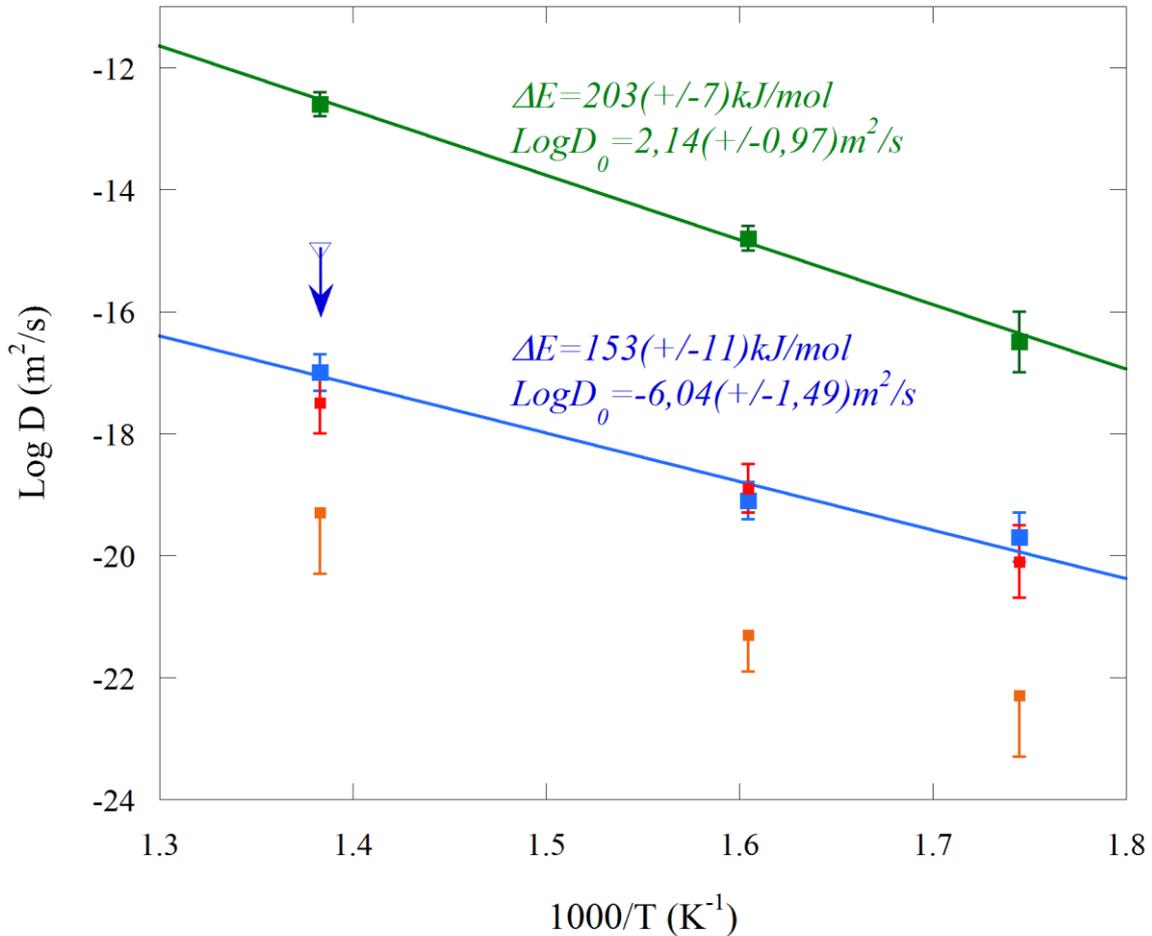


**Figure 5.5 :** Illustration de l'effet de la taille de grain sur la courbe de concentration en fonction de la distribution de taille de grain dans un cas extrême où celle-ci est définie par trois types de tailles de grains différents occupant une fraction volumique équivalente.

Les courbes de concentration de chaque cas de distribution uniforme (pour  $R = 0,5 \mu m$ ,  $R = 2,5 \mu m$  et  $R = 5\mu m$ ) pour un coefficient de diffusion  $D = 10^{-19} m^2/s$  sont représentées ainsi que celle pour la distribution de taille de grain correspondante en **Figure 5.5**. L'effet de la taille de grain sur la courbe de concentration se traduit par un creusement de celle-ci pour les temps courts plus prononcé dû aux plus petits grains et une partie plus haute vers les temps longs due aux grains les plus gros ce qui se voit mieux pour les exemples donnés à  $D = 2.10^{-20}$  et  $2.10^{-19} m^2/s$  (**Figure 5.4**) alors qu'il faudrait une échelle de temps encore plus grande pour l'observer à  $D = 2.10^{-21} m^2/s$ . Pour notre distribution de taille de grain, la baisse initiale due aux plus petits grains est plus rapide et diminue la

concentration ajustée (**Figure 5.3**) par rapport à celle ajustée par distribution homogène « moyenne » (**Figure 5.2**) car nous nous situons dans cette partie plus creusée des courbes de concentration.

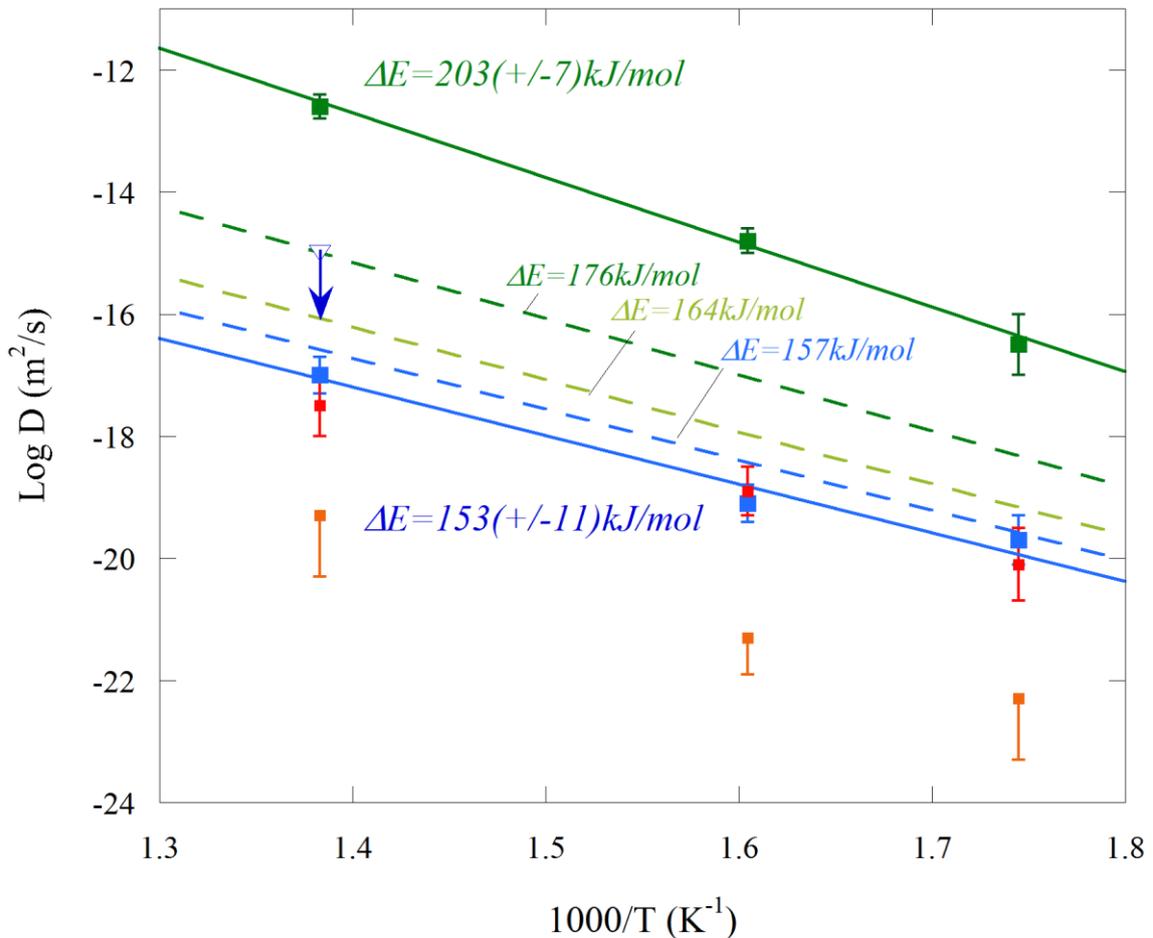
De manière générale, les coefficients de diffusion ajustés par taille de grain homogène à 4 $\mu$ m et par la distribution réelle de taille grain sont relativement proches mais les différences observées sont suffisamment significatives pour en tenir compte, l'ajustement des données est meilleur lorsque l'on prend en compte la distribution de taille de grain (**Figures 5.2 et 5.3**).



**Figure 5.6 :** Comparaison entre les coefficients de diffusion apparents calculés à partir des données brutes (en vert) et les coefficients de diffusion intracrystallins estimés à partir d'un régime de type C (en bleu). Les coefficients de diffusion d'extraction réajustés sont également indiqués en rouge pour les bandes de type I et en orange pour les bandes de type II. La flèche bleue foncée indique la valeur supérieure de la diffusion intracrystalline à 450°C à partir des données de CF32\_2.

Par régression de type York (York, 1966), l'énergie d'activation ainsi obtenue (**Figure 5.6**) est  $\Delta E = 153(\pm 11) \text{ kJ/mol}$  avec  $D_0$  tel  $\text{Log} D_0 = -6,04(\pm 1,49) \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . La loi obtenue constitue une valeur limite pour la diffusion intracrystalline, valide si nous sommes bien réellement dans un régime de type C. Il est certain que la loi de diffusion intracrystalline se situe quelque part entre cette loi ( $D = 1 \times 10^{-17} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 450°C) et la valeur supérieure estimée pour CF32\_2 ( $D < 1 \times 10^{-15} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  à 450°C)

sachant que plus la contribution de la diffusion intracristalline l'emporte sur la diffusion aux joints (régime C versus régime B), plus la loi se rapproche de notre estimation et plus l'énergie d'activation se rapproche de 153 kJ/mol. La **Figure 5.7** montre à titre d'illustration, quelques lois possibles dans la gamme de coefficients de diffusion ainsi définie. Nous ne pourrions contraindre plus précisément cette loi qu'une fois après avoir mesuré la valeur exacte de  $D_{intracristallin}$  dans l'échantillon CF32\_2.



**Figure 5.7 :** Exemples de lois de diffusion intracristallines potentielles situées entre régime de type C (droite pleine bleu clair) et la valeur maximale de la diffusion intracristalline à 450°C issue de CF32\_2 (flèche bleu foncé).

### 13. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS DE DIFFUSION DES TRAVAUX PRECEDENTS

Lorsque l'on compare les énergies d'activation entre diffusion d'échange hydrogène-deutérium et diffusion d'extraction pour les bandes de type I, elles sont à l'incertitude près identiques ( $\Delta E=203(\pm 7)$  kJ/mol et  $\text{Log}D_0=2,14(\pm 0,97)$  m<sup>2</sup>/s pour l'échange HD contre  $\Delta E=207(\pm 14)$  kJ/mol et  $\text{Log}D_0=2,13(\pm 1,8)$  m<sup>2</sup>/s pour l'extraction des bandes de type I) ce qui signifie que très certainement l'échange H-D contrôle l'extraction de l'hydrogène dans nos mesures. On en tirera dans

un premier temps l'hypothèse que cela doit également être vrai pour les expériences de *Hae et al. (2006)* qui sont également réalisées sur des agrégats polycristallins de wadsleyite dont la taille de grain équivaut à plus de deux fois la nôtre. Ceci ne réduisant que d'un facteur 2,25 le volume de joints de grain, il est raisonnable d'en déduire que le régime dans les expériences de diffusion de *Hae et al. (2005)* ne soit pas foncièrement très différent de celui de nos expériences. Cependant nous verrons par la suite que leurs résultats ne sont pas en adéquation avec un régime de diffusion de type C mais plutôt avec un régime de type B.

### I3A. LES TRAVAUX D'*HAE ET AL.*, (2006)

Ces résultats peuvent maintenant être confrontés aux résultats de *Hae et al. (2006)*. Il nous faut d'abord détailler leur approche expérimentale pour savoir dans quelles mesures les résultats apportés par les deux études sont comparables. Et s'ils le sont, quelles sont les implications, et quelles perspectives cela ouvre-t-il ? Nous présentons ci-dessous une analyse critique et une mise à jour des résultats d'*Hae et al. (2006)* permettant de confronter les résultats des deux études et de savoir si l'extrapolation de la loi de diffusion à pression ambiante vers une loi de diffusion en pression et température est possible.

#### I3A1. ÉCHANTILLONS ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX

Les détails expérimentaux des travaux d'*Hae et al. (2006)* sont présentés au chapitre 2, cependant un bref rappel des éléments nécessaires à la discussion sont rappelés dans ce qui suit. Les auteurs obtiennent des échantillons polycristallins de forme cylindrique (taille de grain  $\approx 9 \mu\text{m}$ ) et les coupent de façon à obtenir parallélépipèdes de  $500 \times 500 \times 700 \mu\text{m}$ . Pour l'expérience d'hydratation, le parallélépipède est entouré par un mélange massique 1:10 de NaCl et  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  où ce dernier sert de source d'hydrogène. Le tout étant scellé dans une capsule de platine. L'échantillon, remis dans la presse multi-enclumes, est amené à la pression désirée, puis le chauffage est réalisé rapidement ( $10^\circ\text{C/s}$ ). Une fois les  $300^\circ\text{C}$  atteints, la température maximale est maintenue pendant quelques minutes le temps de l'expérience de diffusion proprement dite (2 à 5 mn), l'alimentation est alors coupée et la descente en pression se fait lentement. Après cette hydratation, l'échantillon cylindrique est découpé perpendiculairement à la longueur afin d'en garder la section centrale. Chaque section faisant dans l'idéal un disque de dimension  $500 \times 500 \times 200 \mu\text{m}$ , poli sur les deux faces afin de mesurer des profils en spectroscopie infrarouge.

#### I3A2. DIFFERENCES ENTRE LES DEUX EXPERIENCES

L'expérience décrite précédemment n'est pas à proprement parlé une expérience de diffusion d'hydrogène, même si ce que l'on observe s'y apparente mais une expérience

d'incorporation d'hydrogène avec la création des défauts associés. L'une des premières remarques que l'on peut apporter est que les échantillons de *Hae et al. (2006)* présentent des profils de diffusion à partir desquels sont calculés les coefficients de diffusion apparents. Or, si la diffusion aux joints de grain est quasi instantanée par rapport à la diffusion intracristalline, tous les grains du polycristal devraient s'hydrater selon la même cinétique à partir d'un même temps  $t_0$  indépendamment de leur distance aux bords. La présence de profils de diffusion implique que la diffusion effective mesurée intègre une diffusion aux joints de grain qui ne peut plus être considérée comme infiniment plus grande que la diffusion intracristalline. Le cas extrême du régime A où l'on aurait un coefficient de diffusion aux joints identique à celui dans les grains, produirait également un profil de diffusion mais ce régime est peu probable compte tenu de ce que l'on sait de nos données à basse température. Nous sommes donc clairement dans un régime de type B pour cette expérience.

Deux autres éléments sont à préciser :

- D'une part, la présence de fer dans les échantillons de *Hae et al. (2006)*, ceci pourrait modifier le mécanisme d'échange d'hydrogène en permettant un processus de diffusion faisant intervenir le polaron comme dans le cas de l'olivine (*Kohlstedt et Mackwell, 1998*). Cependant, même si dans ces échantillons la diffusion du polaron était plus rapide que celle de l'hydrogène, ce qui n'est pas démontré, le coefficient de diffusion effectif observé serait au plus un facteur 2 supérieur au coefficient de diffusion de l'hydrogène comme pour l'olivine (*Kohlstedt et Mackwell, 1998 ; Demouchy et Mackwell, 2006*) :

$$\tilde{D}_{Echange} = \frac{2D_p D_H}{D_p + D_H} \quad (5.7)$$

Avec  $D_p$  et  $D_H$  les diffusions relatives au polaron et à l'hydrogène respectivement alors :

$$D_p \gg D_H \rightarrow \tilde{D}_{Echange} \approx 2D_H \quad (5.8)$$

On constate également que les spectres infrarouges de la wadsleyite contenant du fer ne présentent pas de bandes OH foncièrement différentes de celles de nos échantillons sans fer. Les données de *Hae et al. (2006)* concernent donc les mêmes types de défauts hydrogène que les nôtres. Enfin, les expériences d'échange H-D dans les NAMs, qui mesurent réellement la diffusion d'hydrogène, n'ont jamais montré de dépendance notable avec la composition du minéral (*Ingrin et Blanchard, 2006*).

- D'autre part, un détail des résultats expérimentaux pose question. Pourquoi *Hae et al. (2006)* observent des différences importantes de concentration en bordure des échantillons alors que pour des conditions de recuit similaires, la concentration de surface devrait être la même et correspondre à la concentration d'équilibre avec le fluide provenant de la décomposition de la brucite (**Figure 5.8**) aux bords des échantillons. Ceci peut avoir deux origines : ou bien il s'agit d'une limitation de la technique de mesure par infrarouge, la résolution spatiale étant limitée (fenêtre

d'analyse de 50 x 100  $\mu\text{m}$  sur des épaisseurs d'échantillon variant de 80 à 160  $\mu\text{m}$ ), ou bien les conditions d'équilibre avec le fluide provenant de la décomposition de la brucite étaient différentes d'une expérience à l'autre. Mais on ne voit pas pourquoi il en serait ainsi, les expériences sont suffisamment courtes pour négliger d'éventuelles pertes au travers de la capsule de platine.

Z643 montrant des coefficients de diffusion d'extraction pour les bandes de type I très proches de ceux de diffusion d'échange hydrogène-deutérium quelque soit la température, ces résultats permettent d'émettre l'hypothèse raisonnable que la diffusion d'extraction est contrôlée par la diffusion d'échange isotopique. Ainsi malgré la mesure seule du coefficient de diffusion d'incorporation de l'hydrogène dans les travaux d'*Hae et al. (2006)*, il devient possible avec cette hypothèse de comparer les deux types de coefficients de chaque étude.

Revenons plus en détails sur la différence principale entre les deux expériences. Celle-ci réside donc dans le mode d'estimation du coefficient de diffusion à partir de la mesure infrarouge de la concentration en H et le régime de diffusion observé. Dans notre cas, le coefficient de diffusion est estimé à partir de la concentration moyenne mesurée au travers de l'épaisseur de l'échantillon (faible épaisseur par rapport au diamètre de l'échantillon), tandis que dans le cas de *Hae et al. (2006)* un profil de diffusion est mesuré depuis le bord de l'échantillon vers l'intérieur. Dans notre cas nous n'avons pas de moyen de vérifier si la concentration dans l'échantillon varie au travers de l'épaisseur. En choisissant de traiter la diffusion selon un régime de type C, nous faisons implicitement l'hypothèse que la concentration est constante sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Ce n'est évidemment pas le cas avec les échantillons de *Hae et al. (2006)*, la présence d'un profil de diffusion implique que la diffusion aux joints de grain participe dans le contrôle de la diffusion (régime B), sinon il n'y aurait pas de profil de diffusion, mais une valeur constante dans tout l'échantillon indiquant l'avancée de la diffusion au cœur des grains. La raison pour laquelle dans nos expériences nous sommes dans un régime de type C ou très proche de ce régime comme le suggère le croisement des données sur polycristal et monocristal et dans un régime nettement de type B pour les données de *Hae et al. (2006)* peut s'expliquer par une différence beaucoup moins marquée dans leur cas entre les coefficients de diffusion aux joints de grain et dans le cristal. On sait, que très fréquemment l'énergie d'activation de la diffusion aux joints est nettement plus faible que celles dans le cristal ( $\Delta E < 100 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta E = 70 \text{ kJ/mol}$  dans le cas de la diffusion du carbone dans les agrégats polycristallin de MgO (*Hayden et Watson, 2008*)). On comprend alors qu'à haute température (900 – 1200°C), l'écart entre les deux modes de diffusion se réduise par rapport aux conditions de nos expériences (300 – 450°C), c'est sans doute ce qui se produit et ce malgré la taille de grain deux fois plus faible de nos échantillons censée favoriser la diffusion aux joints en augmentant la densité de sous joints d'un facteur deux par rapport aux échantillons de *Hae et al. (2006)*.

### I3A3. DONNEES DE DIFFUSION ET CORRECTIONS

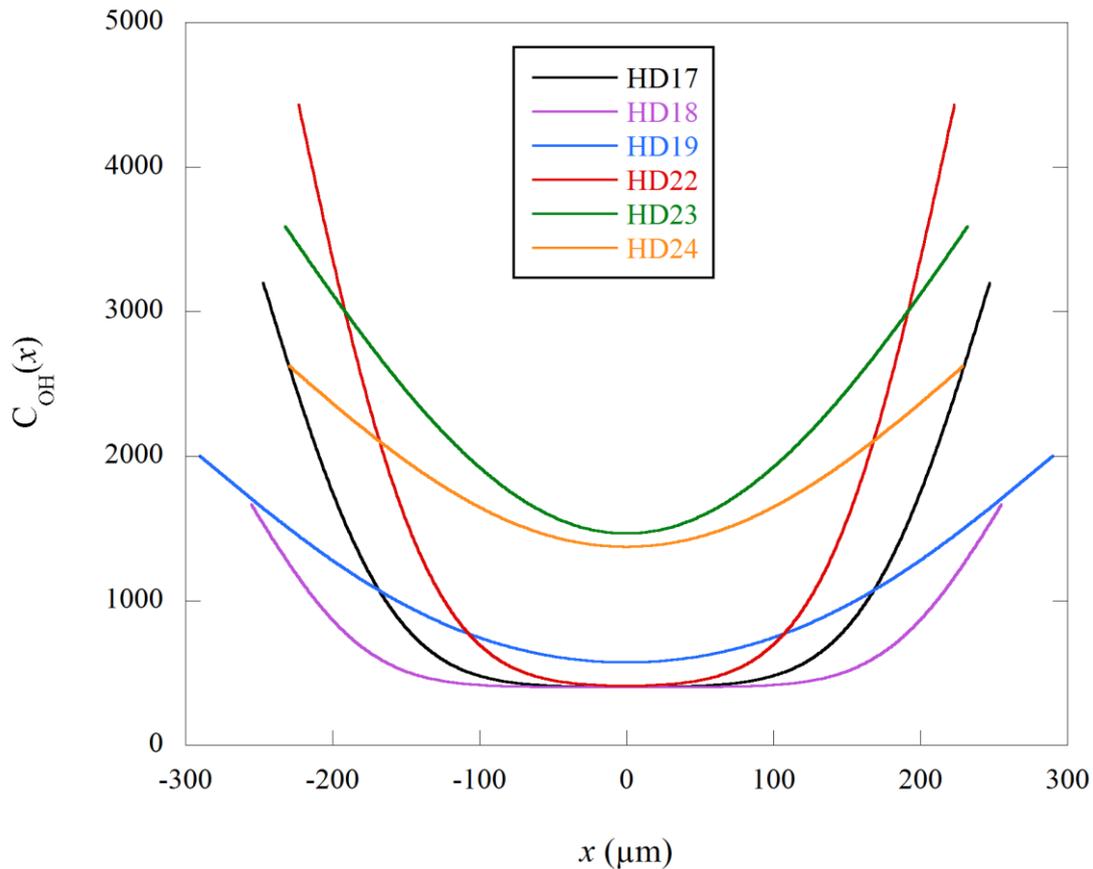
Les coefficients de diffusion sont déduits de l'ajustement du profil de concentration de l'hydrogène depuis le bord de l'échantillon vers le centre. Cet ajustement est réalisé à partir de l'équation 5.7 où le dénominateur apparaît sans le facteur 2 qui précède la racine dans l'argument de la fonction *erfc* :

$$C_{OH}(x) = C_i + C_0 \left[ \operatorname{erfc} \frac{x}{\sqrt{\tilde{D}t}} + \operatorname{erfc} \frac{X-x}{\sqrt{\tilde{D}t}} \right] \quad (5.9)$$

où  $C_{OH}(x)$ ,  $C_i$  et  $C_0$  sont respectivement la teneur en eau en fonction de la distance  $x$ , la teneur en eau initiale de l'échantillon et celle aux bords de l'échantillon.  $X$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $x$  la position avec le bord de l'échantillon pris comme origine,  $D$  est la diffusion chimique effective et  $t$  le temps. Cependant, l'expression correcte devrait être l'équation 5.10 (cf. chapitre 2, équation 2.8, voir aussi *Demouchy et Mackwell, (2006)*) :

$$C_{OH}(x) = C_i + C_0 \left[ \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} + \operatorname{erfc} \frac{X-x}{2\sqrt{\tilde{D}t}} \right] \quad (5.10)$$

Si on veut suivre le même processus d'analyse que *Hae et al. (2006)*, il faut donc apporter une correction aux coefficients de diffusion qui ont été ajustées par une équation erronée. Pour cela, il faut reconstituer le jeu de données de *Hae et al. (2006)*, car seul celui de HD18 est disponible. Pour y parvenir, nous avons d'abord réutilisé l'équation 5.9 présentée dans l'article, en l'appliquant au cas de l'échantillon HD18 ; on confirme bien que l'absence du facteur deux n'est pas une simple erreur de typographie mais qu'il s'agit bien de l'équation utilisée pour ajuster les données du profil de concentrations. Nous nous sommes alors servis de cette équation pour reconstituer le jeu de données brutes original (**Figure 5.7**) en suivant le même protocole.



