

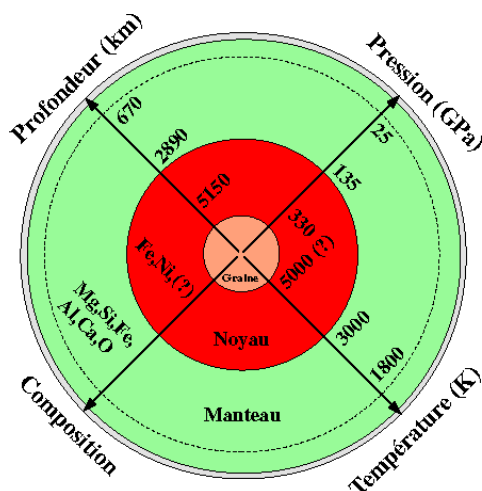
# PRIX DE GÉOPHYSIQUE DU CNFGG 2000

Jan Matas

## Modélisation thermochimique des propriétés de solides à hautes pressions et hautes températures. Applications géophysiques.

soutenu le 12 janvier 1999  
École normale supérieure de Lyon

Le sujet de la thèse porte sur les problèmes de la composition minéralogique de la Terre et notamment la composition de la partie silicatée qui est représentée par le manteau terrestre (Fig. 1). Ce travail a été motivé par plusieurs travaux récents abordant le problème de la détermination des modèles moyens du manteau terrestre (par exemple : Ita et Stixrude, 1992; Saxena, 1996; Vacher et al., 1998). Chacune de ces études a essayé d'utiliser un modèle de composition minéralogique et le traduire en profils de densité, d'incompressibilité ou le paramètre sismique. Néanmoins, les approches et les propriétés de roches utilisées n'ont pas été toujours cohérentes soit avec les observations expérimentales ou avec la thermodynamique. Pour éviter ce genre d'erreur notre étude a été réalisée en trois différentes étapes. Nous avons d'abord construit une base de données physiquement plausible, ensuite nous avons développé une méthode pour calculer la composition minéralogique à l'équilibre (Fig. 2) et, enfin, nous avons appliqué cette approche à différents problèmes géophysiques. Puisque chacune de ces étapes a ses spécificités, divers outils physiques et mathématiques ont dû être employés pour les aborder.



