



ED 398 Géosciences, Ressources Naturelles et Environnement

Proposition de sujet de thèse pour la rentrée universitaire 2019-2020

1. Modalités d'encadrement

Unité(s) de recherche au sein de laquelle le doctorat est réalisé : **[IMPMC, UMR7590, Sorbonne Université, 4 Place Jussieu, 75005 Paris]**

Directeur de l'unité : **[FIQUET Guillaume, DR]**

Directeur(s)* de thèse (HDR ou équivalent) : **[SANLOUP Chrystèle, PR]**

Co-encadrant (non HDR) : **[HORLAIT Denis, CR, Centre d'études nucléaires de Bordeaux-Gradignan (CENBG)]**

Responsabilités spécifiques de chaque encadrant : [champ libre]

C. Sanloup (Sorbonne Université): formation et encadrement pour les synthèses en presse piston-cylindre et l'optimisation des compositions, participation aux séances de microscopie/microsonde, encadrement de la rédaction des résultats en vue de publication.

D. Horlait (CENBG) et E. Gilibert (CR, CENBG): formation et encadrement pour la réalisation des analyses élémentaires et isotopiques en Xe et Kr.

*** Si un seul directeur de thèse est déclaré, il endosse 100% de la responsabilité de la thèse au regard de l'ED. Si 2 directeurs sont déclarés, ils partagent cette responsabilité à 50%. Le taux de responsabilité maximal est fixé à 300%. Les co-encadrants n'entrent pas dans le décompte, quel que soit leur rôle effectif**

2. Titre *Title* : Chimie du Xénon et du Krypton sous pression: contextes planétaires et nucléaires *Chemistry of Xenon and Krypton under pressure: planetary and nuclear contexts*

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

4. Description du projet de thèse [champ libre 1 page max].

La réactivité du xénon (et du krypton) a été démontrée dans les conditions de la croûte profonde et du manteau, pouvant expliquer l'extrême appauvrissement de l'atmosphère de Mars et de la Terre en Xe en concentration élémentaire mais aussi en isotopes légers. Ce projet vise à quantifier le fractionnement isotopique du Xe et du Kr associé à leur réactivité dans des silicates à hautes pressions (P) et températures (T), conditions reproduisant celles de la lithosphère mais aussi celles générées localement dans le combustible des centrales nucléaires lors de l'accumulation des gaz de fission. Cela permettra de réévaluer le traçage des processus planétaires et nucléaires avec les isotopes des gaz rares lourds. Il s'agit aussi de s'inspirer de la réactivité du Xe et du Kr dans les silicates naturels pour tenter de synthétiser des matériaux pouvant piéger ces gaz dans les combustibles nucléaires, limitant ainsi la formation de bulles qui restreignent fortement le rendement d'exploitation des combustibles.