**Figure 5.8** : Données reconstituées des profils de concentrations des échantillons de *Hae et al. (2006)* obtenues en inversant leur ajustement avec l'équation fournie par les auteurs.

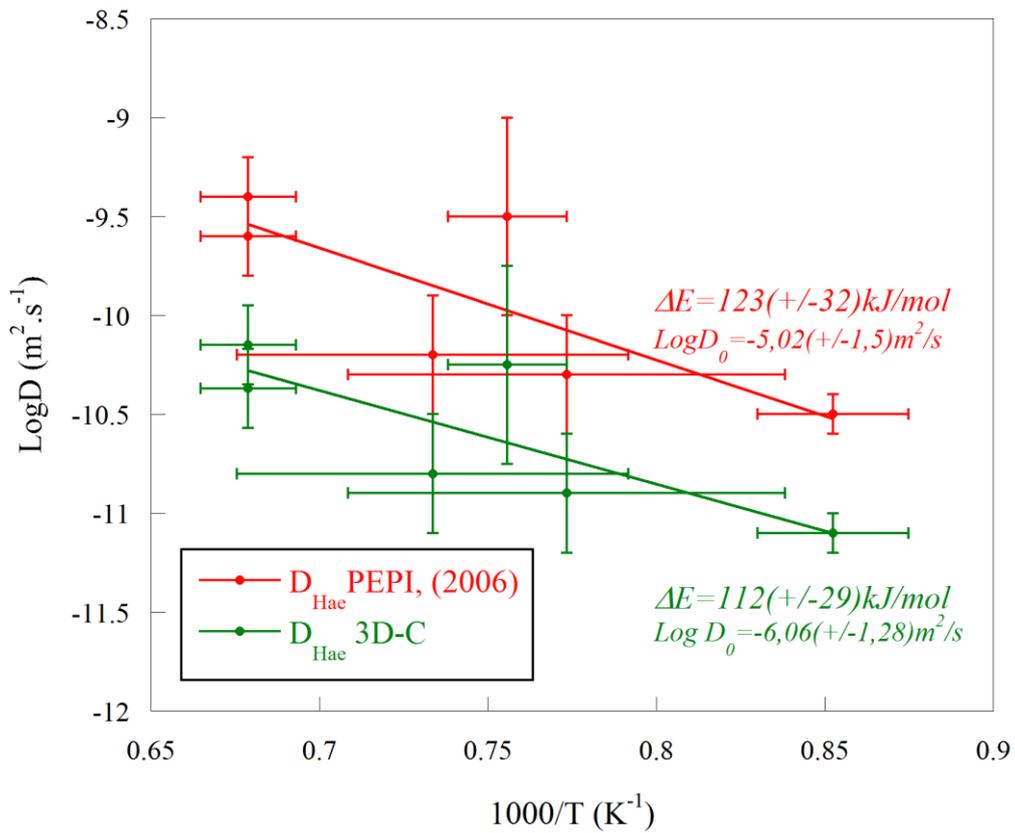
On observe alors que pour le cas d'au moins 3 de leurs échantillons (HD19, HD23 et HD 24), le front de diffusion a atteint le cœur de l'échantillon ( $C_{OH}(x=0) \neq C_i$ ), et par conséquent on ne peut plus ajuster cette diffusion par une loi unidimensionnelle. En effet il y a « au moins » une contribution supplémentaire, cependant pour nous en assurer, nous avons également testé le cas d'une diffusion venant des trois directions de l'échantillon. Dans le **Tableau 5.3**, nous avons résumé les valeurs obtenues après corrections successives. A côté des valeurs données par *Hae et al. (2006)* figurent tour à tour les données de la simple correction par ajustement suivant une loi unidimensionnelle avec la formule corrigée, les données de l'ajustement bidimensionnel et enfin celles de l'ajustement tridimensionnel. On peut alors se rendre compte que l'impact est non négligeable entre les coefficients de diffusion ajustés par *Hae et al. (2006)* et ceux avec la formule corrigée (comme on pouvait s'y attendre un décalage systématique de  $\text{Log}(4)$ ), mais également entre les ajustements 1D, et 2D. Les ajustements 2D et 3D montrent un effet de la diffusion dans les autres directions pour 3 des échantillons (HD19, HD23 et HD24). Bien que faible cette correction décale systématiquement les coefficients de diffusion de ces échantillons vers le bas.

Echan- tillon	Dimensions ( $\mu\text{m}$ )	$C_0$ (wt ppm $\text{H}_2\text{O}$ )	$P$ (GPa)	$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t$ (min)	$\text{Log } D_H$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) <i>Hae</i>	$\text{Log } D_{1D}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$\text{Log } D_{2D}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$\text{Log } D_{3D}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
HD17	491*498*611	3205±806	16±0,5	1020±100	3	-10,3±0,3	-10,9	-10,9	-10,9
HD18	489*595*645	1661±190	16±0,5	1090±100	2	-10,2±0,3	-10,8	-10,8	-10,8
HD19	579*582*588	2001±197	16±0,5	1200±30	3	-9,6±0,2	-10,2	-10,3	-10,4
HD22	421*473*753	4452±103	15±0,5	900±30	5	-10,5±0,1	-11,1	-11,1	-11,1
HD23	421*595*645	3205±806	15±0,5	1050±30	3	-9,5±0,5	-10,1	-10,2	-10,3
HD24	421*512*774	2639±197	15±0,5	1200±30	3	-9,4±0,2	-10,0	-10,1	-10,2

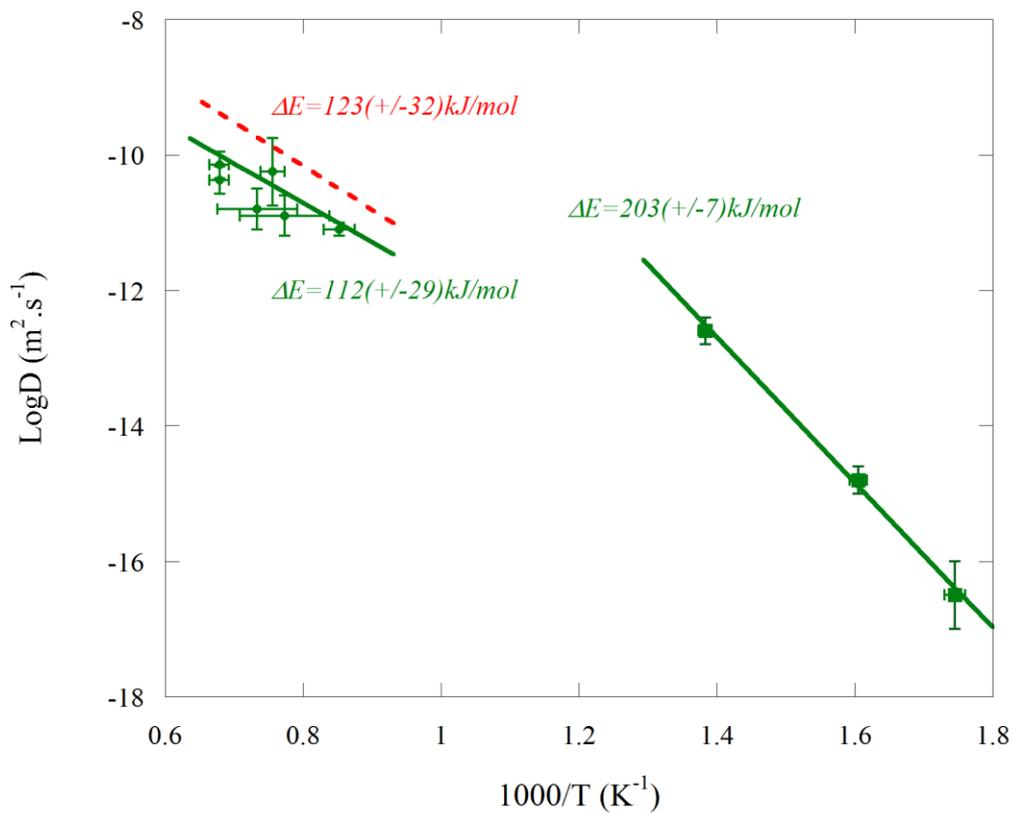
**Tableau 5.3 :** Résumé des différents échantillons, leurs caractéristiques, les coefficients de diffusion ajustés par *Hae et al. (2006)*, et ceux corrigés par nos ajustements uni-, bi-, et tridimensionnels.

On remarque ainsi que les coefficients de diffusion ajustés par *Hae et al. (2006)* souffrent d'une surestimation pouvant atteindre jusqu'à 0.8 ordre de grandeur dont la majeure partie provient de l'erreur sur l'équation 5.9, cependant une part non négligeable de cette surestimation est également due à la considération 1D de tous les ajustements ce qui biaise la moitié des données mais que très légèrement.

Cela nous donne donc accès aux vrais coefficients de diffusion effectifs dans le polycristal aux conditions de 900 à 1200°C et de 15 à 16 GPa (**Figure 5.8** et **Tableau 5.3**). L'énergie d'activation corrigée est calculée comme dans le cas avant correction c'est-à-dire sur les points mesurés à 15 GPa uniquement. Elle demeure quasiment inchangée passant de 123 (±32) à 112 (±29) kJ/mol, mais le terme préexponentiel  $D_0$  lui est décalé,  $\text{Log}D_0$  passant de -5,02(±1,5) à -6,06(±1,28)  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ .

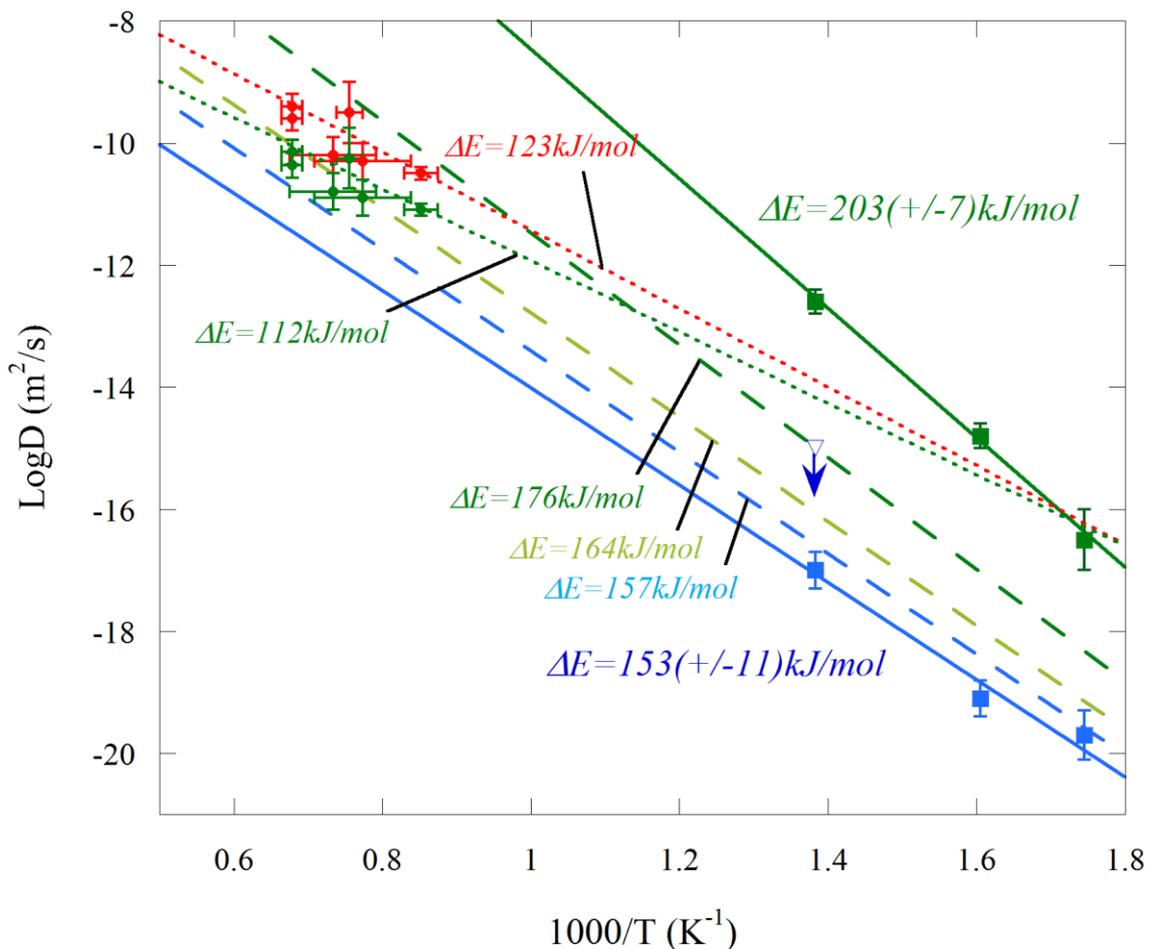


**Figure 5.9 :** Comparaison entre les données de *Hae et al. (2006)* en rouge avec les données corrigées de la formule et de la tridimensionnalité de la diffusion.



**Figure 5.10 :** Comparaison des diffusions effectives/apparentes mesurées par *Hae et al. (2006)* à hautes températures avec celles mesurées sur Z643 à basses températures.

Il devient donc possible de visualiser sur un graphique Arrhenius (**Figure 5.10**) les coefficients de diffusion effectifs d'*Hae et al. (2006)* et ceux de notre étude. Les énergies d'activation respectives sont différentes ( $112(\pm 29)$  et  $203(\pm 7)$   $\text{kJ/mol}$  respectivement). Mais il faut se souvenir que nos données brutes ne sont que des données de diffusion apparente et étant dans un régime de type C la diffusion d'hydrogène est peu dépendante de l'épaisseur de l'échantillon. Comme les deux points de plus hautes températures ont été acquis sur des échantillons d'épaisseur comparable (197 et 199  $\mu\text{m}$ ), mais près de 3,5 fois plus épais que l'échantillon utilisé à 300°C (56  $\mu\text{m}$ ), le point de plus basse température est largement sous-estimé, ce qui surestime l'énergie d'activation. En terme d'énergie d'activation, c'est avec la loi de diffusion estimée pour la diffusion intracristalline qu'il faut comparer :  $153(\pm 11)$   $\text{kJ/mol}$  (**Figure 5.11**).



**Figure 5.11** : Comparaison de nos lois de diffusions intracristallines (Régime C en bleu continu) avec celle de *Hae et al. (2006)* corrigée et non corrigée (vert et rouge respectivement).

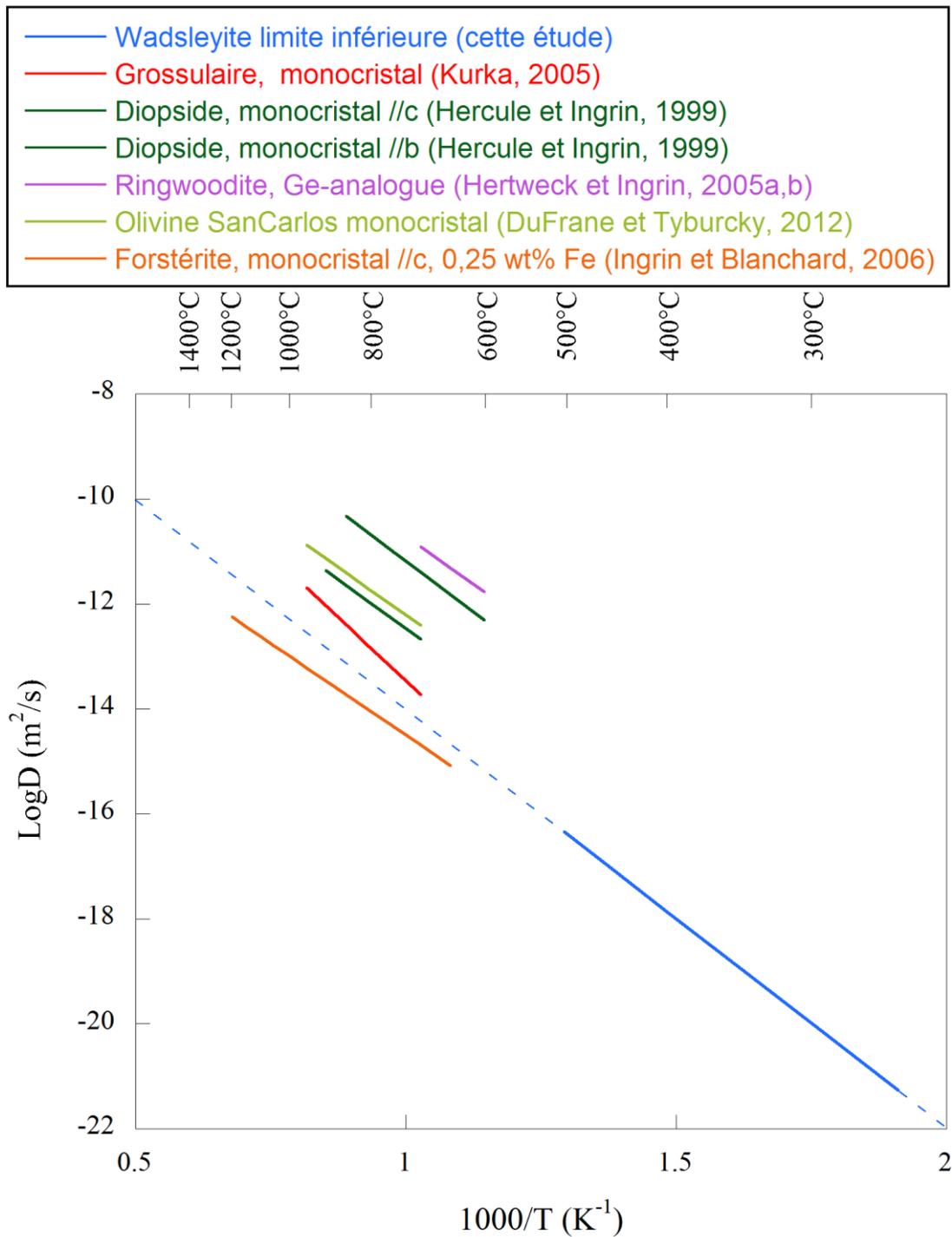
### I3B. LOI DE DIFFUSION DANS LA WADSLLEYITE

Si l'on met de côté la courbe la plus haute qui est très certainement surévaluée car en fait aucun échange de deutérium n'a même été observé dans CF32 après 90 minutes de recuit, l'extrapolation à 900 – 1200°C des 3 autres courbes de diffusion intracristalline que nous avons obtenues, montre que les coefficients de diffusion prédits sont inférieurs ou égaux aux coefficients corrigés des expériences de *Hae et al. (2006)*. La courbe limite inférieure correspondant au régime C proprement dit présente un facteur 60 de différence à 900°C et un facteur 26 à 1200°C (**Figure 5.11**). *Hae et al. (2006)* avaient déjà pointé le fait que leurs données qui sont affectées par la diffusion aux joints de grains constituaient une valeur supérieure pour la diffusion intracristalline de l'hydrogène dans la wadsleyite. Il n'est pas surprenant que l'énergie d'activation provenant de l'ajustement des données de *Hae et al. (2006)* soit plus faible que l'énergie d'activation de diffusion intracristalline, c'est généralement le cas lorsque la diffusion aux joints de grains affecte les données de diffusion. A titre d'exemple, *Demouchy (2010b)* trouve une énergie d'activation pour la diffusion effective de l'hydrogène dans l'olivine polycristalline de  $71(\pm 10)$  kJ/mol pour une énergie d'activation de la diffusion intracristalline pour la direction de diffusion la plus rapide de  $145(\pm 30)$  kJ/mol (*Kohlstedt et Mackwell, 1998*).

Dans ces conditions, l'extrapolation de nos données aux températures des expériences de *Hae et al. (2006)* est totalement cohérente avec le résultat de ces auteurs et constitue sans doute une bonne estimation des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite à haute température. La plupart de celles-ci passent en dessous de celle obtenue à partir des données de *Hae et al. (2006)* qui on le sait, constitue une valeur supérieure limite.

### I3C. COMPARAISON AVEC LES AUTRES PHASES MINERALES

Si on compare l'énergie d'activation obtenue pour la diffusion hydrogène-deutérium avec les données d'échange H-D dans d'autres NAMs on constate que l'énergie d'activation est en général entre 100 et 180 kJ/mol (*Ingrin et Blanchard, 2006*). L'énergie d'activation que nous avons trouvée pour la diffusion intracristalline de l'hydrogène dans la wadsleyite tombe dans cette gamme de valeurs ( $153(\pm 11)$  kJ/mol). Les coefficients de diffusion de la wadsleyite extrapolés aux mêmes températures que les données des autres NAMs se situent dans la fourchette basse de ces valeurs, proche de la loi de diffusion d'hydrogène des grenats (**Figure 5.12**).



**Figure 5.12 :** Exemples de lois de diffusion de l'hydrogène (échange H-D) pour les minéraux nominalemt anhydres.

## II. NATURE DES DEFAUTS HYDROGENE DE LA WADSLEYITE ET MOBILITE DE L'HYDROGENE

Grâce aux mesures de diffusion d'échange hydrogène-deutérium combinées à des mesures de polarisation et mesures à basses températures, nous avons pu identifier deux groupes de bandes dans la wadsleyite et au moins deux dans la ringwoodite.

Les spectres infrarouges de la wadsleyite peuvent contenir un nombre de bandes très important comme nous l'avons vu dans le cas de nos échantillons. La diversité de ces bandes est très certainement le reflet d'un nombre important de sites ou configurations de défauts possibles dans la structure de la wadsleyite. Même si on commence à mieux comprendre l'origine des bandes les plus fréquemment observées notamment grâce aux résultats de la modélisation numérique, l'ensemble du spectre complexe de la wadsleyite (*Blanchard et al., 2013*).

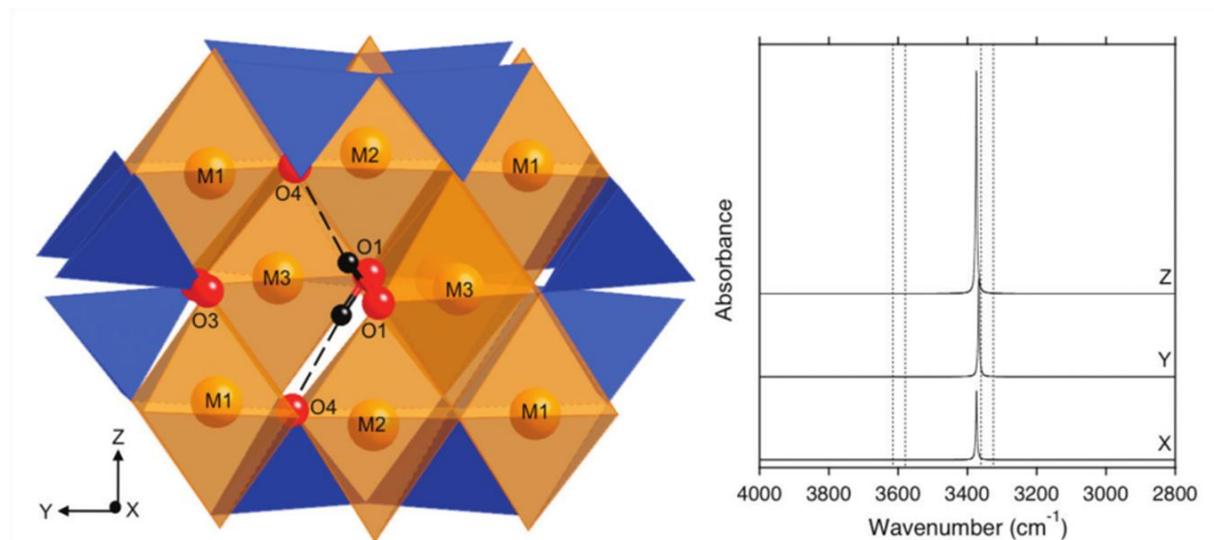
### II1. LES ATTRIBUTIONS LES MIEUX CONTRAINTES

Parmi ces bandes, nous avons sélectionné celles dont le plus grand nombre de caractéristiques est disponible. Ceci incluant données de polarisation et de cinétique en premier lieu. L'essentiel de ces attributions est réalisé en comparaison de la modélisation numérique des défauts OH réalisée par *Blanchard et al. (2013)*. Les bandes correspondant à ces critères sont la bande principale [3325], [3317], [3614], [3470] et la bande de type II [3207].