## Notre approche

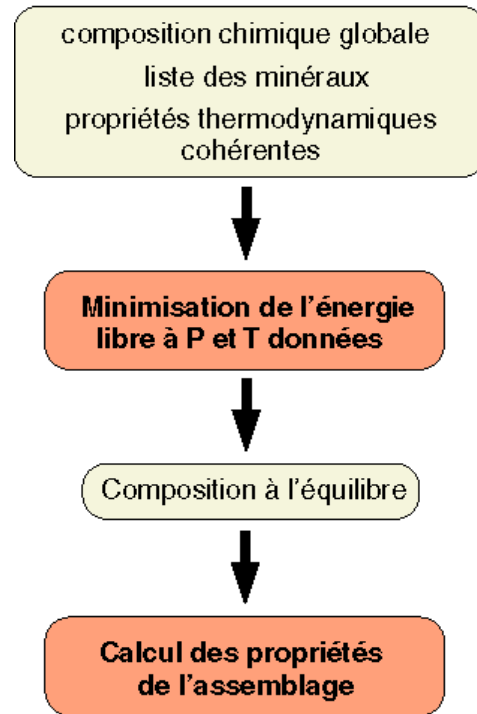


Figure 1

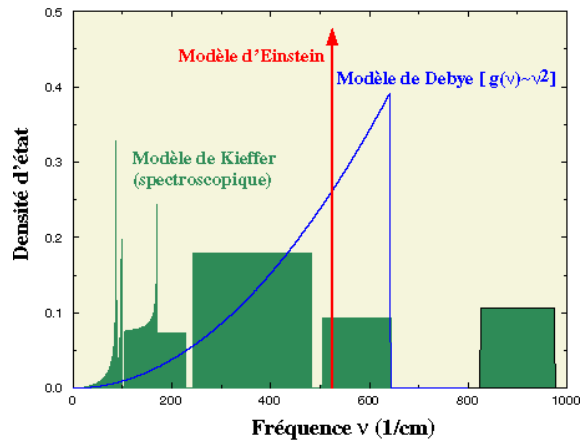
Figure 2

La première partie est consacrée à l'élaboration d'une méthode cohérente de détermination des grandeurs thermodynamiques des différents minéraux présents dans le manteau (Fig. 3). La connaissance de ces paramètres s'est révélée cruciale pour obtenir des résultats physiquement plausibles. Puisque chaque minéral du manteau est caractérisé par une structure cristalline ses propriétés sont liées aux vibrations du réseau atomique. Ainsi, les propriétés thermodynamiques des minéraux ont été calculées à partir des modèles de densité d'état de vibrations (ou plus précisément des phonons) (Fig. 4). Ces modèles ont été construits en utilisant des résultats de spectroscopie Raman et infrarouge. La méthode développée permet d'introduire explicitement l'anharmonicité des vibrations et de calculer ensuite l'entropie, la capacité calorifique et la pression thermique des minéraux à hautes températures et à hautes pressions. Ici, nous avons été inspirés par le travail théorique de Wallace (1974) et avons poursuivi l'étude commencée par Gillet et al. (1991) et Guyot et al. (1996). Par ailleurs, notre méthode représente une analyse critique de ces deux derniers travaux et des travaux de Chopelas (1990, 1991) et d'Hofmeister et Chopelas (1991). Notre approche thermodynamique a été ensuite validée sur l'exemple des carbonates. Une base de données thermodynamiques a été établie pour la calcite, l'aragonite, la dolomie, la sidérite et la magnésite. Diverses réactions chimiques contenant ces minéraux ont été étudiées et les diagrammes de phase calculés ont été confrontés aux observations expérimentales.

# Modèles de densité d'états

## Manteau terrestre

Phase	Solution solide de
Olivine	Forstérite Fayalite
Wadsleyite	Mg-Wadsleyite Fe-Wadsleyite
Spinelles	Mg-Spinelle Fe-Spinelle
Pérovskite	Mg-Pérovskite Fe-Pérovskite Al-Pérovskite
Ca-Pérovskite	Ca-Pérovskite
Oxydes	Périclase Wüstite
Orthopyroxènes	Orthoenstatite Orthoferrosilite
Clinopyroxènes	Clinoferrosilite Clinoenstatite Clinodiopside Clinohedenbergite Ca-Tschermak
Grenats	Pyrope Almandin Grossulaire Mg-Majorite Fe-Majorite
SiO <sub>2</sub>	Quartz Coesite Stishovite



$$S = -k \int_0^{\infty} \left( \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) - \frac{h\nu}{kT} \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}} \right) g(\nu) d\nu$$

$$C_v = k \int_0^{\infty} \left( \frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{e^{-\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2} g(\nu) d\nu$$

Figure 4

## Exemple d'une transition de phase calculée

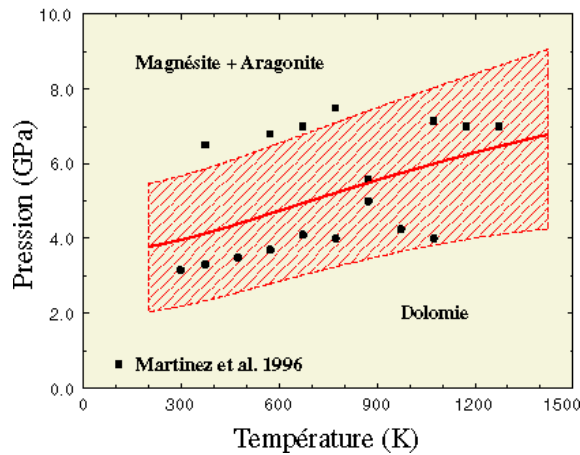


Figure 5

Figure 3

Entre les carbonates, la magnésie représente la phase où le carbone peut être stocké dans les conditions du manteau inférieur. C'est pour cela que l'étude des propriétés de la magnésie (MgSiO<sub>3</sub>) a été poursuivie et que sa stabilité dans le manteau a été analysé en détail. Cette étude a montré que la magnésie et le diamant peuvent être à l'équilibre même à hautes températures et hautes pressions et que si cet équilibre a lieu dans le manteau inférieur, il imposerait un gradient de la concentration de fer oxydé (Fe<sup>3+</sup>) avec la profondeur.