L'incorporation de Xe en tant qu'élément mineur se fait par substitution au silicium dans le quartz (SiO_2 , minéral de la croûte) et l'olivine ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, minéral du manteau supérieur), jusqu'à de l'ordre de 0,4% atomique, teneur nettement supérieure à celle nécessaire pour contenir l'ensemble du Xe manquant dans l'olivine du manteau (0,012 ppb). L'oxydation du Xe, et donc la formation de liaisons covalentes avec les oxygènes environnants, a été confirmée par calculs *ab initio* dans les minéraux et observée dans des magmas comprimés. La possibilité de l'incorporation chimique stable de Xe en tant que composant mineur dans les minéraux de la lithosphère dans les conditions P-T naturelles est un argument fort en faveur de l'hypothèse du piégeage du Xe manquant de l'atmosphère dans les roches profondes. Il reste néanmoins à lever le verrou scientifique le plus important, à savoir établir les conséquences de la réactivité entre oxydes et Xe (et Kr) sur leur fractionnement isotopique pour pouvoir réévaluer les âges des processus planétaires ainsi tracés. C'est là l'enjeu principal sur le volet géochimique du projet. L'inertie des gaz rares est le postulat de base sur lequel repose à la fois toute la géochimie des gaz rares et des très nombreux processus qu'elle trace, depuis la formation de l'atmosphère jusqu'aux fuites des réacteurs et aux tests nucléaires souterrains et les travaux sur la résistance des matériaux nucléaires irradiés. L'objectif secondaire dans le cadre géochimique est d'évaluer en quoi la réactivité du Xe affecte aussi les mesures isotopiques effectuées dans des contextes nucléaires très similaires au contexte géologique lithosphérique en terme de composition (oxydes) et conditions P-T locales. Nous regarderons à la faisabilité d'introduire une phase silicatée, peu miscible avec UO_2 , et qui, si micro-dispersée serait capable de piéger chimiquement sous forme d'oxyde Xe voire Kr, limitant ainsi le gonflement des pastilles et la formation de bulles de gaz rares, phénomènes délétères pour l'exploitation du combustible UO_2 . En fonction des résultats, le/la doctorant(e) déposera un ou plusieurs proposals pour réaliser l'analyse d'échantillons en synchrotron, notamment pour étudier l'environnement cristallin du Xe et/ou Kr chimiquement piégé (diffraction X et spectroscopie d'absorption pour déterminer la structure cristallographique et la valence du Xe et/ou Kr). Les échantillons seront synthétisés en presse piston-cylindre (IMPMC, Sorbonne Université) dans la gamme 0.5-4 GPa/500-1500°C. Les échantillons seront systématiquement analysés par MEB, et pour les plus prometteurs par microsonde électronique, MET, spectroscopie Raman et infra-rouge. En parallèle des fragments de ces échantillons seront analysés au CENBG pour y mesurer les quantités de Xe et/ou Kr présentes et surtout pour mesurer précisément les rapports isotopiques.

La réalisation de ce projet devra aboutir aux résultats suivants:

- quantification du fractionnement isotopique lié à l'oxydation possible du Xe dans les contextes planétaires profonds et nucléaires.
- évaluation du fractionnement isotopique éventuel du Kr dans ces mêmes contextes, seule l'oxydation du Kr dans les magmas sous pression ayant été pour le moment démontrée.
- ré-évaluation des âges des processus planétaires et notamment de la formation des atmosphères terrestre et martienne en tenant compte de ces résultats
- optimisation de matériaux silicatés pouvant piéger le Xe (voire le Kr) de fission dans leur structure cristalline en limitant fortement la formation de bulles endommageant gravement les propriétés mécaniques et thermiques des combustibles nucléaires.

4. PhD thesis research proposal.

Xenon (and krypton) reactivity has been reported at the conditions of the deep crust and mantle, thus potentially explaining the extreme depletion of the atmospheres of Earth and Mars in xenon, as well as its extreme depletion in light isotopes. This project aims at quantifying the isotopic fractionation of Xe and Kr associated to their reactivity with silicates at high pressures (P) and temperatures (T), conditions prevailing in the lithosphere but also in nuclear reactors following the release and accumulation of fission gases. This will allow us to reevaluate the potential of heavy noble gases as tracers of planetary and nuclear processes. The second aim of the project is to synthesise materials that could trap Xe and Kr in the crystalline network, thus limiting the formation of bubbles that otherwise strongly reduce the operating performance of nuclear fuels.

Xe incorporation as a minor element in silicates occurs through substitution to silicium as shown for quartz (SiO_2 , continental crust mineral) and olivine ($(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, upper mantle mineral), with up to 0.4 at% Xe which is much higher than necessary to trap all missing Xe from the atmosphere in the mantle (0.012 ppb).

Oxydation of Xe, i.e. formation of covalent bonds with neighbouring oxygens, has been confirmed by *ab initio* calculations in minerals and more recently observed in compressed magmas as well as for Kr. The possibility for Xe to incorporate into the structure of lithospheric minerals and melts under their natural P-T conditions is a strong argument towards the retention of Xe at depth. However, the enigma of the missing Xe will only be solved if both elemental and isotopic deficiencies are explained. The next step is therefore to establish the impact of Xe (and Kr) reactivity with silicates on their isotopic fractionation. Besides, noble gases are used as tracers of a variety of processes ranging for Xe from atmosphere formation to tracking underground nuclear tests and reactors leaks, but always while assuming that they are chemically inert. In fact, nuclear and lithospheric contexts share many similarities in terms of P-T conditions (albeit locally for nuclear contexts) and chemical composition (oxides). Part of the PhD project will be dedicated to designing oxides that could trap Xe and Kr as oxides even back to ambient P-T conditions and that should not be miscible with UO_2 , so that, if dispersed in the nuclear fuel would retain fission gases and prevent bubble formation. Depending on the results, the PhD candidate will submit proposals for x-ray synchrotron beam time to fully characterize the obtained crystallographic structure and noble gas speciation (e.g. x-ray diffraction and x-ray absorption spectroscopy).