#### II1A. LA BANDE PRINCIPALE A 3325 ET CELLE A 3317 CM<sup>-1</sup>

La bande de type I à 3325 cm<sup>-1</sup> est la bande la mieux caractérisée, modélisée et surtout celle dont l'occurrence est la plus fréquente dans les travaux sur la wadsleyite par spectroscopie infrarouge. Cependant elle est absente dans les cas de wadsleyites à faible teneur en eau (*Nishihara et al., 2008 ; Shatskiy et al., 2009 ; Shimojuku et al., 2010*). Pour des teneurs en eau importantes ( $\geq 0,005$  wt% H<sub>2</sub>O), il s'agit de la bande la plus importante. Elle désigne donc un défaut largement majoritaire, tout au moins à forte concentration. La plupart des auteurs désignent l'atome O1 non lié à un atome Si comme le plus favorable pour accueillir des protons (*Smyth, 1994 ; Jacobsen et al., 2005*). Cependant les avis divergent sur la lacune associée entre M2 et M3 cette dernière étant énergétiquement la plus probable d'après les calculs théoriques (*Winkler et al., 1995 ; Walker et al., 2006 ; Balan et al., 2008 ; Blanchard et al., 2013*) et les données expérimentales (*Sano-Furukawa et al., 2011*). Cette bande est donc très probablement liée à un défaut  $V_{M3-O1-O1}$  où les hydrogènes sont proches du plan médian des octaèdres (voir chapitre 2). Nos observations n'ont fait que

confirmer ce qui était déjà bien établi à savoir une polarisation dans le plan  $a$ - $c$  et une plus forte stabilité pour des teneurs en eau supérieures à 0,005 wt% H<sub>2</sub>O dans le cas de nos échantillons.



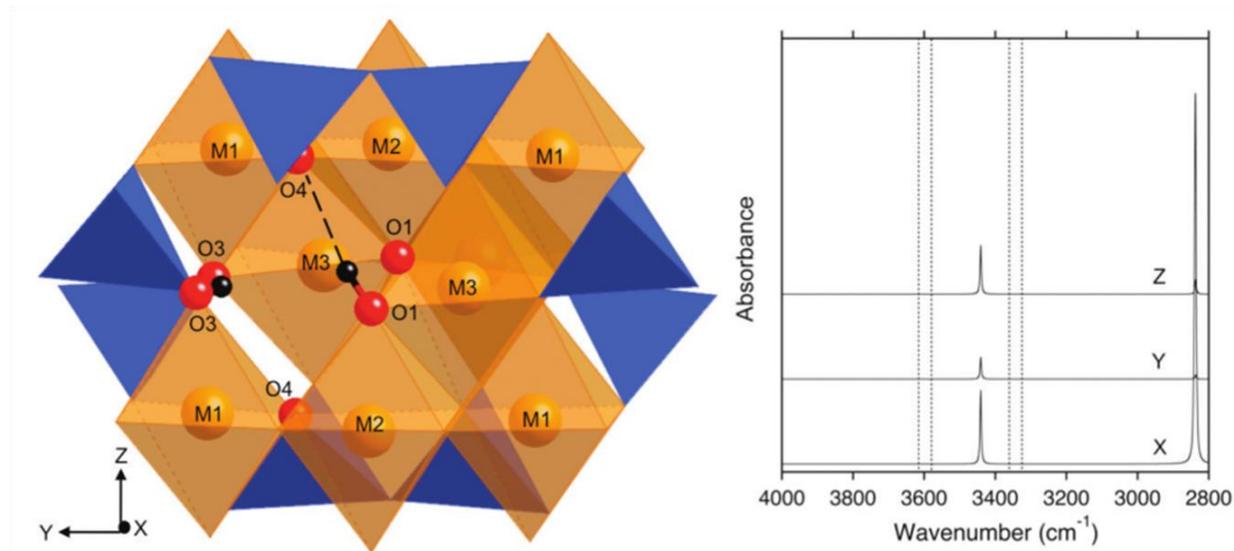
**Figure 5.13 :** Modélisation du défaut  $V_{M3-O1-O1}$  et les 2 bandes infrarouges correspondantes (Blanchard *et al.*, 2013).  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent les directions cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement.

La bande [3317] est fortement polarisée selon  $[010]$ , absente de la décomposition des spectres infrarouges de Z643. Il y a deux causes possibles à cela : 1 soit la bande n'était tout simplement pas présente, 2 soit l'intensité faible de la bande par rapport [3325] très proche, couplée au bruit de fond dans le cas d'un polycristal a rendu sa modélisation par l'ajustement de *PeakFit* plus difficile par rapport au cas du monocristal orienté. Cette bande constituerait la deuxième bande du défaut  $V_{M3-O1-O1}$ . En effet sa polarisation selon  $E//[010]$  observée sur CF33 ainsi celle de [3325] dans le plan  $a$ - $c$  correspondent parfaitement à la modélisation de Blanchard *et al.* (2013) autant en orientation qu'en intensité relatives (Figure 5.13). L'orientation propice de CF32\_2 est également une raison qui fait que nous avons pu la discerner. Il est donc raisonnable d'incorporer [3317] dans les bandes de type I comme [3325].

## II1B. LES BANDES A 3614 ET 3182 CM<sup>-1</sup>

[3614] est relativement bien marquée dans les cas intermédiaires où la teneur en hydrogène bascule d'un niveau où [3325] est largement majoritaire jusqu'à celui où [3207] le devient car la bande voisine à 3580 cm<sup>-1</sup> perd en intensité. Etant notre bande de référence par rapport aux travaux de Jacobsen *et al.* (2005), elle est fortement polarisée dans le plan  $a$ - $c$ , minimale suivant  $E//[010]$  et suit la tendance générale de la majorité des bandes en température. La haute fréquence de [3614] a d'abord été associée à l'occupation partielle d'une lacune tétraédrique (Kohn *et al.*, 2002 ; Walker *et al.*, 2005). Cependant cette bande a été plus récemment attribuée soit à un défaut M3 (Jacobsen *et*

*al.*, 2005) soit à une liaison non linéaire O1-H...O2 d'un défaut M2 de type  $V_{M2\_O1\_O4}$  ou (*Deon et al.*, 2010 ; *Blanchard et al.*, 2013). Il est bien évidemment possible de faire correspondre plusieurs des bandes issues des défauts de type hydrogéné, cependant il reste complexe de trouver une parfaite correspondance pour les bandes complémentaires nombreuses qui seraient dans notre cas peu cohérentes ou absentes. [3614] est polarisée dans le plan  $a$ - $c$ , minimale avec  $E//[010]$ . Si l'on se fonde sur les calculs de modélisation de *Blanchard et al.* (2013), il existe deux types de configuration simples pouvant convenir à ces caractéristiques : soit l'élongation O1-H...O4 du défaut  $V_{M2\_O1\_O4}$  à  $3431\text{ cm}^{-1}$ , soit l'élongation O1-H...O4 du défaut  $V_{M3\_O1\_O3}$  à  $3441\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux défauts contenant deux H produisent une autre bande correspondant aux élongations du deuxième H selon O4-H...O4 à  $2909\text{ cm}^{-1}$  et selon O3-H...O3 à  $2837\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La première élongation étant principalement polarisée selon  $b$  et la seconde l'étant selon  $a$ . Parmi les deux défauts possibles, l'absence de bande intense fortement polarisée selon  $b$  à basse fréquence élimine le défaut  $V_{M2\_O1\_O4}$  et pourrait permettre d'attribuer  $V_{M3\_O1\_O3}$  comme défaut à l'origine des bandes [3614] et [3182].

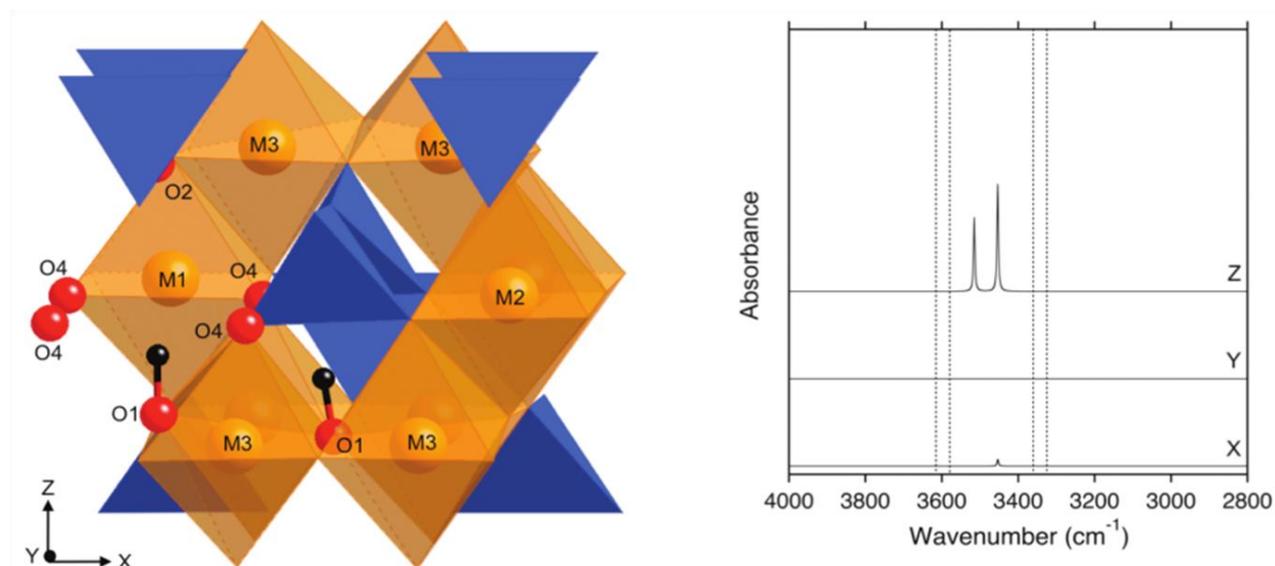


**Figure 5.14** : Modélisation du défaut  $V_{M3\_O1\_O3}$  et des bandes infrarouges correspondantes (*Blanchard et al.*, 2013).  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent les directions cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement.

[3182] est probablement orientée selon la même direction que [3207], *i.e.* selon  $a$ , avec une faible contribution selon  $c$  car n'ayant pas accès à la polarisation dans cette direction (absente sur CF32, observation dans le plan  $b$ - $c$  pour CF33). Un autre point faible de cette attribution est la relative faiblesse de l'intensité de [3182] contrairement aux prédictions de la modélisation où cette bande est la plus intense du groupe (**Figure 5.14**). Malgré la moins forte stabilité de ce défaut par rapport à  $V_{M3\_O1\_O1}$  (0,37 eV ; *Blanchard et al.* 2013), à faibles teneurs en hydrogène les conditions

semblent moins défavorables énergétiquement à la compensation d'une lacune octaédrique M2 par deux H selon cette configuration.

### II1C. LE COUPLE DE BANDES A 3470 ET 3490 $\text{cm}^{-1}$



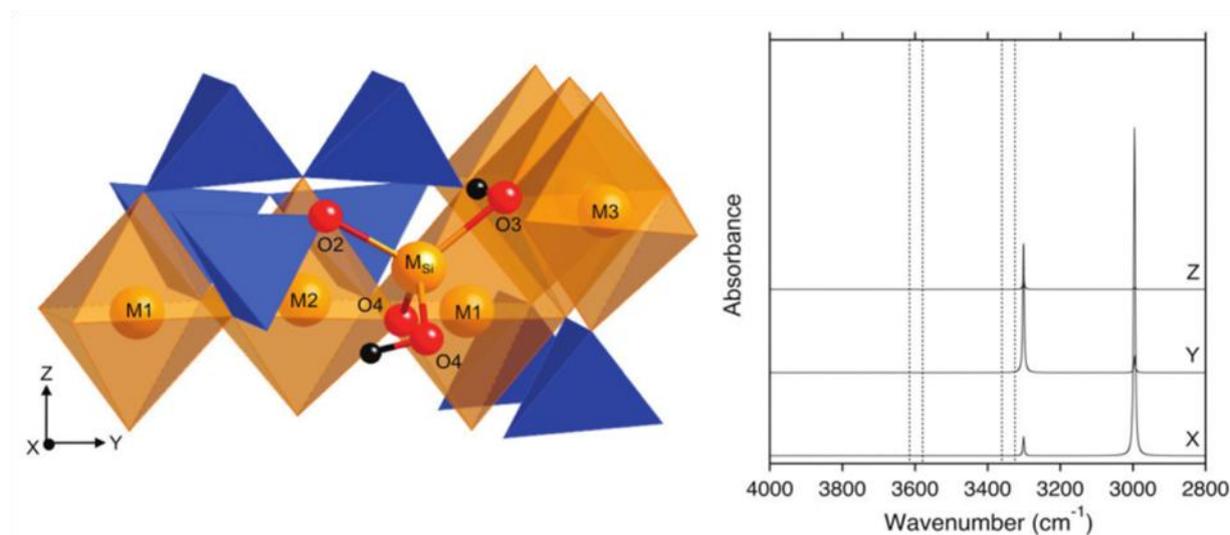
**Figure 5.15 :** Modélisation du défaut  $V_{M2-O1-O1}$  et des bandes infrarouges correspondantes (Blanchard *et al.* 2013).  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent les directions cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement.

Le groupe [3490], [3470], [3457] et [3430] est d'intensités variables selon nos échantillons. Et malgré la présence de trois premières bandes sur Z643, seule [3470] (et dans de rares cas [3457]) est d'une intensité suffisante pour lui attribuer individuellement une cinétique de type I. Jacobsen *et al.* (2005) notent que ces bandes sont marquées pour les spectres infrarouges de la wadsleyite à faible teneur en hydrogène même si elles peuvent persister très faiblement à plus fortes teneurs. Les tentatives pour expliquer la nature de ces bandes sont rares, mais Walker *et al.* (2006) proposent des liaisons de type interstitielles avec O1, tout en ayant  $V_{M2-O1-O2}$  comme candidat possible pour la gamme de fréquence concernée. Si l'on regarde la polarisation de ces bandes sur CF32, [3490] et [3470] ont une polarité identique avec un maximum selon  $E//[001]$  et un minimum selon  $E//[010]$ . Les configurations obtenues par Blanchard *et al.* (2013) pour cette gamme de fréquence sont nombreuses mais seul le défaut  $V_{M2-O1-O1}$  semble correspondre aux polarités observées pour ces deux bandes (**Figure 5.15**). Les fréquences calculées pour les bandes de ce défaut ( $3454$  et  $3515 \text{ cm}^{-1}$ ) sont proches de  $3470$  et  $3490 \text{ cm}^{-1}$ . Ce défaut s'organise par une lacune M2 compensée par deux H, l'un situé sur O1 orienté selon l'axe  $c$  vers le centre de la lacune M2 et l'autre situé sur un O1 adjacent orienté lui aussi selon l'axe  $c$  vers le centre de la lacune octaédrique normalement vacante.

L'intensité de la seconde bande à [3490], quand elle n'est pas absente, est beaucoup plus faible que celle de [3470] et que les prédictions de la modélisation. Cependant les défauts présentant une elongation parfaitement alignée avec la direction  $c$  sont peu nombreux et ne laissent pas d'autre choix pour l'attribution de ces deux bandes.

### II1D. LA BANDE A $3207\text{ cm}^{-1}$

Cette bande de type II est caractéristique des faibles teneurs en eau dans la wadsleyite (Nishihara *et al.*, 2008 ; Shatskiy *et al.*, 2009 ; Shimojuku *et al.*, 2010 ; cette étude). La polarité très fortement marquée selon  $E//[100]$  et la fréquence ne peut correspondre qu'à deux types de défauts possibles d'après les calculs de Blanchard *et al.* (2013) : soit l'elongation O3-H...O3 du défaut  $V_{M3\_O1\_O3}$  à  $2837\text{ cm}^{-1}$  soit à l'elongation O3-H...O3 du défaut  $M_{Si}$  à  $2995\text{ cm}^{-1}$ . Ces deux défauts contenant deux H produisent une autre bande correspondant aux elongations du deuxième H selon O1-H...O4 à  $3441\text{ cm}^{-1}$  et selon O1-H...O4 à  $3301\text{ cm}^{-1}$ , respectivement. La première elongation étant principalement polarisée dans le plan  $a$ - $c$  et la seconde selon  $b$ . Un bon candidat pour cette seconde bande est la bande [3523] qui est aussi de type II. La différence de fréquence entre les bandes 3523 et  $3208\text{ cm}^{-1}$ , est plus proche de celle des bandes du défaut  $M_{Si}$  que de  $V_{M3\_O1\_O3}$  ( $315\text{ cm}^{-1}$  versus  $306$  contre  $604\text{ cm}^{-1}$  respectivement). Le défaut  $M_{Si}$  implique un cation Mg dans un site tétraédrique compensé par deux H (Figure 5.16). Par ailleurs, un tel défaut a sans doute plus de chance d'avoir une mobilité plus faible qu'un défaut  $V_{M3}$  ou  $V_{M2}$  comme cela est observé pour les défauts de type II comparé aux défauts de type I. Ceci pourrait alors expliquer le type de spectres infrarouges caractéristiques des faibles teneurs en eau où cette bande domine avant la déshydratation totale de la wadsleyite. Cependant, [3523] est trop faible dans les échantillons CF32 et CF33 pour que l'on puisse déterminer son orientation.



**Figure 5.16** : Modélisation du défaut  $M_{Si}$  et des bandes infrarouges correspondantes (Blanchard *et al.* 2013).  $x$ ,  $y$  et  $z$  représentent les directions cristallographiques  $a$ ,  $b$  et  $c$  respectivement.

Même s'il est très difficile de faire l'attribution pour toutes les bandes, certains défauts hydrogène sont mis en avant par la polarité et les fréquences des bandes de type I et pour deux bandes de type II observées. Ainsi parmi les défauts calculés par *Blanchard et al. (2013)*, les défauts  $V_{M3}$  ou  $V_{M2}$  ( $V_{M3\_O1\_O1}$ ,  $V_{M3\_O1\_O3}$  et  $V_{M2\_O1\_O1}$ ) semblent les plus représentatifs du type I alors que la cinétique plus lente s'apparenterait à des défauts  $M_{Si}$  impliquant une substitution en site tétraédrique.

## II2. LES AUTRES BANDES

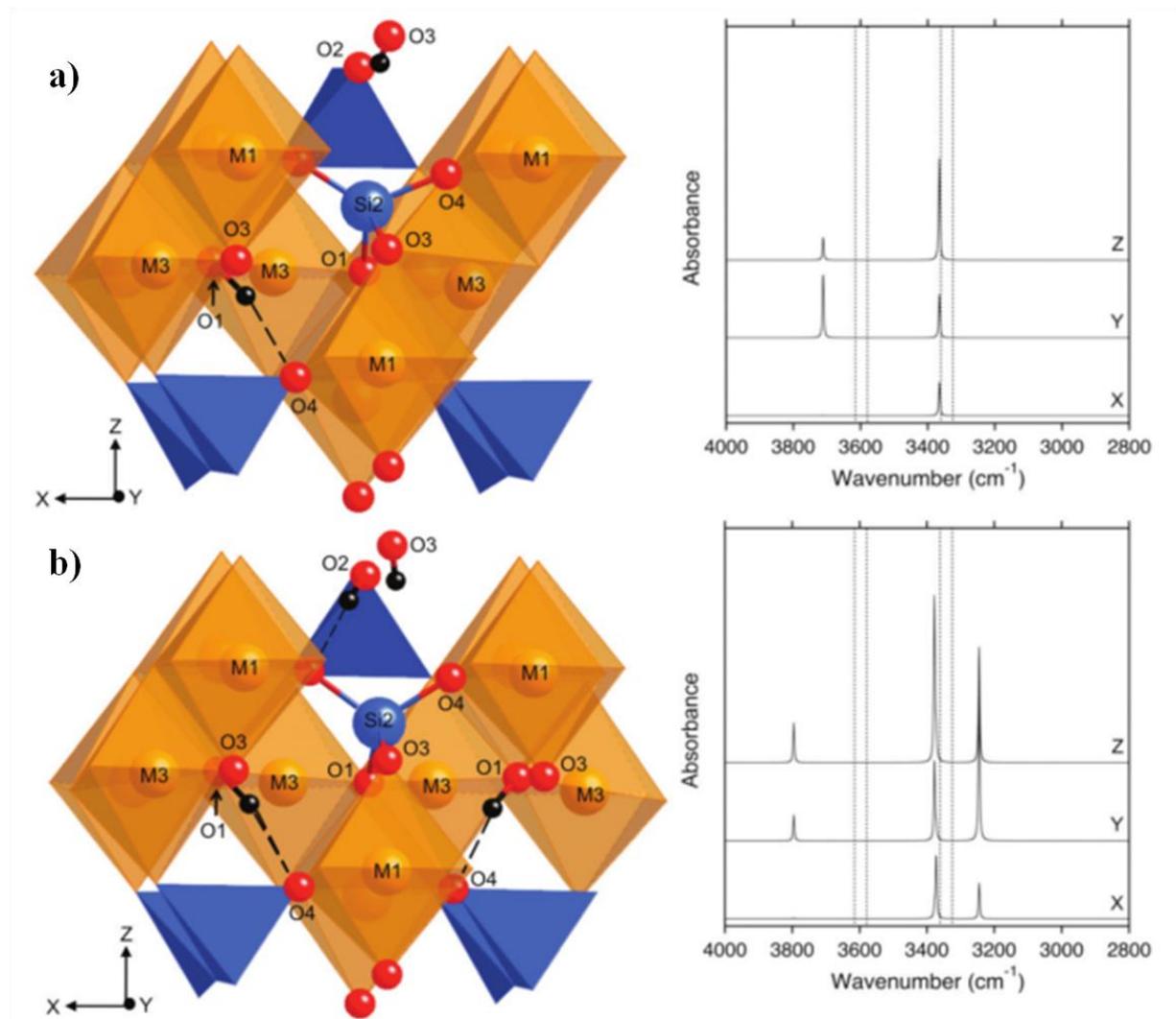
Parmi les autres bandes, certaines hypothèses peuvent être émises mais demandent clairement un complément de mesures polarisées ainsi qu'une meilleure compréhension du chapelet de bandes principales. Ces bandes sont principalement [3729], [3369], [3349], [3667] et [3639].

### II2A. LES BANDES A 3729, 3369, ET 3349 $\text{cm}^{-1}$

Les données de diffusion mettent en évidence la présence de deux bandes dans la partie haute fréquence du chapelet de bandes principales ayant une cinétique lente [3369] et [3349]. Ces deux bandes peuvent très bien correspondre aux élongations O1-H...O4 du défaut  $V_{M3\_O1\_O1}$  responsables du couple de bandes principales [3325] et [3317] mais avec des distances O-O légèrement modifiées car compensant le déficit de charge créé par la fixation d'un Mg dans une lacune tétraédrique voisine normalement vacante (*Blanchard et al., 2013*). L'orientation des bandes à 3360 et 3390  $\text{cm}^{-1}$  mesurées sur CF33 suggèrent une polarisation de la première selon  $b$  et de la seconde dans le plan  $a-c$  ce qui est conforme aux prédictions du modèle que ce soit pour  $V_{Si\_Si2\_VM3}$  ou  $V_{Si\_Si2\_2VM3}$  (**Figure 5.17**). Cependant il est également possible de présenter les deux types de défauts ensemble qui auraient chacun leur couple de bandes principal à une fréquence proche et légèrement plus haute que [3325] expliquant d'autant mieux la complexité de cette partie du spectre infrarouge de la wadsleyite.