L'approche numérique pour calculer la composition minéralogique d'un système chimique à différentes températures et à différentes pressions a été développée dans la deuxième partie. Un code numérique a été développé (Fig. 6) pour calculer la composition minéralogique à différentes conditions de pression et de

température pour une composition globale d'un système chimique. Puisque ce code est basé sur la minimisation de l'énergie libre de Gibbs la composition calculée est celle qui correspond à l'équilibre thermodynamique. Du point de vue numérique diverses spécificités liées aux transformations des phases des minéraux mantelliques telles que disparition ou introduction d'une phases ont été explicitement introduites directement dans la procédure numérique. Un effort particulier a été effectué pour développer et pour introduire des modèles d'activité chimique généraux, notamment pour les phases minéralogiques complexes de pérovskites, grenats et clinopyroxènes. Nombreuses souboutines numériques du code ont été également optimisées de manière que le code puisse être utilisé dans les simulations numériques de convection mantellique.

### Minimisation de l'énergie libre

$$G(P, T, \vec{n}) = \sum_{i=1}^N n_i \overbrace{\mu_i(P, T, \vec{n})}^{\text{non linéaire}}$$

$$A\vec{n} = \vec{b}$$

$$n_i \geq 0 \quad \forall i$$

$\mu_i$  ... potentiel chimique des constituants

$\vec{b}$  ... composition globale

inconnues  $\rightarrow \vec{n}$

abondances molaires des constituants

La densité  $\rho$  est obtenue par :

$$\rho(P, T) = \left[ \sum_i x_i V_i(P, T) \right]^{-1}$$

- ✓ comparaison avec les modèles radiaux
- ✓ détermination de l'entropie
- ✓ construction du profil adiabatique

Figure 6

C'est pour le calcul de la composition minéralogique à l'équilibre qu'il nous a fallu disposer d'une base de données thermodynamiques cohérente d'une part avec les observations expérimentales et de l'autre part avec les conditions imposées par la thermodynamique telles que les relation Maxwell ou la condition de Gibbs-Duhem. Puisque les études spectroscopique n'ont pas été réalisé pour tous les minéraux mantellique nous avons utilisé les données provenant des expériences. Pour avoir l'équation d'état de certaines composantes telles que le nickel et l'oxyde de nickel, à hautes pression et à haute température nous avons réalisé une étude expérimental de diffraction des rayons X (Fig. 7). Ces mesures ont été effectuées au LURE à Orsay. Pour déterminer les paramètres de l'équation d'état et pour évaluer leurs incertitudes, un code de calcul numérique a été conçu. L'algorithme a été basé sur la méthode d'inversion non-linéaire de Tarantola-Valette.

## Détermination de l'équation d'état du nickel (Ni) et de l'oxyde de nickel (NiO)

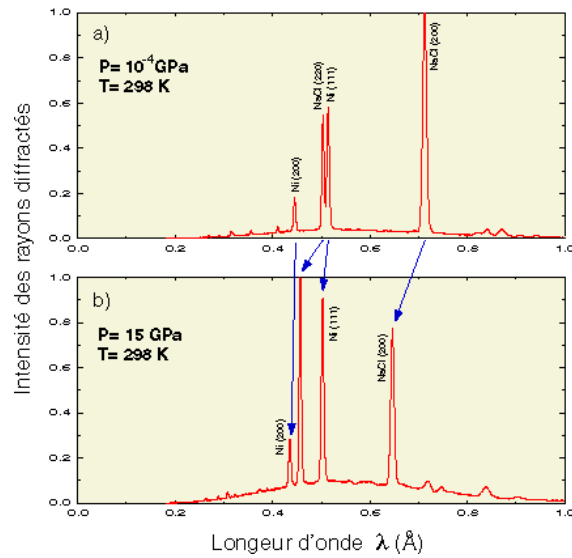
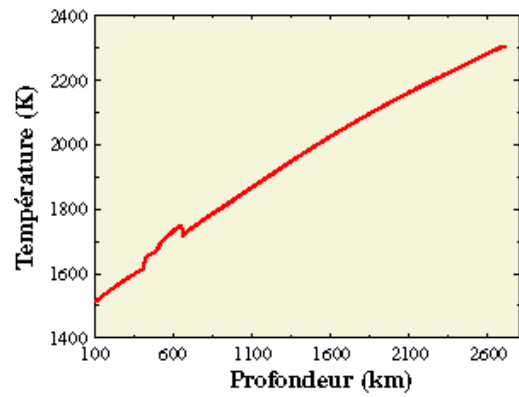


Figure 7

Ayant calculé la composition minéralogique à l'équilibre, les profils de densité, d'incompressibilité et de paramètre sismique  $\phi$  du manteau ont été obtenus. Plusieurs modèles de la composition chimique globale du manteau tels que la pyrolite ou la piclogite ont été considérés. La comparaison de ces profils avec ceux déduits à partir des observations sismologiques (par exemple : PREM de Dziewonski et Anderson (1981) ou IASP91 de Kennett et Engdahl (1991)) a clairement indiqué que le meilleur accord a été obtenu pour le modèle pyrolitique.