Samples will be synthesized using a piston-cylinder press (IMPMC, Sorbonne Université) in the 0.5-4 GPa/ 500-1500°C range. Samples will be systematically analysed by SEM, and for the most promising ones by EPMA, TEM, Raman and IR spectroscopies. In parallel, samples will be sent to CENBG for measuring the elemental Xe and/or Kr content, and precisely analyse isotopic ratios.

Completion of this project should lead to the following results:

- quantification of isotopic fractionation related to Xe oxydation in deep planetary and nuclear contexts.
- assessment of eventual Kr isotopic fractionation in similar contexts, although Kr oxydation has so far only been observed in magmas under pressure.
- age re-assessment of major planetary processes including formation of the atmosphere for the Earth and Mars that will account for Xe retention and fractionation at depth
- design of silicate materials able to trap Xe (and Kr) released upon nuclear fission reactions in the cristalline structure, thus limiting the formation of gas bubbles that otherwise severely damage the mechanical and thermal properties of nuclear fuels.

5. Pre-requirements

Prospective candidates should have a background in mineral physics and/or geochemistry, and should be highly motivated by experimental work, including working on large scale facilities such as X-ray synchrotrons. Previous experience with high pressure experiments is desirable but not required.

5. Compétences et connaissances requises [champ libre 1/2 page max.]

Les connaissances sont requises en minéralogie surtout, et si possible en géochimie isotopique dans le cadre du traçage de la formation des enveloppes planétaires.

Les compétences requises sont la capacité de mener un projet de recherche, de la bibliographie à la rédaction d'articles, en passant par le cœur du projet, à savoir la conduite d'expériences de hautes pressions et températures. Ces expériences requièrent patience et rigueur. Le/la candidat(e) sera amené(e) à faire deux à trois missions annuelles d'une semaine au CENBG pour y mesurer les concentrations élémentaires et isotopiques des charges expérimentales, certaines expériences auront également lieu en rayonnement synchrotron. Un goût pour les déplacements est donc préférable.

6. Conditions matérielles de réalisation du projet de recherche

Financement spécifiques obtenus pour le projet : **[Oui]**, si oui lesquels ? contrat doctoral financé par le programme CNRS PRIME80

Financement des missions nécessaires pour la réalisation du projet : **[Oui]**, si oui lesquels et pour quelles missions ? **Programme CNRS DefiISOTOP**

Accès à des bases de données spécifiques : **[Non]**, si oui lesquelles ?

Accès à des ressources documentaires spécifiques : **[Non]**, si oui lesquelles ?

Accès à des plateformes : **[Oui]**, si oui lesquels ? Plateforme de spectroscopie gaz rares PIAGARA (CENBG, CNRS), de microscopie électronique IMPMC (MEB, MET), de spectroscopie Raman et infra-rouge IMPMC, de microsonde électronique Sorbonne Université (centre CAMPARIS)

Accès à des grands instruments : **[Oui]**, si oui lesquels ? synchrotrons (Soleil, ESRF, PetraIII)

Autres : **[Champ libre]**

7. Précisions sur les objectifs de valorisation des travaux issus du projet de recherche : **[champ libre]**

Exemples : projet de brevet, types de revues/colloques envisagés/réalisés, actions de vulgarisation scientifique envisagés/réalisés, etc.

Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail de doctorat seront valorisés par des publications scientifiques et annuellement disséminés dans des congrès internationaux.

Visa de la Direction de l'Unité

G. Fiquet - directeur IMPMC

Commentaires éventuels :