Pour les bandes associées, cela permettrait également d'attribuer [3729] et/ou [3667] à une bande haute fréquence de ce type de défaut (correspondant à la bande calculée à 3796  $\text{cm}^{-1}$  issue de l'élongation O3-H...O4 du défaut  $V_{Si\_Si2\_2VM3}$ , et/ou à la bande calculée à 3711  $\text{cm}^{-1}$  issue de l'élongation O3-H du défaut  $V_{Si\_Si2\_VM3}$ ). La polarité de la bande observée à 3711  $\text{cm}^{-1}$  sur CF33, malgré l'absence de la direction  $a$ , montre une orientation selon  $b$  bien marquée qui tendrait donc vers la configuration du défaut  $V_{Si\_Si2\_VM3}$  si on assimile cette bande à [3729]. Les associations de [3667] avec les bandes de CF32 et CF33 sont plus hypothétiques. Dans le cas de la compensation par deux lacunes M3, une bande supplémentaire polarisée dans le plan  $b-c$  est présente à plus basse fréquence et de forte intensité. Or nous n'avons pas observé une bande répondant à ces critères. Il

est probable qu'une telle bande soit masquée par le pied du chapelet principal de bandes. Mais en son absence, il semble que seul le défaut  $V_{Si-Si2-V_{M3}}$  satisfasse nos observations.



**Figure 5.17 :** Modélisation des défaut  $V_{Si-Si2-V_{M3}}$  (a) et  $V_{Si-Si2_2V_{M3}}$  (b) ainsi que des bandes infrarouges correspondantes (Blanchard et al., 2013). x, y et z représentent les directions cristallographiques a, b et c respectivement.

Blanchard et al. (2013) proposent que la bande observée par Jacobsen et al. (2005) à  $3580\text{ cm}^{-1}$  corresponde à la bande haute fréquence du défaut  $V_{Si-Si2-V_{M3}}$  ce qui s'oppose à notre interprétation. Cependant il est nécessaire d'apporter plus d'éléments avant de pouvoir décider.

## II2B. LE RESTE DU SPECTRE INFRAROUGE DE LA WADSLEYITE

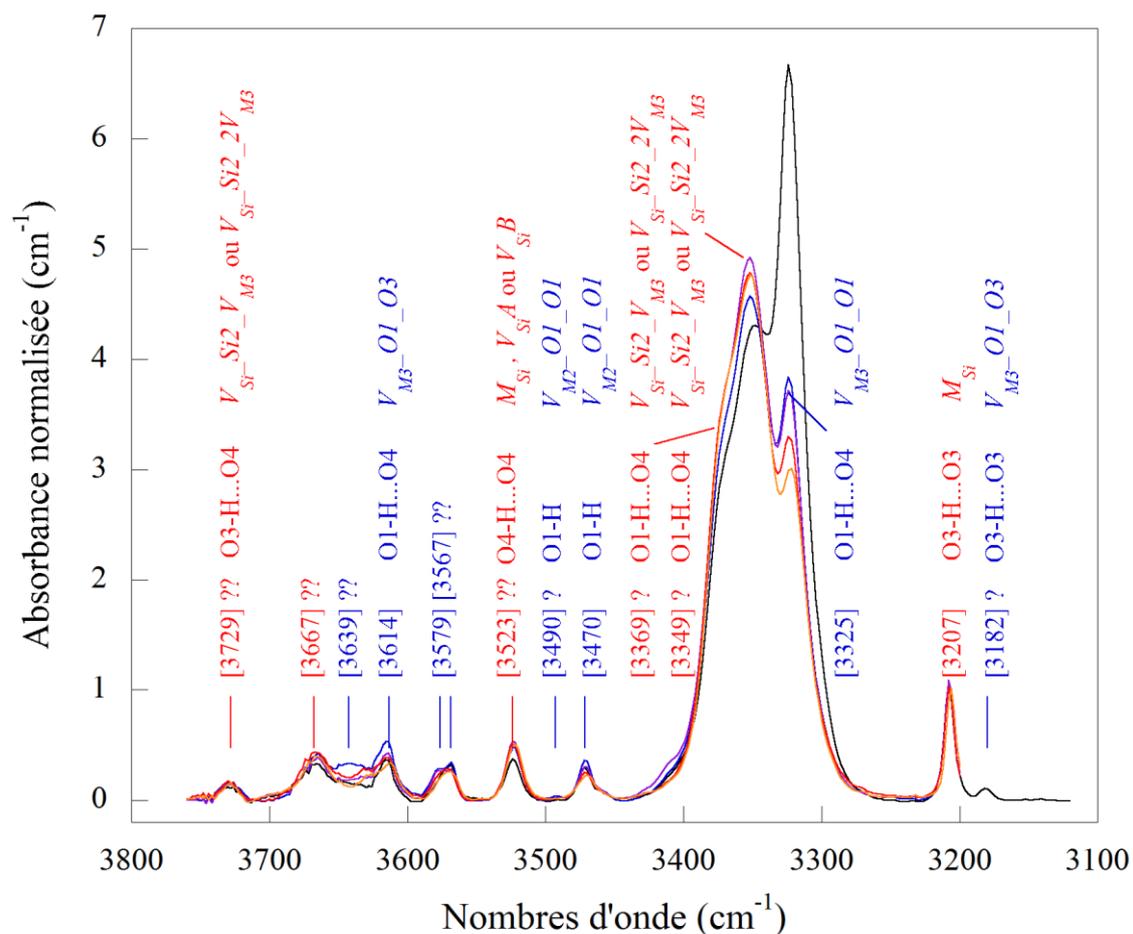
[3639] est très délicate à caractériser par sa cinétique proche du groupe de type I mais avec de trop fortes incertitudes. La seule observation en polarisation selon  $E//[001]$  sur CF33 mais sans indications selon  $E//[100]$ , rend la caractérisation du défaut impossible. Tout comme pour les autres

bandes à haute fréquence sa présence peut être liée à une des elongations d'un défaut de type hydrogrenat évoqué précédemment mais nous ne pouvons rien affirmer de concret quant à son attribution.

Dans la littérature [3614] est souvent évoquée avec  $3580\text{ cm}^{-1}$  sous la forme de doublet. Or, en plus de [3614], nous observons une combinaison de deux bandes [3567] et [3579] avec des fréquences variables selon les échantillons menant à l'observation de celles-ci tantôt bien séparées (Z643\_4) tantôt chevauchées ou avec une seule des deux bandes (CF33\_2). Pour cette bande, *Blanchard et al. (2013)* font appel à une hydratation partielle d'une lacune Si normalement vacante ( $V_{Si-Si2-V_{M3}}$ ) permettant d'expliquer la variabilité de la fréquence en fonction de la teneur en eau et la plus faible dépendance à la pression. Cependant il faut prendre ces éléments avec précautions car il semble qu'il y ait une superposition possible de deux bandes aux fréquences voisines ([3567] et [3579]), et d'intensités similaires rendant l'interprétation de la bande de la littérature à  $3580\text{ cm}^{-1}$  éminemment plus complexe. Les mesures polarisées mettent en évidence une polarisation commune selon le plan *b-c* ainsi qu'une cinétique clairement de type I, que ce soit en somme totale [35XX] ou individuellement quand cela est possible. Nous n'avons pas d'autres alternatives pour expliquer la nature de la liaison à l'origine de cette ou ces bandes.

En conclusion, l'attribution du défaut  $V_{M3-O1-O1}$  par *Jacobsen et al. (2005)* et *Blanchard et al. (2013)* pour les bandes principales [3325] et [3317] se vérifie pour nos données en polarisation et permet de définir une plus grande mobilité de l'hydrogène incorporé dans ce type de défaut. Les attributions des couples [3614]/[3182], [3470]/[3490] et [3207]/[3523] aux elongations O1-H...O4/O3-H...O3, O1-H/O1-H et O3-H...O3/O4-H...O4 des défauts  $V_{M3-O1-O3}$ ,  $V_{M2-O1-O1}$  et  $M_{Si}$  respectivement sont en bonnes correspondances avec la modélisation mais des doutes subsistent. Il n'y a donc pas de certitude absolue pour ces attributions. Enfin l'implication d'un défaut  $V_{Si-Si2-V_{M3}}$  à forte teneur en eau ou  $V_{Si-Si2-2V_{M3}}$  dans le cas contraire pourrait également expliquer les bandes hautes fréquences du multiplet principal et sa complexité si il est vérifié que [3729] correspond à l'elongation O3-H...O4 de ce type de défauts. En **Figure 5.18**, les différentes elongations et défauts proposés dans cette étude sont indiqués sur l'évolution du spectre somme avec le degré d'incertitude correspondant.

Bien que des doutes subsistent sur la nature des défauts en présence, les attributions supposées dans cette étude tendent à lier une cinétique plus lente pour les défauts différents de ceux impliquant uniquement une lacune octaédrique compensée par deux H.



**Figure 5.18** : Attribution et hypothèses d'attribution pour les bandes OH de Z643. En bleu et en rouge les bandes à cinétique de type I et de type II respectivement. Deux points d'interrogation signifient que l'attribution est très fragile, alors qu'un seul représente une attribution raisonnable mais avec une faiblesse dans la contrainte, celles bien contraintes sont sans point d'interrogation.

### III. EXTRAPOLATION DE LA DIFFUSION AUX CONDITIONS DU MANTEAU DE TRANSITION ET IMPLICATIONS

Les lois de diffusion intracristallines de l'hydrogène que nous avons obtenues pour la wadsleyite  $Mg_2SiO_4$  sont en principe directement extrapolables à la wadsleyite  $Mg_{1.8}Fe_{0.2}SiO_4$ , on s'attend à peu d'effet d'un faible changement de composition sur la cinétique de l'échange H-D (*Ingrin et Blanchard, 2006*). Dans ces conditions, hormis un effet possible de la pression via un volume d'activation, nos lois sont directement utilisables pour estimer les coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite de la zone de transition. Les deux lois représentées dans la **Figure 5.19** permettent de délimiter la gamme des coefficients de diffusion les plus probables compte tenue de nos données actuelles. Extrapolées à 1700 – 1800K, la gamme de températures représentative de la zone de transition où la wadsleyite est stable (**Figure 5.20**), ces lois prédisent un coefficient de diffusion entre  $2 \cdot 10^{-11}$  et  $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  (**Figure 5.19**).

Il est intéressant de constater que ces lois passent en dessous des coefficients de diffusion effectifs mesurés par *Hae et al. (2006)*, même après notre correction de leurs données (points en rouges et vert respectivement, **Figure 5.19**). Il ne faut pas oublier que les données de *Hae et al. (2006)* sont des mesures réalisées dans un polycristal de taille de grains moyenne de  $9 \mu\text{m}$  et que les profils de diffusion mesurés sont affectés par la diffusion aux joints de grains et donc ces données constituent une estimation de la valeur extrême supérieure du coefficient intracristallin de l'incorporation de l'hydrogène dans la wadsleyite à 15GPa. La loi de diffusion intracristalline liée à la réaction d'incorporation de l'hydrogène dans les expériences de *Hae et al. (2006)* est donc en dessous de leurs valeurs corrigées (vert), probablement proche de l'extrapolation de nos lois de diffusion de l'hydrogène (**Figure 5.19**).

De plus, dans les expériences de *Hae et al. (2006)* la diffusion effective d'incorporation de l'hydrogène est supposée contrôlée liée à la réaction de réduction du  $Fe^{3+}$  ( $Fe^\bullet$ ):



La diffusion effective  $\tilde{D}$  mesurée s'exprime alors en fonction des coefficients de diffusion du polaron et de l'hydrogène par l'expression :

$$\tilde{D} = \frac{2D_p D_H}{D_p + D_H} \quad (5.12)$$

avec  $D_p$  la diffusion par réaction redox rapide proton-polaron induite par le changement de valence du fer III en fer II, et  $D_H$  la diffusion de l'hydrogène porté par les lacunes Mg.

Il y a alors trois cas de figure possibles :

- Cas n°1 : si  $D_p \gg D_H$ , alors :

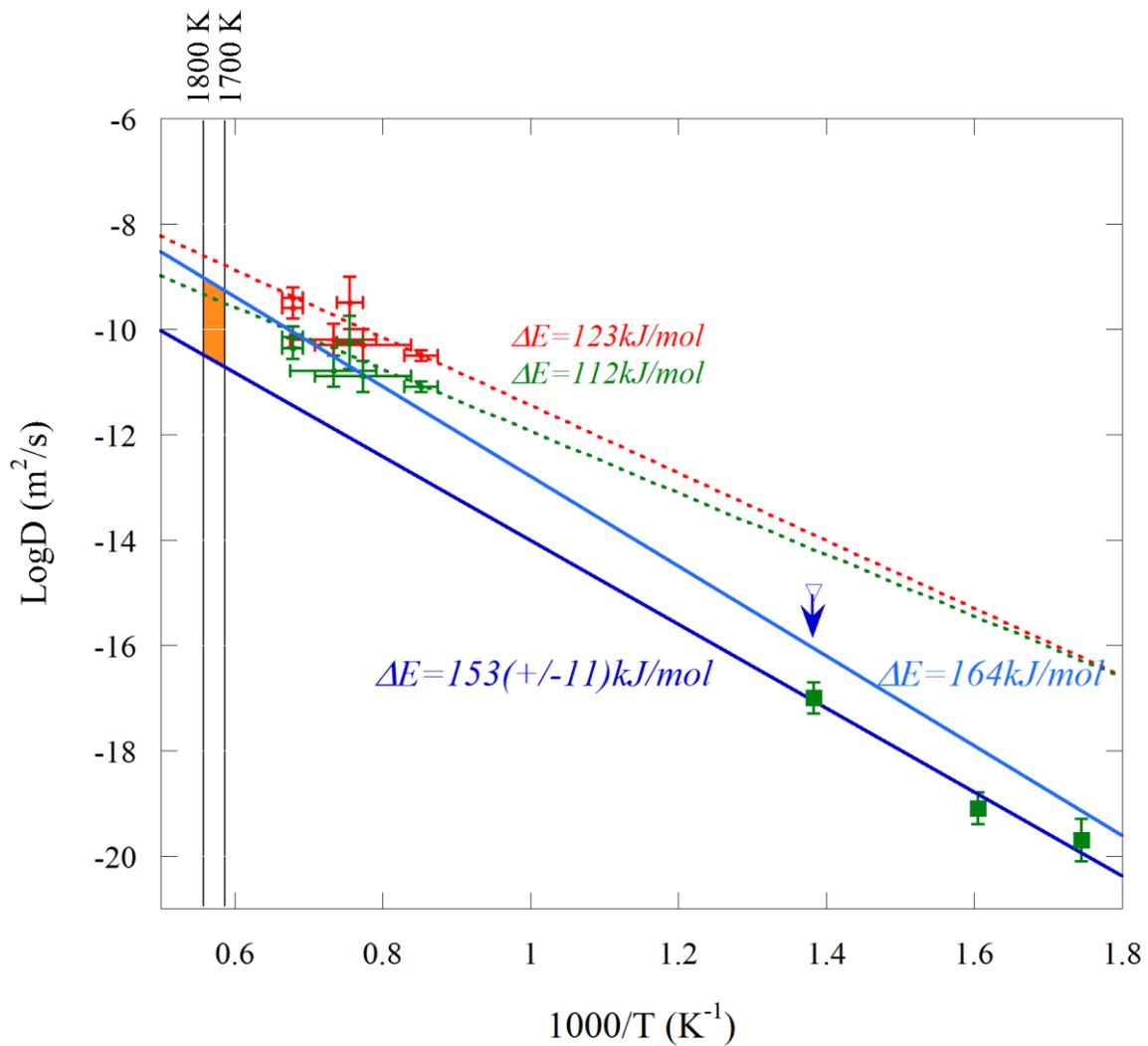
$$\tilde{D} \approx 2D_H \quad (5.13)$$

- Cas n°2 : si  $D_p = D_H$ , alors :

$$\tilde{D} \approx D_H \quad (5.14)$$

- Cas n°3 : si  $D_p \ll D_H$ , alors :

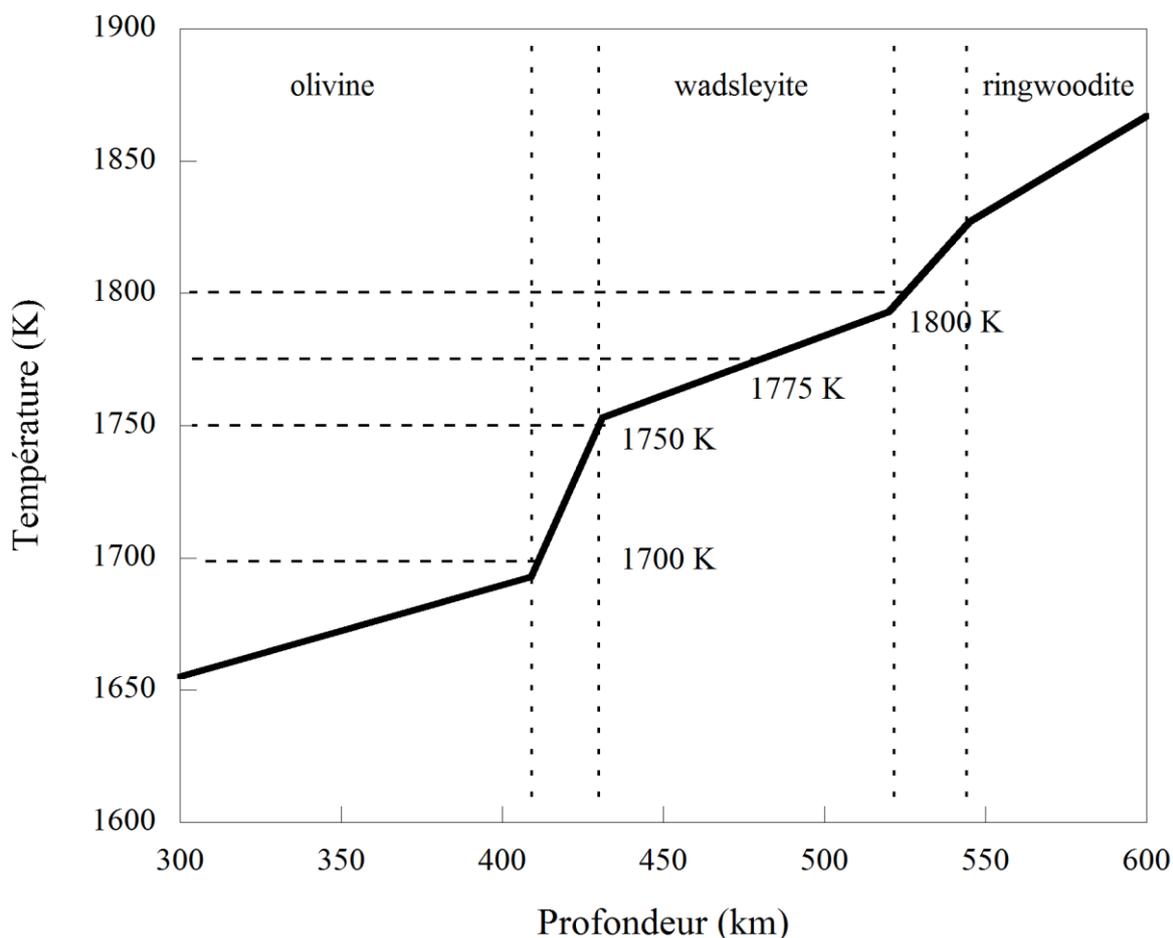
$$\tilde{D} \approx 2D_p \quad (5.15)$$



**Figure 5.19 :** Lois de diffusion intracristallines de l'hydrogène extrapolées aux conditions de température de la zone de transition (les deux lois extrêmes retenues sont représentées en bleu). La zone orangée indique la valeur des coefficients de diffusion pour la gamme de température de la partie supérieure de la zone de transition (Akaogi et al., 1989).

On ignore la valeur du coefficient de diffusion du polaron dans la wadsleyite ainsi que sa dépendance avec la concentration en fer. Compte tenu des incertitudes sur la valeur exacte du coefficient de diffusion effectif intracristallin dans la wadsleyite, les trois scénarios listés ci-dessus

sont plausibles. Si  $D_p$  est très supérieur à  $D_H$  ou si ils sont comparables, alors les coefficients de diffusion déduits des expériences de *Hae et al. (2006)* devraient être proches des valeurs de  $D$  mesurées par échange H-D. Ce qui est compatible avec nos observations. Si  $D_p$  est au contraire très inférieur à  $D_H$ , l'incorporation est alors contrôlée par la diffusion des polarons et cela veut dire que les données polycristallines de *Hae et al. (2006)* surestiment fortement le coefficient de diffusion intracristalline effectif, ce qui est également possible compte tenu de nos connaissances. Il n'y a donc aucun moyen de déduire de la comparaison des deux expériences une information sur les vitesses de diffusion relatives des deux espèces « polaron » et « hydrogène ». Nos mesures à elles seules ne permettent donc pas de trancher entre les deux mécanismes de conductivité électrique : conduction par polaron ou conduction par ion hydrogène.



**Figure 5.20 :** Géotherme moyen décrit par *Akaogi et al. (1989)* pour la partie supérieure de la zone de transition du manteau.

Cependant, ce sont les seules données de diffusion d'hydrogène proprement dites obtenues pour la wadsleyite et l'extrapolation de ces données à haute température permet au moins de

contraindre la teneur en hydrogène de la ZT dans le cas où le porteur de charge dominant est H<sup>+</sup> et que la conductivité électrique est contrôlée majoritairement par la mobilité de l'hydrogène.

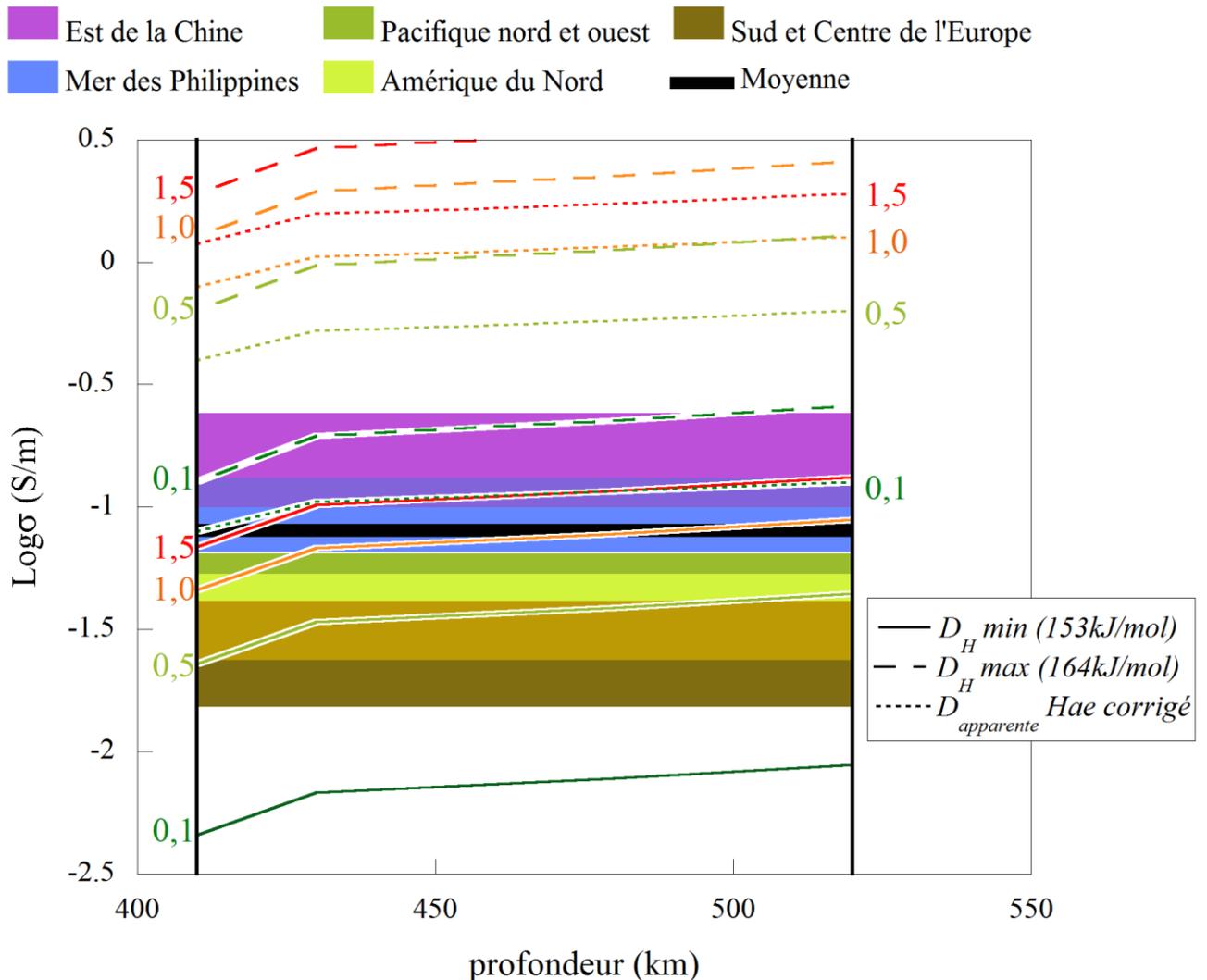
$T$ (K)	Profondeur (km)	$\text{Log}(\sigma)$ (S/m)	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ <i>Hae et al.</i> (2006)	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ <i>Hae et al.</i> corrigé	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ Loi $D_{\text{H}}$ $E = 164 \text{ kJ/mol}$	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ Loi $D_{\text{H}}$ $E = 153 \text{ kJ/mol}$
1700	410	-2	23	116	69	1950
		-1.5	111	560	335	9410
		-1	230	1160	695	19500
		-0.5	1110	5600	3350	> max solub
1750	430	-2	18	95	51	1470
		-1,5	89	460	248	7120
		-1	185	950	510	14700
		-0,5	890	4600	2480	> max solub
1775	460	-2	17	87	44	1290
		-1,5	80	418	215	6230
		-1	165	870	445	12900
		-0,5	800	4180	2150	> max solub
1800	520	-2	15	79	39	1130
		-1,5	72	382	187	5470
		-1	150	790	390	11300
		-0,5	720	3820	1870	> max solub

**Tableau 5.4 :** Concentrations calculées en fonction de la conductivité électrique suivant la relation de Nernst-Einstein pour les lois de diffusion effective correspondant à l'incorporation d'hydrogène de *Hae et al. (2006)*, de la correction de celle-ci (*cette étude*) et des lois de diffusion intracristalline maximale et minimale définies dans cette étude. Les conditions donnant des concentrations supérieures aux valeurs maximales de concentration d'hydrogène acceptable dans la wadsleyite (3,3 wt% H<sub>2</sub>O) sont indiquées en rouge.