L'approche de minimisation a permis en plus d'étudier l'effet des transitions de phase sur les différentes propriétés du manteau. Puisque à chaque profondeur, c'est-à-dire à chaque pression et température, il est possible de calculer l'entropie et la capacité calorifique de l'assemblage, l'effet de la chaleur latente a été explicitement étudié. Ainsi, le gradient de température adiabatique est calculée (Fig. 8) et est issu de la minéralogie du manteau à l'équilibre. Ces résultats peuvent être comparés à ceux utilisés habituellement où le gradient de température adiabatique est imposé et ne correspond pas à l'équilibre thermodynamique (Brown et Shankland, 1982).

## Température adiabatique



... détail

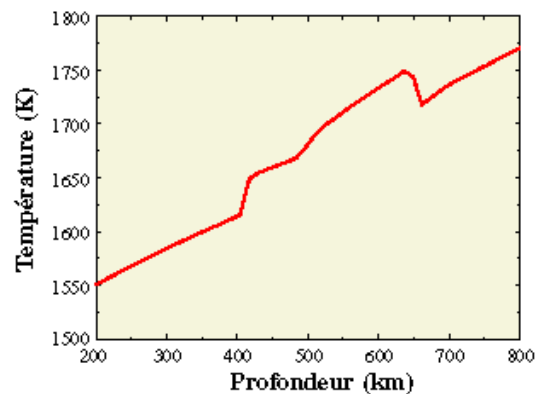


Figure 8

La minimisation d'énergie et le calcul de densité des assemblages minéralogique a été également utilisé pour une étude préliminaire des effets de transition de phase dans une plaque lithosphérique (Fig. 9). Un modèle thermique simple d'une plaque plongeante a été considéré et les hétérogénéités latérales de densité résultantes de ces variations de température ont été évalué. L'excès de densité positif ou négatif a été étudié le long l'axe de la plaque (Fig. 10) et il a été montré que l'effet de la transition endothermique qui a lieu vers 660 km de profondeurs semble d'avoir un effet mineur sur le mouvement de la plaque en comparaison avec l'effet thermique moyen et l'effet de transitions exothermiques à 410 et 520 km de profondeur.