La relation de Nernst-Einstein (équation 5.16) permet, connaissant la valeur de  $D$ , d'estimer la concentration d'H<sup>+</sup> nécessaire pour rendre compte des conductivités électriques observées dans la ZT (**Figure 5.21**). Les valeurs des concentrations calculées en fonction de la conductivité électrique sont reportées dans le **Tableau 5.4** pour les deux lois encadrant la diffusion intracristallines de l'hydrogène dans la wadsleyite que nous avons obtenues. Pour comparaison, nous avons également reporté les valeurs de concentrations que l'on obtiendrait si on prenait la loi proposée par *Hae et al. (2006)* ou cette loi corrigée des erreurs de traitement analytique.

$$\sigma = \frac{Dq^2c}{k_bT} \quad (5.16)$$

Nos lois de diffusion donnent des concentrations nettement supérieures à celles initialement prédites par *Hae et al. (2006)*. Avec des valeurs allant de 0,1 à 1,9 wt% H<sub>2</sub>O pour le sommet de la ZT et de 0,05 à 1,1 wt% H<sub>2</sub>O pour le cœur de la ZT.



**Figure 5.21 :** Simulation de la conductivité électrique aux conditions de la partie supérieure du manteau de transition pour les lois de diffusion intracristalline minimale (traits pleins, teneurs en wt% H<sub>2</sub>O correspondante en bas à gauche) et maximale (tirets, teneurs en eau en haut à gauche) ainsi que pour la loi de diffusion apparente de *Hae et al. (2006)* corrigée (pointillés, teneurs en eau de droite). La comparaison avec les conductivités électriques mesurées pour différentes régions du monde (références dans le texte, d'après *Karato, 2011*).

La **Figure 5.21** compare les conductivités électriques calculées à partir de nos lois pour différentes concentrations avec les données régionales de conductivité électrique de la ZT (Est de la

Chine : *Ichiki et al. (2006)*, Mer des Philippines : *Ichiki et al. (2001)*, *Seama et al. (2007)*, *Shimizu et al. (2010a,b)*, centre et nord du Pacifique : *Kuvshikov et Olsen (2006)*, *Shimizu et al. (2010a,b)*, *Utada et al. (2003)*, Amérique du Nord : *Neal et al. (2000)*, Europe du Sud et centrale : *Tarits et al. (2004)*, *Utada et al. (2009)*).

On voit que dans le meilleur des cas une concentration minimale de 0,1 wt% H<sub>2</sub>O est nécessaire pour expliquer la conductivité électrique de la ZT et que suivant les zones considérées cette concentration pourrait monter jusqu'à 0,5 wt% H<sub>2</sub>O et, si la loi intracristalline est plus proche de notre estimation basse du coefficient de diffusion, voire jusqu'à la valeur de saturation d'approximativement 1 wt% H<sub>2</sub>O (*Demouchy et al., 2005*). Ce qui ne semble pas absurde compte tenu de la découverte récente d'inclusion de ringwoodite hydratée dans un diamant (*Pearson et al., 2014*).

## *Conclusion*

## CONCLUSION

Les expériences réalisées au cours de cette étude ont permis pour la première fois de réaliser des expériences d'échange H-D dans la wadsleyite et ainsi contraindre la mobilité de l'hydrogène dans cette phase. Elles ont aussi permis de compléter un peu plus la caractérisation des défauts OH dans la wadsleyite. La complémentarité des mesures par spectrométrie infrarouge de l'échange hydrogène-deutérium à basses températures et à pression ambiante sur des échantillons polycristallins et sur monocristaux à teneur en eau variable rend l'extrapolation aux conditions de la zone de transition possible. Cette méthode donnant un accès direct à l'énergie d'activation de la diffusion d'échange H-D, la plus propice à caractériser l'autodiffusion de l'hydrogène, a déjà été appliquée à certains minéraux nominaleme nt anhydres (*Ingrin et Blanchard, 2006*) mais n'avait jusque là pas encore été réalisée pour la wadsleyite. De plus, les mesures de spectres infrarouges polarisés permettent de mieux contraindre la nature des défauts hydrogène dans la structure cristalline et de faire le rapprochement entre cinétiques d'extraction de l'hydrogène et natures des défauts. Malgré les dernières avancées dans ce domaine (*Jacobsen et al., 2005 ; Blanchard et al., 2013*) il reste en effet beaucoup de chemin à parcourir avant de comprendre la totalité du spectre infrarouge de la wadsleyite.

## Conclusion

Ces expériences pour les échantillons polycristallins (Z643) permettent dans un premier temps de caractériser deux cinétiques d'extraction mettant en évidence 6 bandes OH plus stables que les autres (Type II : [3729], [3667], [3523], [3369], [3349] et [3207]). La présence d'une cinétique plus lente pour ces bandes implique l'existence d'au moins un défaut différent de celui responsable des bandes principales autour de  $3325\text{ cm}^{-1}$ . Les cinétiques d'échange H-D apparentes calculées à partir de ces bandes et d'extraction pour les bandes de type I, les plus rapides, sont proches (équations 6.1 et 6.2 respectivement).

$$D_{H-D, Bulk} = D_0 \exp[-203(\pm 7)kJmol^{-1}/RT], \text{ avec } \text{Log}D_0 = 2,14(\pm 0,97)m^2 / s \quad (5.17)$$

$$D_{Extra\ Type\ I, Bulk} = D_0 \exp[-207(\pm 14)kJmol^{-1}/RT], \text{ avec } \text{Log}D_0 = 2,13(\pm 1,80)m^2 / s \quad (5.18)$$

Les mêmes expériences sur monocristaux (CF32\_2 à  $450^\circ\text{C}$   $D_{H-D} < 10^{-5} m^2/s$ ) montrent qu'à même température le coefficient de diffusion est très largement inférieur à celui mesuré sur polycristaux du fait d'une contribution importante de la diffusion aux joints de grains dans le polycristal. Après détermination précise de la distribution de taille de grain (MET, MEB, AFM puis traitement par stéréographie) et en faisant l'hypothèse d'un régime C de diffusion (Harrison, 1961) nous avons pu déterminer la loi de diffusion intracristalline qui constitue une limite inférieure du coefficient de diffusion intracristallin :

$$D_{H, min} = D_0 \exp[-153(\pm 11)kJmol^{-1}/RT], \text{ avec } \text{Log}D_0 = -6,04(\pm 1,49)m^2 / s \quad (5.19)$$

Plus la diffusion intracristalline est lente par rapport à la diffusion aux joints (régime C versus régime B), plus la loi se rapproche de notre estimation et plus l'énergie d'activation se rapproche de  $153\text{ kJ/mol}$ . Une estimation raisonnable de la limite supérieure de la loi de diffusion intracristalline sachant que les mesures d'échange H-D sur monocristaux (CF32\_2) montrent un coefficient de diffusion  $D_{H-D}$  nettement inférieur à  $10^{-15}m^2/s$ . Compte tenu de cette contrainte, nous en déduisons que la valeur du coefficient de diffusion intracristalline de l'hydrogène dans la wadsleyite est encadrée par les lois (6.3) et (6.4).

$$D_{H, max} = D_0 \exp[-164(\pm 10)kJmol^{-1}/RT], \text{ avec } \text{Log}D_0 = -4,26(\pm 1,36)m^2 / s \quad (5.20)$$

Nos énergies d'activation sont comparables à celles mesurées pour de nombreux NAMs (Ingrin et Blanchard, 2006). Ces lois de diffusion intracristallines sont directement extrapolables aux conditions de la zone de transition du manteau ( $1700-1800\text{K}$ ) et compatibles avec les données de diffusion polycristalline de Hae et al. (2006) après correction des imprécisions d'analyse de ces auteurs. Bien qu'importants, ces résultats ne permettent pas de discriminer dans les expériences de Hae et al. (2006) le rôle respectif de la diffusion du polaron de la diffusion de l'hydrogène dans leur expérience d'incorporation.

Cependant, en supposant que la conductivité électrique de la partie supérieure de la ZT est portée par la mobilité de l'hydrogène dans la wadsleyite, la relation de Nernst-Einstein liant la teneur en ion  $H^+$  avec le coefficient de diffusion de l'hydrogène nous permet à partir de nos lois de diffusion d'estimer la concentration d'hydrogène nécessaire pour expliquer les conductivités observées dans la ZT. Nous trouvons ainsi que les teneurs en eau dans la wadsleyite en équilibre avec les conditions de la partie supérieure de la ZT sont très probablement supérieures à 0,1 wt%  $H_2O$  et cela sans exclure la possibilité d'atteindre la saturation (1 wt%  $H_2O$ ) pour les régions où la conductivité électrique est élevée. Il ne faut cependant pas oublier que la conductivité électrique n'est pas nécessairement le seul fait de la mobilité de l'ion  $H^+$ , le polaron pouvant également jouer un rôle non négligeable. La question reste posée, notre étude montrant uniquement que l'hypothèse d'une ZT riche en eau avec une conductivité contrôlée par la mobilité de l'hydrogène est parfaitement plausible, compte tenu des coefficients de diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite. La mise au jour récente d'un échantillon naturel de ringwoodite avec une teneur en eau d'environ 1 wt%  $H_2O$  en inclusion dans un diamant (Pearson *et al.*, 2014) tend à confirmer nos conclusions à savoir que la zone de transition du manteau est un réservoir d'hydrogène dont la teneur a peut-être été sous-estimée d'un facteur 10 par Hae *et al.* (2006). Les expériences d'échange H-D sur monocristaux sont à poursuivre et confirmeront certainement les contraintes apportées par cette étude à la mobilité de l'hydrogène dans la wadsleyite.

Grâce à la comparaison avec la modélisation *ab initio* des bandes OH produites par l'élongation des liaisons hydrogènes pour les défauts principaux de la wadsleyite (Blanchard *et al.* 2013), les mesures de polarisation sur monocristaux (CF32\_2 et CF33\_2) tendent à montrer que la cinétique d'extraction plus lente serait associée à des défauts impliquant les sites tétraédriques (bande à  $3207\text{ cm}^{-1}$ /défaut  $M_{Si}$ ) par opposition aux défauts plus classiques responsables notamment de la bande principale à  $3325\text{ cm}^{-1}$  (défaut  $V_{M3-OI-OI}$ ). Cependant, ce travail d'attribution bandes OH/défauts requiert des mesures complémentaires d'orientation avant de pouvoir aller plus loin.

Même s'il n'a pas été possible dans le temps imparti de réaliser le même travail pour la ringwoodite, il apparaît que l'étude de la diffusion de l'hydrogène dans ce minéral est un challenge pour deux raisons : la première étant la compréhension des bandes OH de la ringwoodite toujours très discutée, la seconde la difficulté à obtenir un échantillon pur de ringwoodite.

Bien évidemment la poursuite des expériences d'échange H-D sur les monocristaux de CF32\_2 est une priorité afin de mieux caractériser la loi de diffusion de l'hydrogène. Couplé à une étude sur un autre échantillon présentant un monocristal orienté suivant la troisième direction cristallographique cela nous permettrait d'estimer le rôle de l'anisotropie de diffusion de l'hydrogène dans la wadsleyite.

## *Conclusion*

Il serait également une bonne chose de confirmer par l'expérience que la teneur en fer n'influe pas ou très peu sur l'échange H-D simplement en reproduisant le même type de mesures pour des monocristaux de wadsleyite avec 10% de fer. Si on arrive à faire ces mesures sur monocristal peut-être pourrions-nous en tirer quelques contraintes sur la mobilité du polaron.

Ces avancées mêmes par petits pas permettent de comprendre plus avant le stockage de l'hydrogène dans le réservoir que constitue la zone de transition du manteau terrestre ; cette zone jouant un rôle clé dans la dynamique interne du globe. Si le budget global de l'hydrogène dans la Terre reste encore mal connu l'expérimentation à montré ces dernières années qu'elle pouvait apporter des contraintes dans cette connaissance.

## BIBLIOGRAPHIE

- Adda Y, Philibert J, 1966, La diffusion dans les solides, *Institut National des sciences et techniques nucléaires (eds), Saclay, France*. 1268 pp.
- Akaogi M, Akimoto SI, 1986. Infrared Spectra of High-Pressure Hydrous Silicates in the System MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O. *Physics and Chemistry of Minerals*, 13, pp. 161-164. [doi:10.1007/BF00308158](https://doi.org/10.1007/BF00308158)
- Akaogi M, Ito E, Navrotsky A, 1989. Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application. *Journal of Geophysical Research*, 94, B11, pp. 15671-15685. [doi:10.1029/JB094iB11p15671](https://doi.org/10.1029/JB094iB11p15671)
- Aubaud C, Bureau H, Raepsaet C, Khodja H, Withers AC, Hirschmann MM, Bell DR, 2009. Calibration of the infrared molar absorption coefficients for H in olivine, clinopyroxene and rhyolitic glass by elastic recoil detection analysis, *Chemical Geology*, 262, pp. 78-86. [doi:10.1016/j.chemgeo.2009.01.001](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2009.01.001)
- Balan E, Refson K, Blanchard M, Delattre S, Lazzeri M, Ingrin J, Mauri F, Wright K, Winkler B, 2008. Theoretical infrared absorption coefficient of OH groups in minerals. *American Mineralogist*, 93, pp. 950-953. [doi:10.2138/am.2008.2889](https://doi.org/10.2138/am.2008.2889)
- Bell DR, Rossman GR, Maldener J, Endisch D, Rauch F, 2003. Hydroxide in olivine: a quantitative determination of the absolute amount and calibration of the IR spectrum. *Journal of Geophysical Research*, 108, pp. 2156-2202. [doi:10.1029/2001JB000679](https://doi.org/10.1029/2001JB000679)
- Beran A, Voll D, Schneider H, 2004: IR spectroscopy as a tool for the characterisation of ceramic precursor phases. In: Beran A, Libowitzky E (eds), *EMU Notes in Mineralogy, Vol. 6, Chapter 5, Budapest: Eötvös University Press*, pp. 189-226.
- Bercovici D, Karato SI, 2003. Whole-mantle convection and the transition-zone water filter. *Nature*, 425, pp. 39-44. [doi:10.1038/nature01918](https://doi.org/10.1038/nature01918)
- Blanchard M, Wright K, Gale JD, 2005(a). Atomistic simulation of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> spinels: A new model. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, pp. 332–338. [doi:10.1007/s00269-005-0001-x](https://doi.org/10.1007/s00269-005-0001-x)
- Blanchard M, Wright K, Gale JD, 2005(b). A computer simulation study of OH defects in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> spinels. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, pp. 585–593. [doi:10.1007/s00269-005-0036-z](https://doi.org/10.1007/s00269-005-0036-z)

## Bibliographie

- Blanchard M, Balan E, Wright K, 2009. Incorporation of water in iron-free ringwoodite: A first-principles study. *American Mineralogist*, 94, pp. 83-89. [doi:10.2138/am.2009.3020](https://doi.org/10.2138/am.2009.3020)
- Blanchard M, Roberge M, Balan E, Fiquet G, Bureau H, 2013. Infrared signatures of OH-defects in wadsleyite: a first-principles study. *American Mineralogist*, in press. [doi:10.2138/am.2013.4468](https://doi.org/10.2138/am.2013.4468)
- Bining G, Quate C, Gerber C, 1986. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56, pp. 930-933. [pdf](#)
- Boehler R, 1996. Melting temperature of the Earth's mantle and core: Earth's thermal structure. *Annual Review of Earth Planetary Sciences*, 24, pp. 15-40. [doi:10.1146/annurev.earth.24.1.15](https://doi.org/10.1146/annurev.earth.24.1.15)
- Bolfan-Casanova N, 2005. Water in the Earth's mantle. *Mineralogical Magazine*, 69, pp. 229-257. [doi:10.1180/0026461056930248](https://doi.org/10.1180/0026461056930248)
- Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie DC, 2000. Water partitioning between nominally anhydrous minerals in the MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system up to 24 GPa: implications for the distribution of water in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 182, pp. 209-221. [doi:10.1016/S0012-821X\(00\)00244-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(00)00244-2)
- Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie DC, 2003. Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in magnesium silicate perovskite. *Geophysical Research Letters*, 30, 1905. [doi:10.1029/2003GL017182](https://doi.org/10.1029/2003GL017182)
- Carlsaw HS, Jaeger JC, 1959. Conduction of heat in solids. *Clarendon, Oxford, UK*, 510 pp.
- Cathcart JV, Perkins RA, Bates JB, Manley LC, 1979. Tritium diffusion in rutile (TiO<sub>2</sub>). *Journal of Applied Physics*, 50, pp. 4110- 4119. [doi:10.1063/1.326490](https://doi.org/10.1063/1.326490)
- Chamorro Pérez EM, Daniel I, Chervin JC, Dumas P, Bass JD, Inoue T, 2006. Synchrotron IR study of hydrous ringwoodite ( $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) up to 30 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33, pp. 502-510. [doi:10.1007/s00269-006-0096-8](https://doi.org/10.1007/s00269-006-0096-8)
- Chang HC, Huang KH, Yeh YL, Lin SH, 2000. A high-pressure FT-IR study of the isotope effects on water and high-pressure ices. *Chemical Physics Letters*, 326, pp.93-100. [doi:10.1016/S0009-2614\(00\)00788-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00788-0)
- Chase MW Jr, Davies CA, Downey JR Jr, Frurip DJ, McDonald RA, Syverud AN, 1985. *JANAF Thermochemical Tables, Third Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 14, Suppl. 1. [lien](#)
- Chopelas A, 1991. Thermal properties of  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at mantle pressures derived from vibrational spectroscopy: Implications for the mantle at 400 km depth. *Journal of Geophysical Research*, 96, pp. 11817-11829. [doi:10.1029/91JB00898](https://doi.org/10.1029/91JB00898)

- Chopelas A, Boehler R, Ko T, 1994. Thermodynamics and behavior of  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at high pressure: implications for Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> phase equilibrium. *Physics and Chemistry of Minerals*, 21, pp. 351–359. [doi:10.1007/BF00203293](https://doi.org/10.1007/BF00203293)
- Comodi P, Cera F, Dubrovinsky L, Nazzareni S, 2006. The high-pressure behaviour of the 10 Å phase: A spectroscopic and diffractometric study up to 42 GPa. *Earth and Planetary Science Letters*, 246, pp. 444–457. [doi:10.1016/j.epsl.2006.03.046](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.03.046)
- Cordier P, Rubie DC, 2001. Plastic deformation of minerals under extreme pressure using a multi-anvil apparatus. *Materials Science and Engineering: A*, 309-310, pp. 38-43. [doi:10.1016/S0921-5093\(00\)01795-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(00)01795-0)
- Cynn H, Hofmeister AM, 1994. High-pressure IR spectra of lattice modes and OH vibrations in Fe-bearing wadsleyite. *Journal of Geological Research*, 99, pp. 17717-17727. [doi:10.1029/94JB01661](https://doi.org/10.1029/94JB01661)
- Cynn H, Hofmeister AM, Burnley PC, Navrotsky A, 1996. Thermodynamic properties and hydrogen speciation from vibrational spectra of dense hydrous magnesium silicates. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, pp. 361-376. [doi:10.1007/BF00199502](https://doi.org/10.1007/BF00199502)
- Dai L, Karato S, 2009. Electrical conductivity of wadsleyite at high temperatures and high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, pp. 277–283. [doi:10.1016/j.epsl.2009.08.012](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.08.012)
- Dalibart M, Servant L, 2000. Spectroscopie dans l'infrarouge. *Techniques de l'ingénieur, spectrométries, Editions T.I., Paris, France*. [lien](#)
- Debaille E, Ricard Y, 2010. La zone de transition et la dynamique du manteau terrestre. Site internet ENS-Lyon [lien](#)
- Demouchy S, 2010a. Diffusion of hydrogen in olivine grain boundaries and implications for the survival of water-rich zones in the Earth's mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 295, pp. 305-313. [doi:10.1016/j.epsl.2010.04.019](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.04.019)
- Demouchy S, 2010b. Hydrogen diffusion in spinel grain boundaries and consequences for chemical homogenization in hydrous peridotite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 160, pp. 887-898. [doi:10.1007/s00410-010-0512-4](https://doi.org/10.1007/s00410-010-0512-4)
- Demouchy S, Mackwell SJ, 2006. Mechanisms of hydrogen incorporation and diffusion in iron-bearing olivine. *Physics and Chemistry of Minerals*, 33, pp. 347–355. [doi:10.1007/s00269-006-0081-2](https://doi.org/10.1007/s00269-006-0081-2)
- Demouchy S, Deloule E, Frost DJ, Keppler H, 2005. Pressure and temperature dependence of the water solubility in Fe-free wadsleyite. *American Mineralogist*, 90, pp. 1084-1091. [doi:10.2138/am.2005.1751](https://doi.org/10.2138/am.2005.1751)
- Deon F, Koch-Müller M, Rhede D, Gottschalk M, Wirth R, Thomas S-M, 2010. Location and quantification of hydroxyl in wadsleyite: New insights. *American Mineralogist*, 95, pp. 312-322. [doi:10.2138/am.2010.3267](https://doi.org/10.2138/am.2010.3267)

## Bibliographie

- Desbois G, Ingrin J, 2007. Anisotropy of hydrogen diffusion in tourmaline. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, pp. 5233-5243. [doi:10.1016/j.gca.2007.08.027](https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.027)
- DuFrane WL , Tyburczy JA, 2012. Deuterium-hydrogen exchange in olivine: Implications for point defects and electrical conductivity. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12, Q03004. [doi:10.1029/2011GC003895](https://doi.org/10.1029/2011GC003895)
- Fei Y, Van Orman J, Li J, van Westrenen W, Sanloup C, Minarik W, Hirose K, Komabayashi T, Walter M, Funakoshi K, 2004. Experimentally determined postspinel transformation boundary in  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications. *Journal of Geophysical Research*, 109, B02305. [doi:10.1029/2003JB002562](https://doi.org/10.1029/2003JB002562)
- Frost DJ, 2003.  $\text{Fe}^{2+}$ -Mg partitioning between garnet, magnesio-wüstite, and  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  phases of the transition zone. *American Mineralogist*, 88, pp. 387-397.
- Frost DJ, Fei Y, 1998. Stability of phase D at high pressure and high temperature. *Journal of Geophysical Research*, 103, pp. 7463-7474. [doi:10.1029/98JB00077](https://doi.org/10.1029/98JB00077)
- Fukao Y, Widiyantoro S, Obayashi M, 2001. Stagnant slabs in the upper and lower mantle transition zone. *Review of Geophysics*, 39, pp. 291-323. [doi:10.1029/1999RG000068](https://doi.org/10.1029/1999RG000068)
- Fumagalli P, Stixrude L, Poli S, Snyder D, 2001. The  $10\text{\AA}$  phase: a high-pressure expandable sheet silicate stable during subduction of hydrated lithosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, 186, pp. 125-141. [doi:10.1016/S0012-821X\(01\)00238-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00238-2)
- Garnero E.J, McNamara AK, 2008. Structure and dynamics of Earth's lower mantle. *Science*, 320, pp. 626-628. [doi:10.1126/science.1148028](https://doi.org/10.1126/science.1148028)
- Grand SP, van der Hilst RD, Widiyantoro S, 1997. Global seismic tomography: A snapshot of convection in the Earth. *GSA Today*, 7, pp. 1-7. [pdf](#)
- Griffin JM, Berry AJ, Frost DJ, Wimperis S, Ashbrook E, 2013. Water in the Earth's mantle: a solid-state NMR study of hydrous wadsleyite. *Chemical Science*, 4, pp. 1523-1528. [doi:10.1039/c3sc21892a](https://doi.org/10.1039/c3sc21892a)
- Gutenberg B, 1912. Die seismische Bodenunruhe. *Gerlands Beiträge zur Geophysik*, 11, pp. 314-353.
- Hae R, Ohtani E, Kubo T, Koyama T, Utada H, 2006. Hydrogen diffusivity in wadsleyite and water distribution in the mantle transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 243, pp. 141-148. [doi:10.1016/j.epsl.2005.12.035](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.12.035)
- Harrison LG, 1961. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. *Transactions of the Faraday Society*, 57, pp. 1191-1199. [doi:10.1039/TF9615701191](https://doi.org/10.1039/TF9615701191)
- Hayden LA, Watson EB, 2008. Grain boundary mobility of carbon in Earth's mantle: a possible carbon flux from the core. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 105, 25, pp. 8537-8541. [doi:10.1073/pnas.0710806105](https://doi.org/10.1073/pnas.0710806105)

- Hazen RM, Downs RT, Finger LW, Ko J, 1993. Crystal chemistry of ferromagnesian silicate spinels: evidence of Mg-Si disorder. *American Mineralogist*, 78, pp. 1320-1323. [pdf](#)
- Helffrich GR, Wood BJ, 2001. The Earth's mantle. *Nature*, 412, pp. 501-507. [doi:10.1038/35087500](https://doi.org/10.1038/35087500)
- Hercule S, 1996. Cinétique et solubilité de l'hydrogène dans le diopside monocristallin. *Manuscrit de thèse, Université Paris XI Orsay, France*, 163 pages.
- Hercule S, Ingrin J, 1999. Hydrogen in diopside: diffusion, kinetics of extraction-incorporation, and solubility. *American Mineralogists*, 84, pp. 1577-1588. [pdf](#)
- Hertweck B, Ingrin J, 2005a. Hydrogen incorporation in a ringwoodite analog: Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> spinel. *Mineralogical Magazine*, 69, pp. 335–341. [doi:10.1180/0026461056930255](https://doi.org/10.1180/0026461056930255)
- Hertweck B, Ingrin J, 2005b. Hydrogen incorporation in a ringwoodite analog: Mg<sub>2</sub>GeO<sub>4</sub> spinel. *Geophysical Research Abstracts*, 7, 02690. [lien](#)
- Hier-Majumder S, Ricard Y, Bercovici D, 2006. Role of grain boundaries in magma migration and storage. *Earth and Planetary Science Letters*, 248, pp. 735-749. [doi:10.1016/j.epsl.2006.06.015](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.06.015)
- Hirose K, 2002. Phase transitions in pyrolitic mantle around 670-km depth: Implications for upwelling of plumes from the lower mantle. *Journal of Geophysical Research*, 107(B4), pp. 2078. [doi:10.1029/2001JB000597](https://doi.org/10.1029/2001JB000597)
- Hirose K, Lay T, 2008. Discovery of Post-Perovskite and New Views on the Core-Mantle Boundary Region. *Elements*, 4, pp. 181-186. [doi:10.2113/gselements.4.3.181](https://doi.org/10.2113/gselements.4.3.181)
- Hischmann, MM, Kohlstedt DL, 2012. Water in Earth's mantle. *Physics Today*, 65, pp. 40-45. [doi:10.1063/PT.3.1476](https://doi.org/10.1063/PT.3.1476)
- Hofmeister AM, Mao HK, 2001. Evaluation of shear moduli and other properties of silicates with the spinel structure from IR spectroscopy. *American Mineralogist*, 86, pp. 622–639. [lien](#)
- Hofmeister AM, Cynn H, Burley PC, Meade C, 1999. Vibrational spectra of dense, hydrous magnesium silicates at high pressure: Importance of the hydrogen bond angle. *American Mineralogist*, 84, pp. 454-464. [pdf](#)
- Holl CM, Smyth JR, Jacobsen SD, Frost DJ, 2008. Effects of hydration on the structure and compressibility of wadsleyite, β-(Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>). *American Mineralogist*, 93, pp. 598-607. [doi:10.2138/am.2008.2620](https://doi.org/10.2138/am.2008.2620)
- Holzappel W, Seiler B, Nicol M, 1984. Effect of Pressure on Infrared-Spectra of Ice VII. *Journal of Geophysical Research*, 89, B707-B710. [doi:10.1029/JB089iS02p0B707](https://doi.org/10.1029/JB089iS02p0B707)
- Horiuchi H, Sawamoto H, 1981. β-Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>: single-crystal X-ray diffraction study. *American Mineralogist*, 66, pp. 568-575.
- Huang X, Xu Y, Karato S, 2005. Water content in the transition zone from electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 434, pp. 746–749. [doi:10.1038/nature03426](https://doi.org/10.1038/nature03426)

## Bibliographie

- Iacovino K, Peters N, Oppenheimer C, 2013. Towards a Unified Method for the Quantification of Volatiles in magmas via FTIR, *Mineralogical Magazine*, 77(5), 1352. [pdf](#)
- Ichiki M, Uyeshima M, Utada H, Guoze Z, Ji T, Mingzhi M, 2001. Upper mantle conductivity structure of the back-arc region beneath northeastern China. *Geophysical Research Letters*, 28, pp. 3773-3776. [doi:10.1029/2001GL012983](https://doi.org/10.1029/2001GL012983)
- Ichiki M, Baba K, Obayashi M, Utada H, 2006. Water content and geotherm in the upper mantle above the stagnant slab: Interpretation of electrical conductivity and seismic P-wave velocity models. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 155, pp. 1-15. [doi:10.1016/j.pepi.2005.09.010](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2005.09.010)
- Ingrin J, Blanchard M, 2006. Diffusion of Hydrogen in Minerals. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 62, pp. 291-320. [doi:10.2138/rmg.2006.62.13](https://doi.org/10.2138/rmg.2006.62.13)
- Inoue T, 1994. Effect of water on melting phase relations and melt composition in the system  $Mg_2SiO_4$ – $MgSiO_3$ – $H_2O$  up to 15 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85, pp. 237–263. [doi:10.1016/0031-9201\(94\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0031-9201(94)90116-3)
- Inoue T, Yurimoto H, Kudoh Y, 1995. Hydrous modified spinel,  $Mg_{1.75}SiH_{0.5}O_4$ : A new water reservoir in the mantle transition region. *Geophysical Research Letters*, 22, pp. 117-120. [doi:10.1029/94GL02965](https://doi.org/10.1029/94GL02965)
- Inoue T, Wada T, Sasaki R, Yurimoto H, 2010. Water partitioning in the Earth's mantle. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 183, pp. 245-251. [doi:10.1016/j.pepi.2010.08.003](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2010.08.003)
- Irifune T, 1994. Absence of an aluminous phase in the upper part of the Earth's lower mantle, *Nature*, 370, pp. 131-133. [doi:10.1038/370131a0](https://doi.org/10.1038/370131a0)
- Irifune T, Ringwood AE, 1987. Phase transformations in primitive MORB and pyrolite compositions to 25 GPa and some geophysical implication. In: *Manghnani MH, Syono Y(Eds.), High Pressure Research in Mineral Physics. American Geophysical Union, Washington, DC*, pp. 231–242. [doi:10.1029/GM039p0231VL](https://doi.org/10.1029/GM039p0231VL)
- Jacobsen SD, Demouchy S, Frost DJ, Boffa-Balaran T, Kung J, 2005. A systematic study of OH in hydrous wadsleyite from polarized FTIR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction: Oxygen sites for hydrogen storage in Earth's interior. *American Mineralogist*, 90, pp. 61–70. [doi:10.2138/am.2005.1624](https://doi.org/10.2138/am.2005.1624)
- Jakli G, Van Hook WA, 1981. Vapor Pressure of Heavy Water at 283-363 K. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26, pp. 243-245. [doi:10.1021/je00025a004](https://doi.org/10.1021/je00025a004)
- Jeffreys H, 1926. The viscosity of the Earth. *Geophysical Supplements to the Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 1, issue 8, pp. 412-424. [doi:10.1111/j.1365-246X.1926.tb05388.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.1926.tb05388.x)

- Kagi H, Parise JB, Cho H, Rossman GR, Loveday JS, 2000a. Hydrogen bonding interactions in phase A  $[\text{Mg}_7\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_6]$  at ambient and high pressure. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, pp. 225-233. [doi:10.1007/s002690050251](https://doi.org/10.1007/s002690050251)
- Kagi H, Lu R, Davidson P, Goncharov AF, Mao HK, Hemley RJ, 2000b. Evidence for ice VI as an inclusion in cuboid diamonds from high P-T near infrared spectroscopy. *Mineralogical Magazine*, 64, pp. 1089-1097. [pdf](#)
- Karato SI, 1990. The role of hydrogen in the electrical conductivity in the upper mantle. *Nature*, 347, pp. 272-273. [doi:10.1038/347272a0](https://doi.org/10.1038/347272a0)
- Karato SI, 2011. Water distribution across the mantle transition zone and its implications for global material circulation. *Earth and Planetary Science Letters*, 301, pp. 413-423. [doi:10.1016/j.epsl.2010.11.038](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.038)
- Karato SI, Bercovici D, Leahy G, Richard G, Jing Z, 2006. The Transition-Zone Water Filter Model for Global Material Circulation: Where Do We Stand? *Geophysical Monograph Series*, 168, pp. 289-313. [doi:10.1029/168GM22](https://doi.org/10.1029/168GM22)
- Karato SI, Dai L, 2009. Comments on “electrical conductivity of wadsleyite” by Mantilake et al. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174, pp. 19–21. [doi :10.1016/j.pepi.2009.01.011](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.01.011)
- Katsura T, Yamada H, Nishikawa O, Song M, Kubo A, Shinmei T, Yokoshi S, Aizawa Y, Yoshino T, Walter MJ, Ito E, Funakoshi KI, 2004. Olivine-wadsleyite transition in the system  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ . *Journal of Geophysical Research*, 109(B2), B02209. [doi:10.1029/2003JB002438](https://doi.org/10.1029/2003JB002438)
- Kawamoto T, Hervig R, Holloway J, 1996. Experimental evidence for a hydrous transition zone in the early Earth’s mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 142, pp. 587–592. [doi:10.1016/0012-821X\(96\)00113-6](https://doi.org/10.1016/0012-821X(96)00113-6)
- Kleppe AK, Jephcoat AP, Olijnyk H, Slesinger AE, Kohn SC, Wood BJ, 2001(a). Raman spectroscopic study of hydrous wadsleyite ( $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ ) to 50 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, pp. 232–241. [doi:10.1007/s002690100152](https://doi.org/10.1007/s002690100152)
- Kleppe AK, Jephcoat AP, Ross NL, 2001(b). Raman spectroscopic studies of phase E to 19 GPa. *American Mineralogist*, 86, pp. 1275-1281. [pdf](#)
- Kleppe AK, Jephcoat AP, Smyth JR, 2002. Raman spectroscopic study of hydrous  $\gamma\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$  to 56.5 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, pp. 473 – 476. [doi:10.1007/s00269-002-0255-5](https://doi.org/10.1007/s00269-002-0255-5)
- Koch-Müller M, Dera P, Fei Y, Hellwig H, Liu Z, Van Orman J, Wirth R, 2005. Polymorphic phase transition in Superhydrous Phase B. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, pp. 349-361. [doi:10.1007/s00269-005-0007-4](https://doi.org/10.1007/s00269-005-0007-4)
- Kohlstedt DL, Mackwell SJ, 1998. Diffusion of hydrogen and intrinsic point defects in olivine. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 207, pp. 47–162. [doi:10.1524/zpch.1998.207.Part\\_1\\_2.147](https://doi.org/10.1524/zpch.1998.207.Part_1_2.147)

## Bibliographie

- Kohlstedt DL, Keppler H, Rubie DC, 1996. Solubility of water in the  $\alpha$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  phases of  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ . *Contributions to mineral petrology*, 123, pp. 345-357. [doi:10.1007/s004100050161](https://doi.org/10.1007/s004100050161)
- Kohn SC, Brooker RA, Frost DJ, Slesinger AE, Wood BJ, 2002. Ordering of hydroxyl defects in hydrous wadsleyite ( $\beta\text{-Mg}_2\text{SiO}_4$ ). *American Mineralogist*, 87, pp. 293–301. [pdf](#)
- Komabayashi T, Omori S, Maruyama S, 2004. Petrogenetic grid in the system  $\text{MgO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  up to 30 GPa, 1600°C: Applications to hydrous peridotite subducting into the Earth's deep interior. *Journal of Geological Research*, 109, B03206. [doi:10.1029/2003JB002651](https://doi.org/10.1029/2003JB002651)
- Kudoh Y, Inoue T, 1999. Mg-vacant structural modules and dilution of the symmetry of hydrous wadsleyite,  $\beta\text{-Mg}_{2-x}\text{SiH}_{2x}\text{O}_4$  with  $0.00 \leq x \leq 0.25$ . *Physics and Chemistry of Minerals*, 26, pp. 382-388. [doi:10.1007/s002690050198](https://doi.org/10.1007/s002690050198)
- Kudoh, Y, Inoue T, Arashi H, 1996. Structure and crystal chemistry of hydrous wadsleyite,  $\text{Mg}_{1.75}\text{SiH}_{0.5}\text{O}_4$ : possible hydrous magnesium silicate in the mantle transition zone. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, pp. 461-469. [doi:10.1007/BF00202032](https://doi.org/10.1007/BF00202032)
- Kudoh Y, Kuribayashi T, Mizobata H, Ohtani E, 2000. Structure and cation disorder of hydrous ringwoodite,  $\gamma\text{-Mg}_{1.89}\text{Si}_{0.98}\text{H}_{0.30}\text{O}_4$ . *Physics and chemistry of minerals, vol 27, issue 7*, pp. 474-479. [doi:10.1007/s002690000091](https://doi.org/10.1007/s002690000091)
- Kurka A, 2005. Hydrogène dans les grenats riches en calcium: diffusion et stabilité des défauts OH. *Manuscrit de Thèse, Université Toulouse III, France*, pp. 371.
- Kurka A, Blanchard M, Ingrin J, 2005. Kinetics of hydrogen extraction and deuteration in grossular. *Mineralogical Magazine*, 69, pp. 359-371. [doi:10.1180/0026461056930257](https://doi.org/10.1180/0026461056930257)
- Kuvshinov A, Utada H, Avdeev A, Koyama T, 2005. 3-D modelling and analysis of Dst C-responses in the North Pacific Ocean region, revisited. *Geophysical Journal International*, 160, pp. 505–526. [doi:10.1111/j.1365-246X.2005.02477.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2005.02477.x)
- Kuvshinov A, Olsen N, 2006. A global model of mantle conductivity derived from 5 years of CHAMP, Ørsted, and SAC-C magnetic data. *Geophysical Research Letters*, 33, L18301. [doi:10.1029/2006GL027083](https://doi.org/10.1029/2006GL027083)
- Lay T, Garnero EJ, 2007. Reconciling the post-perovskite phase with seismological observations of lowermost mantle structure. In: Hirose K, Brodholt JP, Lay T, Yuen DA (eds) Post-perovskite: The Last Mantle Phase Transition. *American Geophysical Union Monograph*, 174, pp. 129-153. [doi:10.1029/GM174](https://doi.org/10.1029/GM174)
- Leahy G, Bercovici D, 2006. On the dynamics of a hydrous melt layer above the transition zone. *Journal of Geophysical Research*, 112, B07401. [doi:10.1029/2006JB004631](https://doi.org/10.1029/2006JB004631)
- Lehmann I, 1936. *Publications du Bureau central séismologique international, série A, Travaux scientifiques*, vol. 14, p. 87-115.

- Libowitzky E, 1999. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. In *Hydrogen Bond Research*, Schuster P, Mikenda W (eds), Springer, Vienne, Autriche, pp. 103-115. [doi:10.1007/978-3-7091-6419-8\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-7091-6419-8_7)
- Libowitzky E, Rossman GR, 1997. An IR absorption calibration for water in minerals. *American Mineralogist*, 82, pp. 1111–1115. [pdf](#)
- Litasov KD, Ohtani E, Langenhorst F, Yurimoto H, Kubo T, Kondo T, 2003. Water solubility in Mg-perovskites and water storage capacity in the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 211, pp. 189-203. [doi:10.1016/S0012-821X\(03\)00200-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(03)00200-0)
- Liu LG, Mernagh TP, Irifune T, 1994. High-pressure Raman spectra of  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, MgSiO<sub>3</sub>-ilmenite and MgSiO<sub>3</sub>-perovskite. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 55, pp. 185-193. [doi:10.1016/0022-3697\(94\)90077-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90077-9)
- Liu LG, Lin CC, Mernagh TP, Irifune T, 1997(a). Raman spectra of phase A at various pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58, pp. 2023-2030. [doi:10.1016/S0022-3697\(97\)00121-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(97)00121-2)
- Liu LG, Mernagh TP, Lin CC, Irifune T, 1997(b). Raman spectra of phase E at various pressures and temperatures with geophysical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 149, pp. 57-65. [doi:10.1016/S0012-821X\(97\)00063-0](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00063-0)
- Liu LG, Lin CC, Irifune T, Mernagh TP, 1998 (a). Raman study of phase D at various pressures and temperatures. *Geophysical Research Letters*, 25, pp. 3453-3456. [doi:10.1029/98GL01415](https://doi.org/10.1029/98GL01415)
- Liu LG, Lin CC, Mernagh TP, Irifune T, 1998 (b). Raman spectra of phase B at various pressures and temperatures. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 59, pp. 871-877. [doi:10.1016/S0022-3697\(98\)00029-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00029-8)
- Liu LG, Mernagh TP, Lin CC, Xu J, Inoue T, 1998 (c). Raman spectra of hydrous  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at various pressures and temperatures. In: Manghnani MH, Yagi T (eds), *Properties of earth and planetary materials at high pressure and temperature*. American Geophysical Union, Washington, DC, pp. 523–530. [doi:10.1029/GM101p0523](https://doi.org/10.1029/GM101p0523)
- Liu LG, Lin CC, Mernagh TP, Inoue T, 2002 (a). Raman spectra of hydrous  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> at various pressures and temperatures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 29, pp. 181-187. [doi:10.1007/300269-001-0219-1](https://doi.org/10.1007/300269-001-0219-1)
- Liu LG, Lin CC, Mernagh TP, Inoue T, 2002 (b). Raman spectra of phase C (superhydrous phase B) at various pressures and temperatures. *European Journal of Mineralogy*, 14, pp. 15-23. [doi:10.1127/0935-1221/2002/0014-0015](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0015)
- McMillan PF, Akaogi M, 1987. Raman spectra of  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (modified spinel) and  $\gamma$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (spinel). *American Mineralogist*, 72, pp. 361-364.

## Bibliographie

- McMillan PF, Akaogi M, Sato RK, Poe B, Foley J, 1991. Hydroxyl groups in  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *American Mineralogist* 76, pp. 354–360.
- McNamara AK, Zhong S, 2005. Thermochemical piles under Africa and the Pacific. *Nature*, 437, pp. 1136–1139. [doi:10.1038/nature04066](https://doi.org/10.1038/nature04066)
- Manthilake MAGM, Matsuzaki T, Yoshino T, Yamashita S, Ito E, Katsura T, 2009. Electrical conductivity of wadsleyite as a function of temperature and water content. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174, pp. 10-18. [doi:10.1016/j.pepi.2008.06.001](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2008.06.001)
- Matsukage KN, Jing Z, Karato SI, 2005. Density of hydrous silicate melt at the conditions of the Earth's deep upper mantle. *Nature*, 438, pp. 488–491. [doi:10.1038/nature04241](https://doi.org/10.1038/nature04241)
- Mernagh TP, Liu LG, 1998. Raman and infrared spectra of phase E, a plausible hydrous phase in the mantle. *The Canadian Mineralogist*, 36, pp. 1217-1223. [pdf](#)
- Mohorovicic A, 1909. *Bulletin annuel de l'Observatoire de Zagreb*.
- Mrosko M, Lenz S, McCammon C, Taran M, Wirth R, Koch-Müller M, 2013. Hydrogen incorporation and the oxidation state of iron in ringwoodite : A spectroscopic study. *American Mineralogist*, 98, pp. 629-636. [doi:10.2138/am.2013.4245](https://doi.org/10.2138/am.2013.4245)
- Mulibo GD, Nyblade AA, 2013. Mantle transition zone thinning beneath eastern Africa: Evidence for a whole-mantle superplume structure. *Geophysical Research Letters*, 40, pp. 3562–3566. [doi:10.1002/grl.50694](https://doi.org/10.1002/grl.50694)
- Murakami M, Hirose K, Kawamura K, Sata N, Ohishi Y, 2004. Post-Perovskite Phase Transition in MgSiO<sub>3</sub>. *Science*, 304, pp. 855-858. [doi:10.1126/science.1095932](https://doi.org/10.1126/science.1095932)
- Nakamoto K, Margoshes M, Rundle RE, 1955. Stretching frequencies as a function of distances in hydrogen bonds. *Journal of American Chemical Society*, 77, pp. 6480–6488. [doi:10.1021/ja01629a013](https://doi.org/10.1021/ja01629a013)
- Neal SL, Mackie RL, Larsen JC, Schultz A, 2000. Variations in the electrical conductivity of the upper mantle beneath North America and the Pacific Ocean. *Journal of Geophysical Research*, 105, B4, pp. 8229-8242. [doi:10.1029/1999JB900447](https://doi.org/10.1029/1999JB900447)
- Nishi M, Irifune T, Tsuchiya J, Tange Y, Nishihara Y, Fujino K, Higo Y, 2014. Stability of hydrous silicate at high pressures and water transport to the deep lower mantle. *Nature Geosciences*, 7, pp. 224-227. [doi:10.1038/ngeo2074](https://doi.org/10.1038/ngeo2074)
- Nishihara Y, Shinmei T, Karato SI, 2006. Grain-growth kinetics in wadsleyite: Effects of chemical environment. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 154, pp. 30–43. [doi:10.1016/j.pepi.2005.08.002](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2005.08.002)
- Nishihara Y, Shinmei T, Karato SI, 2008. Effect of chemical environment on the hydrogen-related defect chemistry in wadsleyite. *American Mineralogist*, 93, pp. 831-843. [doi:10.2138/am.2008.2653](https://doi.org/10.2138/am.2008.2653)

- Novak A, 1974. Hydrogen bonding in solids correlation of spectroscopic and crystallographic data. In *Large Molecules, Structure and Bonding*, 18, 177-216. [doi:10.1007/BFb0116438](https://doi.org/10.1007/BFb0116438)
- Ohtani E, Maeda M, 2001. Density of basaltic melt at high pressure and stability of the melt at the base of the lower mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 193, pp. 69–75. [doi:10.1016/S0012-821X\(01\)00505-2](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(01)00505-2)
- Ohtani E, Mizobata H, Yurimoto H, 2000. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases in the systems  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  and  $\text{MgSiO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  at pressures up to 27 GPa. *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, pp. 533-544. [doi:10.1007/s002690000097](https://doi.org/10.1007/s002690000097)
- Ohtani E, Toma M, Litasov K, Kubo T, Suzuki A, 2001. Stability of dense hydrous magnesium silicate phases and water storage capacity in the transition zone and lower mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 124, pp. 105-117. [doi:10.1016/S0031-9201\(01\)00192-3](https://doi.org/10.1016/S0031-9201(01)00192-3)
- Ohtani E, Ohira I, Sakai T, Miyahara M, Ohishi Y, Hirao N, Nishijima M, 2013. A new mechanism for transport of water into CMB. *Goldschmidt conference abstract, Mineralogical Magazine*, 77, pp. 1884. [doi:10.1180/minmag.2013.077.5.15](https://doi.org/10.1180/minmag.2013.077.5.15)
- Olsen N, 1998. The electrical conductivity of the mantle beneath Europe derived from C-responses from 3 to 720 hr. *Geophysical Journal International*, 133, pp. 298–308. [doi:10.1046/j.1365-246X.1998.00503.x](https://doi.org/10.1046/j.1365-246X.1998.00503.x)
- Panero WR, Smyth JR, Pigott JS, Liu ZX, Frost DJ, 2013. Hydrous ringwoodite to 5 K and 35 GPa: Multiple hydrogen bonding sites resolved with FTIR spectroscopy. *American mineralogist*, 98, 4, pp. 637-642. [doi:10.2138/am.2013.3978](https://doi.org/10.2138/am.2013.3978)
- Parry SA, Pawley AR, Jones RL, Clark SM, 2007. An infrared spectroscopic study of the OH stretching frequencies of talc and 10-Å phase to 10 GPa. *American Mineralogist*, 92, pp. 525-531. [doi:10.2138/am.2007.2211](https://doi.org/10.2138/am.2007.2211)
- Paterson MS, 1982. The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bulletin de Minéralogie*, 105, pp. 20–29.
- Pearson DG, Brenker FE, Nestola F, McNeill J, Nasdala L, Hutchison MT, Matveev S, Mather K, Silversmit G, Schmitz S, Vekemans B, Vincze L, 2014. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507, pp. 221-224. [doi:10.1038/nature13080](https://doi.org/10.1038/nature13080)
- Price GD, Putnis A, Agrell SO, Smith DGW, 1983. Wadsleyite, natural  $\beta$ -(Mg,Fe) $_2$ SiO $_4$  from the Peace River meteorite. *The Canadian Mineralogist*, 21, pp. 29-35. [pdf](#)
- Putnis A, McConnel JDC, 1980. Principles of Mineral Behaviour. *Blackwell Science Publications, John Wiley and Sons Ltd, Oxford*.
- Richard GC, Bercovici D, 2009. Water-induced convection in the Earth's mantle transition zone. *Journal of Geophysical Research*, 114, B1, B01205. [doi:10.1029/2008JB005734](https://doi.org/10.1029/2008JB005734)

## Bibliographie

- Richards MA, Engebretson DC, 1992. Large-scale mantle convection and the history of subduction. *Nature*, 355, pp. 437-440. [doi:10.1038/355437a0](https://doi.org/10.1038/355437a0)
- Ringwood AE, Major A, 1970. The system  $Mg_2SiO_4$ - $Fe_2SiO_4$  at high pressure and temperatures. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 3, pp. 89-108. [doi:10.1016/0031-9201\(70\)90046-4](https://doi.org/10.1016/0031-9201(70)90046-4)
- Ritsema J, Heijst HJV, Woodhouse JH, 1999. Complex shear wave velocity structure imaged beneath Africa and Iceland, *Science*, 286, pp. 1925-1928. [doi:10.1126/science.286.5446.1925](https://doi.org/10.1126/science.286.5446.1925)
- Ritsema J, McNamara AK, Bull AL, 2007. Tomographic filtering of geodynamic models: Implications for model interpretation and large-scale mantle structure. *Journal of Geophysical Research*, 112, B01303, [doi:10.1029/2006JB004566](https://doi.org/10.1029/2006JB004566)
- Romano C, Poe BT, Tyburczy J, Nestola F, 2009. Electrical conductivity of hydrous wadsleyite. *European Journal of Mineralogy*, 21, pp. 615–622. [doi:10.1127/0935-1221/2009/0021-1933](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1933)
- Ruska E, Knoll M, 1931. Die magnetische Sammelspule für Schnelle Elektronenstrahlen. *Zeitschrift für technische Physik*, 12, pp. 389-400.
- Sahagian DL, Proussevitch AA, 1998. 3D particle size distributions from 2D observations: stereology for natural applications. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 84, pp. 173-196. [doi:10.1016/S0377-0273\(98\)00043-2](https://doi.org/10.1016/S0377-0273(98)00043-2)
- Sano-Furukawa A, Kuribayashi T, Komatsu K, Yagi T, Ohtani E, 2011. Investigation of hydrogen sites of wadsleyite: A neutron diffraction study. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 189, pp. 56–62. [doi:10.1016/j.pepi.2011.07.003](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2011.07.003)
- Seama N, Baba K, Utada H, Toh H, Tada N, Ichiki M, Matsuno T, 2007. 1-D electrical conductivity structure beneath the Philippine Sea: Results from an ocean bottom magnetotelluric survey. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 162, pp. 2-12. [doi:10.1016/j.pepi.2007.02.014](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2007.02.014)
- Shatskiy A, Litasov KD, Matzuzaki T, Shinoda K, Yamakazi D, Yoneda A, Ito E, Katsura T, 2009. Single crystal growth of wadsleyite. *American Mineralogist*, 94, pp. 1130-1136. [doi:10.2138/am.2009.3150](https://doi.org/10.2138/am.2009.3150)
- Shieh SR, Mao H, Konzett J, Hemley RJ, 2000. In-situ high pressure X-ray diffraction of phase E to 15 GPa. *American Mineralogist*, 85, pp. 765–769. [pdf](#)
- Shieh SR, Duffy TS, Liu Z, Ohtani E, 2009. High-pressure infrared spectroscopy of the dense hydrous magnesium silicates phase D and phase E. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 175, pp. 106-114. [doi:10.1016/j.pepi.2009.02.002](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.02.002)
- Shimizu H, Utada H, Baba K, Koyama T, Obayashi M, Fukao Y, 2010a. Three-dimensional imaging of electrical conductivity in the mantle transition zone beneath the North Pacific Ocean by a semi-global induction study. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183, pp. 252-269. [doi:10.1016/j.pepi.2010.01.010](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2010.01.010)

- Shimizu H, Koyama T, Baba K, Utada H, 2010b. Revised 1-D mantle electrical conductivity structure beneath the north Pacific. *Geophysical Journal International*, 180, pp. 1030-1048. [doi:10.1111/j.1365-246X.2009.04466.x](https://doi.org/10.1111/j.1365-246X.2009.04466.x)
- Shimajuku A, Kubo T, Ohtani E, Yurimoto H, 2004. Si self-diffusion in wadsleyite: Implications for rheology of the mantle transition zone and subducting plates. *Geophysical Research Letters*, 31, L13606. [doi:10.1029/2004GL020002](https://doi.org/10.1029/2004GL020002)
- Shimajuku A, Kubo T, Ohtani E, Nakamura T, Okazaki R, 2010. Effects of hydrogen and iron on the silicon diffusivity of wadsleyite. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 183, pp. 175-182. [doi:10.1016/j.pepi.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2010.09.011)
- Schubert G, Turcotte D, Olson P, 2001. Mantle Convection in the Earth and Planets. *Cambridge University Press, Cambridge, UK*, pp. 940. [doi:10.1017/CBO9780511612879](https://doi.org/10.1017/CBO9780511612879)
- Schultz A, Kurtz RD, Chave AD, Jones AD, 1993. Conductivity discontinuities in the upper mantle beneath a stable craton. *Geophysical Research Letters*, 20, pp. 2941–2944. [pdf](#)
- Smyth JR, 1994. A crystallographic model for hydrous wadsleyite ( $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>): An ocean in the Earth's interior? *American Mineralogist*, 79, pp. 1021-1024. [pdf](#)
- Smyth JR, Holl CM, Frost DJ, Jacobsen SD, Langenhorst F, MacCammon CA, 2003. Structural Systematics of Hydrous Ringwoodite and Water in Earth's Interior. *American Mineralogist*, 86, pp. 1402-1407. [pdf](#)
- Takahashi J, Suito H, 2003. Evaluation of the Accuracy of the Three-Dimensional Size Distribution Estimated from the Schwartz-Saltykov Method. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 34, pp. 171-181. [doi:10.1007/s11661-003-0218-6](https://doi.org/10.1007/s11661-003-0218-6)
- Tarits P, Hautot S, Perrier F, 2004. Water in the mantle: Results from electrical conductivity beneath the French Alps. *Geophysical Research Letters*, 31, L06612. [doi:10.1029/2003GL019277](https://doi.org/10.1029/2003GL019277)
- Tauzin B, Debayle E, Wittlinger G, 2010. Seismic evidence for a global low-velocity layer within the Earth's upper mantle. *Nature Geoscience*, 3, pp. 718-721. [doi:10.1038/NNGEO969](https://doi.org/10.1038/NNGEO969)
- Thomas SM, Koch-Müller M, Kahlenberg V, Thomas R, Rhede D, Wirth R, Wunder B, 2008. Protonation in germanium equivalents of ringwoodite, anhydrous phase B, and superhydrous phase B. *American Mineralogist*, 93, pp. 1282-1294. [doi:10.2138/am.2008.2739](https://doi.org/10.2138/am.2008.2739)
- Tsuchiya J, Tsuchiya T, 2009. First principles investigation of the structural and elastic properties of hydrous wadsleyite under pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 114, pp. 2156-2202. [doi:10.1029/2008JB005841](https://doi.org/10.1029/2008JB005841)
- Underwood EE, 1970. Quantitative Stereology. *Addison-Wesley publishing company, Reading, Massachusetts*, 274 pp.

## Bibliographie

- Utada H, Koyama T, Shimizu H, Chave AD, 2003. A semi-global reference model for electrical conductivity in the mid-mantle beneath the north Pacific region. *Geophysical Research Letters*, 30, pp. 1194-1197. [pdf](#)
- Utada H, Koyama T, Obayashi M, Fukao Y, 2009. A joint interpretation of electromagnetic and seismic tomography models suggest the mantle transition zone below Europe is dry. *Earth and Planetary Science Letters*, 281, pp. 249-257. [doi:10.1016/j.epsl.2009.02.027](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.02.027)
- van der Hilst RD, Widiyantoro S, Engdahl ER, 1997. Evidence for deep mantle circulation from global tomography. *Nature*, 386, pp. 578-584. [doi:10.1038/386578a0](https://doi.org/10.1038/386578a0)
- Verma A, Karki B, 2009. Ab initio investigations of native and protonic point defects in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> polymorphs under high pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 285, pp. 140-149. [doi:10.1016/j.epsl.2009.06.009](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2009.06.009)
- Vinnik L, Farra V, 2007. Low S velocity atop 410-km discontinuity and mantle plumes. *Earth and Planetary Science Letters*, 262, pp. 398-412. [doi:10.1016/j.epsl.2007.07.051](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.07.051)
- Walker AM, Demouchy S, Wright K, 2006. Computer modelling of the energies and vibrational properties of hydroxyl groups in  $\alpha$ - and  $\beta$ -Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. *European Journal of Mineralogy*, 18, pp. 529-543. [doi:10.1127/0935-1221/2006/0018-0529](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2006/0018-0529)
- Walker AM, Hermann J, Berry AJ, O'Neill HSC, 2007. Three water sites in upper mantle olivine and the role of titanium in the water weakening mechanism. *Journal of Geophysical Research: Atmosphere*, 112, pp. B05211. [doi:10.1029/2006JB004620](https://doi.org/10.1029/2006JB004620)
- Walker D, Carpenter MA, Hitch CM, 1990. Some simplifications to multi-anvil devices for high pressure experiments, *American Mineralogist*, 75, pp. 1020–1028. [pdf](#)
- Winkler B, Milman V, Hennion B, Payne MC, Lee MH, Lin JS, 1995. Ab Initio Total Energy Study of Brucite, Diaspore and Hypothetical Hydrous Wadsleyite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 22, pp. 461-467. [doi:10.1007/BF00200324](https://doi.org/10.1007/BF00200324)
- Withers AC, Bureau H, Raepsaet C, Hirschmann MM, 2012. Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of H in synthetic olivine. *Chemical Geology*, 334, pp. 92-98. [doi:10.1016/j.chemgeo.2012.10.002](https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.002)
- Wright K, Catlow CRA, 1996. Calculations on the energetics of water dissolution in wadsleyite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 23, pp. 38-41. [doi:10.1007/BF00202991](https://doi.org/10.1007/BF00202991)
- Wunder B, Wirth R, Koch-Müller M, 2011. The 3.65 Å phase in the system MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O: Synthesis, composition, and structure. *American Mineralogist*, 96, pp. 1207-1214. [doi:10.2138/am.2011.3782](https://doi.org/10.2138/am.2011.3782)
- Wunder B, Jahn S, Koch-Müller M, Speziale S, 2012. The 3.65 angstrom phase, MgSi(OH)(6): Structural insights from DFT-calculations and T-dependent IR spectroscopy. *American Mineralogist*, 97, pp. 1043-1048. [doi:10.2138/am.2012.4022](https://doi.org/10.2138/am.2012.4022)

- Xu Y, Poe BT, Shankland TJ, Rubie DC, 1998. Electrical conductivity of olivine, wadsleyite and ringwoodite under upper-mantle condition. *Science*, 280, pp. 1415–1418. [doi:10.1126/science.280.5368.1415](https://doi.org/10.1126/science.280.5368.1415)
- Yang X, Dubrovinsky L, Manthilake M, 2011. High-pressure and high-temperature Raman spectroscopic study of hydrous wadsleyite ( $\beta$ - $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ). *Physics and Chemistry of Minerals*, 39, pp. 57-64. [doi:10.1007/s00269-011-0459-7](https://doi.org/10.1007/s00269-011-0459-7)
- Ye Y, Smyth JR, Hushur A, Manghnani MH, Lonappan D, Dera P, Frost DJ, 2010. Crystal structure of hydrous wadsleyite with 2.8%  $\text{H}_2\text{O}$  and compressibility to 60 GPa. *American Mineralogist*, 95, pp. 1765-1772. [doi:10.2138/am.2010.3533](https://doi.org/10.2138/am.2010.3533)
- York D, 1966. Least-squares fitting of a straight line. *Canadian Journal of Physics*, 44, pp. 1079-1086. [doi:10.1139/p66-090](https://doi.org/10.1139/p66-090)
- Yoshino T, Katsura T, 2009a. Effect of iron content on electrical conductivity of ringwoodite, with implications for electrical structure in the mantle transition zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174, pp. 3–9. [doi:10.1016/j.pepi.2008.09.015](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2008.09.015)
- Yoshino T, Katsura T, 2009b. Reply to Comments on “Electrical conductivity of wadsleyite as a function of temperature and water content” by Manthilake et al. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 174, pp. 22-23. [doi:10.1016/j.pepi.2009.01.012](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.01.012)
- Yoshino T, Katsura T, 2012. Re-evaluation of electrical conductivity of anhydrous and hydrous wadsleyite. *Earth and Planetary Science Letters*, 337-338, pp. 56-67. [doi:10.1016/j.epsl.2012.05.023](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2012.05.023)
- Yoshino T, Nishihara Y, Karato SI, 2006a. Complete wetting of olivine grain-boundaries by a hydrous melt near the mantle transition zone. *Earth and Planetary Science Letters*, 256, pp. 466-472. [doi:10.1016/j.epsl.2007.02.002](https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.02.002)
- Yoshino T, Matsuzaki T, Yamashita S, Katsura T, 2006b. Hydrous olivine unable to account for conductivity anomaly at the top of the asthenosphere. *Nature*, 443, pp. 973–976. [doi:10.1038/nature05223](https://doi.org/10.1038/nature05223)
- Yoshino T, Manthilake G, Matsuzaki T, Katsura T, 2008a. Dry mantle transition zone inferred from the electrical conductivity of wadsleyite and ringwoodite. *Nature*, 451, pp. 326–329. [doi:10.1038/nature06427](https://doi.org/10.1038/nature06427)
- Yoshino T, Nishi M, Matsuzaki T, Yamakazi D, Katsura T, 2008b. Electrical conductivity of majorite garnet and its implications for electrical structure in the mantle transition zone. *Physics of Earth and Planetary Interiors*, 170, pp. 193-200. [doi:10.1016/j.pepi.2008.04.009](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2008.04.009)
- Young TE, Green HW II, Hofmeister AM, Walker D, 1993. Infrared Spectroscopic Investigation of Hydroxyl in  $\beta$ - $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  and Coexisting Olivine: Implications for Mantle Evolution and Dynamics, *Physics and Chemistry of Minerals*, 19, pp. 409-422. [doi:10.1007/BF00202978](https://doi.org/10.1007/BF00202978)

## *Bibliographie*

Zhao D, 2004. Global tomographic images of mantle plumes and subducting slabs: insights into deep mantle dynamics. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 146, pp. 3–34.  
[doi:10.1016/j.pepi.2003.07.032](https://doi.org/10.1016/j.pepi.2003.07.032)

## ANNEXES

### I. ANNEXE A1 : DONNEES DES BANDES OH ET OD DE Z643\_1 A 450°C POUR CHAQUE RECUIT

**Annexe A1** : Données des bandes OH, OD de l'échantillon Z643\_1 pour chaque étape de l'échange H-D à 450°C obtenues avec l'ajustement par *PeakFit* en gaussien+lorentzien de chaque spectre moyen. Le % indique le degré d'incertitude. En grisé apparaissent les temps de recuit où la somme  $A(OH)_t + \beta * A(OD)_t$  est maximale et sert de référence  $A(OH)_0$ . Pour un souci de place les temps sont du haut vers le bas : 0, 30, 60, 90 et 150 minutes.

## Annexes

Z643_I 450°C	A(OH) <sub>i</sub>	σ(A(OH) <sub>i</sub> )	%	Δ(A(OH) <sub>i</sub> )	A(OH) <sub>0</sub>	Δ(A(OH) <sub>0</sub> )	A(OD) <sub>i</sub>	σ(A(OD) <sub>i</sub> )	%	Δ(A(OD) <sub>i</sub> )	A <sub>Extraction</sub>	Δ(A <sub>Extraction</sub> )	A <sub>Exchange</sub>	Δ(A <sub>Exchange</sub> )
3207	0.2348	0.0011	5	0.0128	0.2348	0.0128	0.0000	0.000000	0	0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.2243	0.0010	5	0.0122	0.2348	0.0128	0.0032	0.017162	20	0.0178	0.989	0.248	0.034	0.192
	0.2311	0.0009	5	0.0125	0.2348	0.0128	0.0100	0.020200	20	0.0222	1.091	0.296	0.097	0.217
	0.1706	0.0011	5	0.0096	0.2348	0.0128	0.0132	0.020552	15	0.0225	0.867	0.286	0.162	0.278
	0.1830	0.0011	5	0.0102	0.2348	0.0128	0.0154	0.025862	15	0.0282	0.943	0.348	0.174	0.319
3325	3.6701	0.0768	10	0.4438	3.6701	0.4438	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	1.8569	0.0564	2	0.0935	3.6701	0.4438	0.1412	0.008036	5	0.0151	0.602	0.082	0.160	0.020
	1.4627	0.0478	2	0.0770	3.6701	0.4438	0.2554	0.014611	5	0.0274	0.573	0.081	0.304	0.039
	1.1116	0.0339	2	0.0561	3.6701	0.4438	0.3416	0.018826	5	0.0359	0.536	0.078	0.434	0.054
	1.0737	0.0341	2	0.0556	3.6701	0.4438	0.4133	0.026474	5	0.0471	0.574	0.086	0.490	0.065
3349	0.8346	0.0299	5	0.0716	1.3762	0.2060	0.0000	0.000000		0.0000	0.606	0.000	0.000	0.000
	0.9326	0.0299	5	0.0766	1.3762	0.2060	0.0618	0.021395	10	0.0276	0.790	0.159	0.142	0.065
	0.9234	0.0314	5	0.0775	1.3762	0.2060	0.1811	0.041248	5	0.0503	1.000	0.212	0.329	0.098
	0.6952	0.0254	5	0.0601	1.3762	0.2060	0.2794	0.046254	5	0.0602	1.013	0.218	0.501	0.120
	0.5800	0.0571	5	0.0861	1.3762	0.2060	0.2987	0.059717	5	0.0747	0.964	0.248	0.563	0.159
3369	2.0206	0.0318	2	0.0722	2.1390	0.1212	0.0000	0.000000		0.0000	0.945	0.000	0.000	0.000
	1.8252	0.0186	2	0.0551	2.1390	0.1212	0.1255	0.019253	5	0.0255	1.000	0.080	0.110	0.023
	1.4927	0.0203	2	0.0501	2.1390	0.1212	0.2674	0.034224	5	0.0476	1.010	0.100	0.244	0.047
	1.2439	0.0508	2	0.0757	2.1390	0.1212	0.3674	0.035235	5	0.0536	1.011	0.117	0.347	0.058
	1.1925	0.0723	2	0.0961	2.1390	0.1212	0.4455	0.044530	5	0.0668	1.078	0.141	0.402	0.070
33XX*	6.5253	0.0398	2	0.1704	6.5253	0.1704	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	4.6147	0.1514	2	0.2437	6.5253	0.1704	0.3285	0.103990	5	0.1204	0.833	0.087	0.151	0.057
	3.8788	0.2802	2	0.3577	6.5253	0.1704	0.7039	0.120880	5	0.1561	0.864	0.118	0.312	0.076
	3.0507	0.1537	2	0.2147	6.5253	0.1704	0.9884	0.109880	2	0.1296	0.846	0.089	0.448	0.069
	2.8461	0.1362	2	0.1931	6.5253	0.1704	1.1575	0.134480	2	0.1576	0.880	0.097	0.504	0.079
3457	0.0450	0.0016	10	0.0061	0.0450	0.0061	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.0436	0.0017	10	0.0061	0.0450	0.0061	0.0004	0.001893	20	0.0020	0.992	0.280	0.024	0.111
	0.0238	0.0017	15	0.0053	0.0450	0.0061	0.0076	0.001766	20	0.0033	0.949	0.328	0.442	0.212
	0.0231	0.0014	15	0.0049	0.0450	0.0061	0.0053	0.001630	20	0.0027	0.804	0.280	0.363	0.199
	0.0193	0.0014	15	0.0043	0.0450	0.0061	0.0039	0.001560	20	0.0023	0.647	0.243	0.337	0.213
3470	0.0375	0.0014	5	0.0033	0.0660	0.0133	0.0000	0.000000		0.0000	0.568	0.000	0.000	0.000
	0.0416	0.0014	5	0.0035	0.0660	0.0133	0.0098	0.001919	20	0.0039	1.000	0.284	0.370	0.154
	0.0289	0.0015	10	0.0044	0.0660	0.0133	0.0075	0.002076	20	0.0036	0.721	0.249	0.392	0.197
	0.0179	0.0015	10	0.0033	0.0660	0.0133	0.0111	0.001259	15	0.0029	0.692	0.214	0.609	0.178
	0.0101	0.0016	15	0.0031	0.0660	0.0133	0.0180	0.002053	15	0.0048	0.837	0.286	0.704	0.210
34XX*	0.0826	0.0017	10	0.0099	0.1107	0.0211	0.0000	0.000000		0.0000	0.746	0.000	0.000	0.000
	0.0852	0.0013	10	0.0098	0.1107	0.0211	0.0102	0.002947	15	0.0045	1.000	0.269	0.231	0.106
	0.0527	0.0012	10	0.0065	0.1107	0.0211	0.0150	0.003420	15	0.0057	0.816	0.244	0.416	0.167
	0.0409	0.0013	10	0.0054	0.1107	0.0211	0.0164	0.002316	15	0.0048	0.740	0.212	0.500	0.158
	0.0295	0.0013	15	0.0057	0.1107	0.0211	0.0136	0.001788	15	0.0038	0.573	0.177	0.535	0.167

Z643_I 450°C	A(OH) <sub>i</sub>	σ(A(OH) <sub>i</sub> )	%	Δ(A(OH) <sub>i</sub> )	A(OH) <sub>0</sub>	Δ(A(OH) <sub>0</sub> )	A(OD) <sub>i</sub>	σ(A(OD) <sub>i</sub> )	%	Δ(A(OD) <sub>i</sub> )	A <sub>Extraction</sub>	Δ(A <sub>Extraction</sub> )	A <sub>Exchange</sub>	Δ(A <sub>Exchange</sub> )
3523	0.1016	0.0016	5	0.0067	0.1530	0.0210	0.0000	0.000000		0.0000	0.664	0.000	0.000	0.000
	0.1090	0.0017	5	0.0072	0.1530	0.0210	0.0098	0.000303	20	0.0023	0.872	0.147	0.184	0.045
	0.0985	0.0019	10	0.0117	0.1530	0.0210	0.0218	0.000237	15	0.0035	1.000	0.194	0.356	0.070
	0.0863	0.0017	10	0.0104	0.1530	0.0210	0.0325	0.000217	10	0.0035	1.096	0.199	0.485	0.071
	0.0807	0.0018	10	0.0099	0.1530	0.0210	0.0324	0.000217	10	0.0035	1.056	0.193	0.501	0.073
3568	0.0494	0.0020	10	0.0070	0.0514	0.0088	0.0000	0.000000		0.0000	0.962	0.000	0.000	0.000
	0.0468	0.0018	10	0.0064	0.0514	0.0088	0.0019	0.000553	20	0.0009	1.000	0.241	0.090	0.047
	0.0381	0.0024	10	0.0062	0.0514	0.0088	0.0036	0.000546	20	0.0013	0.916	0.240	0.191	0.074
	0.0308	0.0015	10	0.0046	0.0514	0.0088	0.0066	0.000520	15	0.0015	0.922	0.228	0.350	0.093
	0.0257	0.0022	15	0.0060	0.0514	0.0088	0.0065	0.000552	15	0.0015	0.813	0.238	0.386	0.115
3578	0.0545	0.0018	10	0.0073	0.0633	0.0239	0.0000	0.000000		0.0000	0.860	0.000	0.000	0.000
	0.0614	0.0018	10	0.0079	0.0633	0.0239	0.0008	0.006202	20	0.0064	1.000	0.532	0.030	0.251
	0.0568	0.0017	10	0.0074	0.0633	0.0239	0.0019	0.008219	20	0.0086	0.973	0.587	0.079	0.350
	0.0449	0.0016	10	0.0061	0.0633	0.0239	0.0022	0.008920	20	0.0094	0.797	0.555	0.111	0.465
	0.0409	0.0017	10	0.0058	0.0633	0.0239	0.0028	0.008206	20	0.0088	0.755	0.522	0.145	0.460
35XX*	0.1039	0.0018	10	0.0122	0.1148	0.0302	0.0000	0.000000		0.0000	0.906	0.000	0.000	0.000
	0.1082	0.0015	10	0.0124	0.1148	0.0302	0.0026	0.006603	20	0.0071	1.000	0.373	0.057	0.156
	0.0949	0.0016	15	0.0159	0.1148	0.0302	0.0055	0.007636	20	0.0087	0.948	0.413	0.127	0.203
	0.0757	0.0015	15	0.0128	0.1148	0.0302	0.0089	0.007071	20	0.0088	0.853	0.379	0.226	0.231
	0.0665	0.0014	15	0.0114	0.1148	0.0302	0.0092	0.007576	15	0.0090	0.781	0.360	0.258	0.256
3615	0.1138	0.0133	5	0.0190	0.1375	0.0257	0.0000	0.000000		0.0000	0.828	0.000	0.000	0.000
	0.1224	0.0135	5	0.0196	0.1375	0.0257	0.0061	0.001204	20	0.0024	1.000	0.265	0.110	0.048
	0.0822	0.0139	10	0.0221	0.1375	0.0257	0.0150	0.001341	15	0.0036	0.870	0.280	0.313	0.101
	0.0534	0.0146	10	0.0199	0.1375	0.0257	0.0203	0.001552	15	0.0046	0.758	0.271	0.488	0.158
	0.0479	0.0127	10	0.0175	0.1375	0.0257	0.0240	0.001535	15	0.0051	0.784	0.267	0.556	0.165
3639	0.0593	0.0108	10	0.0168	0.1440	0.0373	0.0000	0.000000		0.0000	0.412	0.000	0.000	0.000
	0.1361	0.0094	10	0.0230	0.1440	0.0373	0.0032	0.005039	20	0.0057	1.000	0.366	0.055	0.099
	0.0632	0.0089	10	0.0152	0.1440	0.0373	0.0073	0.005166	20	0.0066	0.566	0.265	0.225	0.210
	0.1003	0.0097	10	0.0197	0.1440	0.0373	0.0102	0.005231	15	0.0068	0.872	0.340	0.201	0.140
	0.0502	0.0085	10	0.0136	0.1440	0.0373	0.0123	0.005267	15	0.0071	0.562	0.262	0.380	0.235
3667	0.2010	0.0143	5	0.0243	0.2010	0.0243	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.1700	0.0144	10	0.0314	0.2010	0.0243	0.0096	0.004733	20	0.0067	0.966	0.267	0.124	0.089
	0.0837	0.0135	15	0.0260	0.2010	0.0243	0.0305	0.005374	15	0.0100	0.796	0.272	0.477	0.187
	0.1222	0.0127	10	0.0249	0.2010	0.0243	0.0446	0.006443	10	0.0109	1.163	0.298	0.477	0.142
	0.0310	0.0127	20	0.0189	0.2010	0.0243	0.0522	0.006700	10	0.0119	0.804	0.264	0.808	0.237
36XX*	0.3741	0.0308	5	0.0495	0.4756	0.0797	0.0000	0.000000		0.0000	0.787	0.000	0.000	0.000
	0.4285	0.0241	5	0.0455	0.4756	0.0797	0.0188	0.010736	15	0.0136	1.000	0.237	0.099	0.073
	0.2291	0.0249	10	0.0478	0.4756	0.0797	0.0528	0.011049	10	0.0163	0.759	0.227	0.366	0.130
	0.2758	0.0273	5	0.0411	0.4756	0.0797	0.0750	0.013209	10	0.0207	0.974	0.256	0.405	0.126
	0.1291	0.0254	10	0.0383	0.4756	0.0797	0.0885	0.012288	10	0.0211	0.737	0.230	0.632	0.183

Z643_1 450°C	$A(OH)_t$	$\sigma(A(OH)_t)$	%	$\Delta(A(OH)_t)$	$A(OH)_0$	$\Delta(A(OH)_0)$	$A(OD)_t$	$\sigma(A(OD)_t)$	%	$\Delta(A(OD)_t)$	$A_{Extraction}$	$\Delta(A_{Extraction})$	$A_{Exchange}$	$\Delta(A_{Exchange})$
3729	0.0621	0.0051	5	0.0082	0.0659	0.0112	0.0000	0.000000		0.0000	0.941	0.000	0.000	0.000
	0.0524	0.0051	5	0.0077	0.0659	0.0112	0.0054	0.000274	20	0.0014	1.000	0.240	0.206	0.060
	0.0369	0.0048	10	0.0085	0.0659	0.0112	0.0087	0.000253	20	0.0020	0.890	0.255	0.370	0.108
	0.0344	0.0044	10	0.0079	0.0659	0.0112	0.0114	0.000296	15	0.0020	0.955	0.257	0.453	0.109
	0.0289	0.0059	10	0.0088	0.0659	0.0112	0.0136	0.000266	15	0.0023	0.952	0.276	0.540	0.135

## II. ANNEXE A2 : DONNEES DES BANDES OH ET OD DE Z643\_3 A 350°C POUR CHAQUE RECUIT

**Tableau A2** : Données des bandes OH, OD de l'échantillon Z643\_3 pour chaque étape de l'échange H-D à 350°C obtenues avec l'ajustement par *PeakFit* de chaque spectre moyen. Le % indique le degré d'incertitude. Toujours en grisé apparaissent les temps de recuit où la somme  $A(OH)_t + b \cdot A(OD)_t$  est maximale et sert de référence  $A(OH)_0$ . Pour un souci de place les temps sont du haut vers le bas : 0, 23, 64, 164, 320 heures.

Z643_3 350°C	$A(OH)_t$	$\sigma(A(OH)_t)$	%	$\Delta(A(OH)_t)$	$A(OH)_o$	$\Delta(A(OH)_o)$	$A(OD)_t$	$\sigma(A(OD)_t)$	%	$\Delta(A(OD)_t)$	$A_{Extraction}$	$\Delta(A_{Extraction})$	$A_{Exchange}$	$\Delta(A_{Exchange})$
3208	0.2524	0.0016	5	0.0142	0.2870	0.0460	0.0000	0.000000		0.0000	0.879	0.000	0.000	0.000
	0.2715	0.0014	5	0.0150	0.2870	0.0460	0.0062	0.011117	20	0.0124	1.000	0.227	0.054	0.108
	0.2584	0.0014	5	0.0143	0.2870	0.0460	0.0087	0.011319	20	0.0131	0.976	0.227	0.078	0.117
	0.2124	0.0012	5	0.0119	0.2870	0.0460	0.0332	0.025898	20	0.0325	1.029	0.365	0.282	0.280
	0.2069	0.0013	5	0.0117	0.2870	0.0460	0.0221	0.029567	20	0.0340	0.913	0.368	0.212	0.327
3325	4.4872	0.1047	10	0.5534	4.4872	0.5534	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	2.7831	0.0891	2	0.1447	4.4872	0.5534	0.1224	0.008286	10	0.0205	0.688	0.096	0.099	0.018
	2.2086	0.0435	2	0.0877	4.4872	0.5534	0.2681	0.023134	5	0.0365	0.642	0.089	0.234	0.035
	1.4642	0.0556	2	0.0849	4.4872	0.5534	0.4699	0.023669	5	0.0472	0.588	0.087	0.447	0.054
	1.4825	0.0049	2	0.0345	4.4872	0.5534	0.5021	0.010125	5	0.0352	0.610	0.082	0.460	0.041
3349	1.0188	0.1771	2	0.1974	1.0188	0.1974	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.5895	0.0862	5	0.1157	1.0188	0.1974	0.0293	0.012546	10	0.0155	0.651	0.197	0.111	0.063
	0.4686	0.0824	5	0.1058	1.0188	0.1974	0.0955	0.016529	10	0.0261	0.694	0.216	0.339	0.111
	0.4219	0.0891	5	0.1102	1.0188	0.1974	0.1150	0.015010	5	0.0208	0.696	0.210	0.407	0.105
	0.3381	0.0794	5	0.0963	1.0188	0.1974	0.1429	0.012755	5	0.0199	0.683	0.197	0.516	0.112
3369	3.5968	0.2193	2	0.2913	3.6740	0.2822	0.0000	0.000000		0.0000	0.979	0.000	0.000	0.000
	3.4415	0.1580	2	0.2268	3.6740	0.2822	0.0930	0.012226	10	0.0215	1.000	0.109	0.064	0.016
	3.0711	0.0962	2	0.1577	3.6740	0.2822	0.3006	0.014188	5	0.0292	1.040	0.103	0.197	0.024
	2.3314	0.0864	2	0.1330	3.6740	0.2822	0.4861	0.018007	5	0.0423	0.965	0.102	0.344	0.039
	2.2523	0.0676	2	0.1126	3.6740	0.2822	0.6013	0.022824	5	0.0529	1.022	0.107	0.402	0.045
3458	0.0402	0.0073	10	0.0113	0.0402	0.0113	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.0311	0.0054	10	0.0085	0.0402	0.0113	0.0002	0.001065	20	0.0011	0.786	0.357	0.016	0.088
	0.0220	0.0046	15	0.0079	0.0402	0.0113	0.0011	0.001506	20	0.0017	0.616	0.351	0.112	0.180
	0.0175	0.0034	15	0.0060	0.0402	0.0113	0.0057	0.003155	20	0.0043	0.790	0.474	0.451	0.366
	0.0105	0.0028	20	0.0049	0.0402	0.0113	0.0114	0.003868	15	0.0056	0.970	0.544	0.734	0.410
3471	0.1870	0.0063	5	0.0156	0.1870	0.0156	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.1412	0.0059	5	0.0130	0.1870	0.0156	0.0140	0.004966	20	0.0078	0.942	0.191	0.199	0.113
	0.1083	0.0058	5	0.0112	0.1870	0.0156	0.0136	0.004406	15	0.0064	0.761	0.160	0.240	0.118
	0.0746	0.0068	10	0.0142	0.1870	0.0156	0.0205	0.005549	15	0.0086	0.673	0.200	0.409	0.185
	0.0596	0.0063	10	0.0123	0.1870	0.0156	0.0212	0.005794	15	0.0090	0.602	0.193	0.473	0.215
3523	0.1352	0.0029	5	0.0097	0.1498	0.0187	0.0000	0.000000		0.0000	0.903	0.000	0.000	0.000
	0.1208	0.0029	5	0.0089	0.1498	0.0187	0.0116	0.002089	15	0.0038	1.000	0.176	0.194	0.067
	0.1054	0.0026	5	0.0078	0.1498	0.0187	0.0150	0.002215	15	0.0045	0.954	0.175	0.263	0.083
	0.0853	0.0026	10	0.0111	0.1498	0.0187	0.0242	0.002642	15	0.0063	0.973	0.218	0.417	0.121
	0.0752	0.0022	10	0.0097	0.1498	0.0187	0.0280	0.002297	10	0.0051	0.969	0.195	0.484	0.104
3567	0.0947	0.0078	10	0.0173	0.0947	0.0173	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.0658	0.0057	10	0.0123	0.0947	0.0173	0.0014	0.000659	20	0.0009	0.732	0.204	0.051	0.035
	0.0553	0.0043	10	0.0099	0.0947	0.0173	0.0047	0.000774	20	0.0017	0.708	0.198	0.176	0.071
	0.0447	0.0033	10	0.0077	0.0947	0.0173	0.0049	0.003659	20	0.0046	0.601	0.232	0.216	0.209
	0.0305	0.0036	15	0.0082	0.0947	0.0173	0.0059	0.003973	20	0.0052	0.478	0.239	0.327	0.296

Annexes

Z643_3 350°C	$A(OH)_t$	$\sigma(A(OH)_t)$	%	$\Delta(A(OH)_t)$	$A(OH)_0$	$\Delta(A(OH)_0)$	$A(OD)_t$	$\sigma(A(OD)_t)$	%	$\Delta(A(OD)_t)$	$A_{Extraction}$	$\Delta(A_{Extraction})$	$A_{Exchange}$	$\Delta(A_{Exchange})$
3578	0.0855	0.0092	15	0.0220	0.0855	0.0220	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.0485	0.0080	15	0.0153	0.0855	0.0220	0.0002	0.001382	20	0.0014	0.572	0.265	0.008	0.073
	0.0362	0.0083	20	0.0155	0.0855	0.0220	0.0003	0.002094	20	0.0021	0.431	0.269	0.018	0.146
	0.0291	0.0072	20	0.0130	0.0855	0.0220	0.0032	0.002998	20	0.0036	0.434	0.282	0.216	0.261
	0.0210	0.0081	20	0.0123	0.0855	0.0220	0.0017	0.003137	20	0.0035	0.295	0.257	0.169	0.357
3612	0.1606	0.0141	5	0.0221	0.1825	0.0258	0.0000	0.000000		0.0000	0.880	0.000	0.000	0.000
	0.1780	0.0122	5	0.0211	0.1825	0.0258	0.0018	0.001509	20	0.0019	1.000	0.200	0.025	0.026
	0.1346	0.0129	5	0.0196	0.1825	0.0258	0.0128	0.003846	20	0.0064	0.913	0.234	0.193	0.101
	0.0961	0.0134	10	0.0230	0.1825	0.0258	0.0108	0.004807	20	0.0070	0.675	0.242	0.220	0.151
	0.1072	0.0099	5	0.0152	0.1825	0.0258	0.0170	0.008391	15	0.0109	0.820	0.261	0.285	0.190
3639	0.2062	0.0287	10	0.0493	0.2062	0.0493	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.1741	0.0353	10	0.0527	0.2062	0.0493	0.0012	0.002514	20	0.0028	0.859	0.355	0.017	0.039
	0.1179	0.0372	10	0.0490	0.2062	0.0493	0.0099	0.002032	20	0.0040	0.692	0.331	0.174	0.095
	0.0850	0.0270	10	0.0355	0.2062	0.0493	0.0113	0.001595	20	0.0039	0.549	0.256	0.250	0.120
	0.0797	0.0268	10	0.0348	0.2062	0.0493	0.0131	0.001067	20	0.0037	0.545	0.251	0.292	0.127
3667	0.1654	0.0045	5	0.0128	0.2492	0.0444	0.0000	0.000000		0.0000	0.664	0.000	0.000	0.000
	0.2282	0.0261	5	0.0376	0.2492	0.0444	0.0084	0.001021	20	0.0027	1.000	0.252	0.085	0.031
	0.1568	0.0222	5	0.0301	0.2492	0.0444	0.0286	0.002518	15	0.0068	0.916	0.251	0.314	0.092
	0.0937	0.0209	10	0.0303	0.2492	0.0444	0.0381	0.001639	10	0.0054	0.758	0.225	0.506	0.121
	0.1309	0.0243	5	0.0309	0.2492	0.0444	0.0522	0.001210	10	0.0064	1.049	0.269	0.501	0.099
3729	0.0918	0.0006	5	0.0052	0.0918	0.0052	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	0.0709	0.0009	10	0.0080	0.0918	0.0052	0.0025	0.001592	20	0.0021	0.840	0.152	0.081	0.069
	0.0830	0.0007	10	0.0090	0.0918	0.0052	0.0071	0.001492	20	0.0029	1.097	0.188	0.177	0.076
	0.0664	0.0014	10	0.0080	0.0918	0.0052	0.0105	0.001950	15	0.0035	1.009	0.194	0.284	0.103
	0.0583	0.0011	10	0.0069	0.0918	0.0052	0.0165	0.002405	10	0.0041	1.084	0.198	0.416	0.115

### III. ANNEXE A3 : DONNEES DES BANDES OH ET OD DE Z643\_4 A 300°C POUR CHAQUE RECUIT

Z643_4 300°C	$A(OH)_t$	$\sigma(A(OH)_t)$	%	$\Delta(A(OH)_t)$	$A(OH)_0$	$\Delta(A(OH)_0)$	$A(OD)_t$	$\sigma(A(OD)_t)$	%	$\Delta(A(OD)_t)$	$A_{Extraction}$	$\Delta(A_{Extraction})$	$A_{Exchange}$	$\Delta(A_{Exchange})$
3322	2.1343	0.3271	10	0.5406	1.5167	0.5406	0.0000	0.000000		0.0000	1.407	0.000	0.000	0.000
	0.8992	0.1966	5	0.2416	1.5167	0.5406	0.0255	0.001844	15	0.0057	0.635	0.282	0.066	0.023
	0.7020	0.1718	5	0.2069	1.5167	0.5406	0.0633	0.002065	15	0.0116	0.567	0.255	0.185	0.058
	0.6915	0.1922	5	0.2267	1.5167	0.5406	0.1817	0.005610	15	0.0329	0.755	0.339	0.398	0.115
	0.5815	0.2431	5	0.2721	1.5167	0.5406	0.1434	0.006144	15	0.0277	0.620	0.316	0.383	0.141
3349	0.5363	0.0921	5	0.1189	0.5427	0.0904	0.0000	0.000000		0.0000	0.988	0.000	0.000	0.000
	0.4389	0.0173	5	0.0393	0.5427	0.0904	0.0396	0.015384	20	0.0233	0.991	0.245	0.185	0.111
	0.3683	0.0146	5	0.0331	0.5427	0.0904	0.0697	0.008605	20	0.0226	1.000	0.235	0.323	0.111
	0.3247	0.0454	5	0.0616	0.5427	0.0904	0.0449	0.015977	20	0.0250	0.805	0.266	0.258	0.152
	0.3317	0.0083	5	0.0249	0.5427	0.0904	0.0452	0.016392	20	0.0254	0.820	0.213	0.255	0.147
3369	0.6659	0.0856	5	0.1189	1.0437	0.1255	0.0000	0.000000		0.0000	0.638	0.000	0.000	0.000
	0.9014	0.0552	2	0.0732	1.0437	0.1255	0.0570	0.009245	20	0.0206	1.000	0.170	0.137	0.052
	0.7117	0.0426	5	0.0782	1.0437	0.1255	0.1084	0.010798	15	0.0271	0.942	0.181	0.277	0.076
	0.7182	0.0460	5	0.0819	1.0437	0.1255	0.1459	0.011106	15	0.0330	1.038	0.203	0.338	0.087
	0.6577	0.0102	5	0.0431	1.0437	0.1255	0.2187	0.010358	15	0.0432	1.154	0.203	0.456	0.100
33XX	3.3365	0.3648	2	0.4315	3.3365	0.4315	0.0000	0.000000		0.0000	1.000	0.000	0.000	0.000
	2.2394	0.1376	2	0.1824	3.3365	0.4315	0.1221	0.140010	15	0.1583	0.763	0.200	0.120	0.157
	1.7820	0.0939	2	0.1296	3.3365	0.4315	0.2415	0.055267	15	0.0915	0.715	0.142	0.254	0.099
	1.7344	0.0991	2	0.1338	3.3365	0.4315	0.3725	0.056105	10	0.0934	0.799	0.152	0.351	0.094
	1.5709	0.0194	2	0.0508	3.3365	0.4315	0.4073	0.051345	10	0.0921	0.776	0.132	0.395	0.094

**Tableau A3** : Données des bandes OH, OD de l'échantillon Z643\_4 pour chaque étape de l'échange H-D à 300°C obtenues avec l'ajustement par *PeakFit* de chaque spectre moyen. Le % indique le degré d'incertitude et 33XX la somme des bandes 3322+3349+3369 cm<sup>-1</sup>. Toujours en grisé apparaissent les temps de recuit où la somme  $A(OH)_t + b \cdot A(OD)_t$  est maximale et sert de référence  $A(OH)_0$ . Cas particulier pour 3322 cm<sup>-1</sup> où le  $A_0$  de référence est pris sur une mesure antérieure au premier recuit présentant des bandes OD mesurables (à t=h 56h). Pour un souci de place les temps sont du haut vers le bas : 107, 219, 386, 578 et 740 heures.

**IV. ANNEXE A4 : NOMBRES D'ONDE DES BANDES WADSLEYITE EN  
FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR CF32\_2**

50°C	$\Delta(\nu)$	0°C	$\Delta(\nu)$	-50°C	$\Delta(\nu)$	-100°C	$\Delta(\nu)$	-150°C	$\Delta(\nu)$	-194°C	$\Delta(\nu)$
3709,6	1,87	3712,9	2,03	3717,2	2,27	3724,7	2,26	3729,6	1,70	3730,3	1,44
3687,7	2,45	3687,6	1,37	3690,1	2,10	3696,1	3,40	3701,5	2,19	3699,9	2,08
3652,4	1,57	3654,3	1,98	3658,1	1,83	3659,2	1,89	3660,5	1,50	3661,2	1,29
3614,6	1,20	3617,2	1,27	3619,5	1,16	3621,8	1,19	3623,3	1,13	3624,1	1,09
3594,7	1,61	3594,2	2,51	3583,9	2,47	3587,1	10,6	3587,1	5,06	3583,5	2,02
3579,4	1,17	3579,5	1,27	3579,2	1,19	3579,1	1,40	3579,0	1,14	3578,7	1,10
-	-	-	-	-	-	-	-	3532,5	3,02	3534,0	2,11
3471,9	1,23	3473,8	1,34	3475,2	1,36	3476,5	1,40	3477,9	1,31	3477,8	1,29
3389,5	22,2	3396,3	22,0	3407,0	16,2	3406,1	7,35	3408,6	6,16	3412,4	3,67
3358,9	1,33	3357,8	1,54	3356,1	1,38	3352,1	1,73	3353,5	1,62	3351,2	2,54
3323,6	1,31	3320,9	1,78	3318,7	1,19	3317,9	1,11	3317,8	1,15	3318,6	1,08
3318,9	1,10	3317,1	1,15	3317,1	1,09	3299,6	1,26	3300,1	1,21	3300,6	1,13
3265,9	1,84	3264,6	2,32	3261,8	2,28	3256,7	2,23	3255,6	2,16	3254,5	2,27
3206,1	1,20	3206,8	1,45	3206,8	1,50	3206,9	1,61	3207,2	1,81	3207,6	1,58
3180,1	1,18	3181,3	1,30	3182,9	1,31	3184,1	1,33	3184,5	1,33	3185,3	1,24

**V. ANNEXE 5 : NOMBRES D'ONDE DES BANDES RINGWOODITE EN  
FONCTION DE LA TEMPERATURE POUR CF32\_2**

50°C	$\Delta(\nu)$	0°C	$\Delta(\nu)$	-50°C	$\Delta(\nu)$	-100°C	$\Delta(\nu)$	-150°C	$\Delta(\nu)$	-194°C	$\Delta(\nu)$
3678,4	1,44	3689,0	1,99	3685,8	1,94	3680,1	1,94	3681,4	1,97	3682,7	1,76
3559,6	1,85	3558,7	3,76	3528,8	6,72	3412,4	19,8	3370,3	15,9	3351,5	22,8
-	-	3389,9	7,04	3409,3	5,26	3399,6	5,31	3402,4	4,89	3408,1	4,85
3325,1	4,99	3327,2	4,75	3329,6	8,06	3320,7	4,39	3322,7	5,06	3323,3	4,77
-	-	-	-	3250,8	3,31	3255,7	5,00	3253,8	4,91	3248,7	4,87
3101,9	1,11	3095,0	1,17	3092,9	1,26	3090,8	1,18	3088,3	1,16	3088,6	1,11
3080,8	1,39	3066,1	1,64	3054,7	3,05	3039,8	4,22	3028,6	4,85	3022,5	4,61
2738,8	3,32	2737,1	4,32	2736,4	7,02	2737,1	8,78	2740,4	4,33	2740,8	4,40
2658,8	2,04	2662,6	1,92	2660,9	2,15	2660,8	2,06	2664,0	1,77	2661,9	1,63
2555,8	1,26	2554,4	1,32	2554,1	1,34	2553,6	1,30	2552,8	1,27	2552,9	1,16
2480,6	6,69	2488,2	9,11	2487,6	11,8	2490,8	16,2	2497,8	9,26	2502,1	6,85
2313,3	9,04	2378,4	15,4	2313,4	14,8	2335,7	23,0	2391,3	26,3	2389,0	17,5