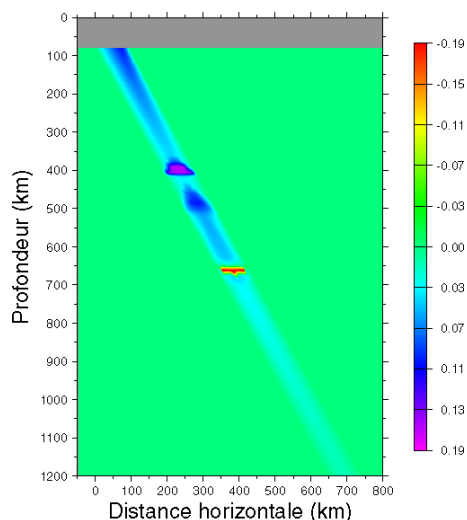


Figure 9

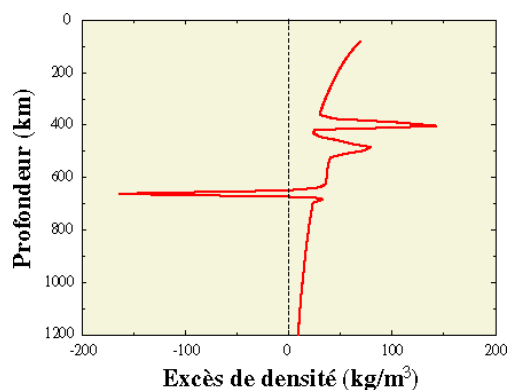


Figure 10

Une autre application du code de minimisation est la possibilité de déterminer la composition et l'état d'oxydation des assemblages des phases oxydées et réduites. Cet aspect est discuté dans la troisième partie. Ainsi, l'interaction entre métal et silicates a pu être étudié à différentes conditions. En premier lieu, la stabilité de l'olivine en présence du nickel a été analysé. Il a été montré que le domaine de stabilité de l'olivine est considérablement modifié même lorsque le nickel est présent en faible quantité (de l'ordre de ppm). Les processus d'oxydation ont été ensuite étudiés dans les systèmes chimiques équivalents aux corps parents des chondrites. Les chondrites LL, L, H et EH peuvent être caractérisées par différents marqueurs redox tels que les rapports des éléments chimiques oxydés et réduits (Fig. 11). En comparant les conditions de température et de fugacité d'oxygène nécessaires pour obtenir les rapports correspondant à des différentes chondrites il est possible de déterminer ou d'estimer les conditions d'équilibration de chacune de ces chondrites. De la même manière la composition du manteau et du noyau terrestre en éléments sidérophiles peut être étudié. Ici, nous nous sommes attaqué à un problème qui anime la discussion scientifique depuis trois décennies et qui a divisé les scientifiques en deux camps avec les hypothèses totalement opposées (un groupe peut être représenté par les chercheurs australiens : Kesson et al. (1997) et le deuxième par les chercheurs japonais et américains : Urakawa et al. (1987), Li et Agee (1996)). Nous n'avons pas apporté une solution définitive, cela ne fut pas notre objectif. Mais nous avons essayé d'analyser le problème du partage des éléments sidérophiles avec un outil théorique et alternatif. Le travail réalisé a affirmé que la concentration élevée du nickel oxydé dans le manteau ne peut pas être expliquée par les processus de métamorphisme à basses pressions et a montré que la concentration du silicium dans le noyau est compatible avec les processus de très haute température et de basse pression.

**Composition des silicates  
et du métal à l'équilibre  
(composition chondritique)**

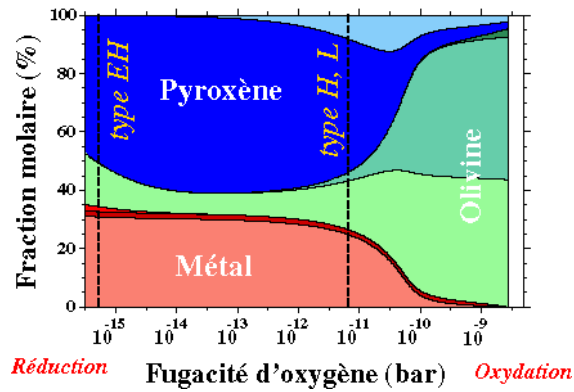
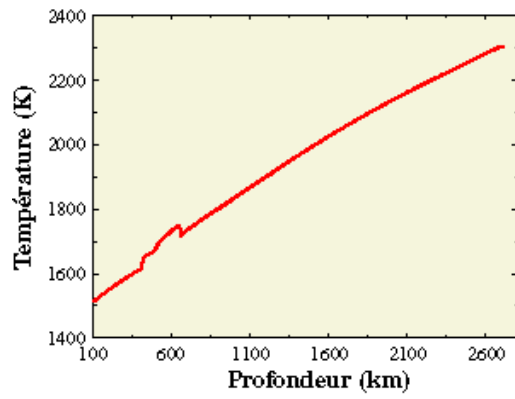


Figure 11

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse ne représente pas un travail terminé. Au cours de préparation nous avons suivi plusieurs pistes et nous n'avons pas arrivé à ses fins dans tous le cas. Ainsi, il y a beaucoup de questions et problèmes qui restent ouverts. C'est par exemple le problème des conditions non adiabatique dans le manteau terrestre (Fig. 12) ou l'application du code de minimisation à d'autres planètes que la Terre. Ici, la planète de Mars représente un objet dont la composition minéralogique du manteau peut être différente de celle du manteau terrestre du à l'excès du fer. Ensuite c'est les problèmes liée à l'équilibre entre des phase oxydées et réduites à hautes pression. Finalement, il serait important d'appliquer l'approche thermodynamique à l'étude du transport chimique dans les couche limites dans le manteau terrestre et aux processus sur la frontière manteau-noyau.



# Température adiabatique



... détail

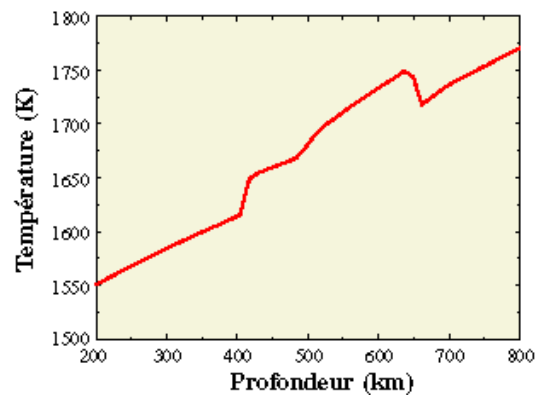


Figure 8

Vous pouvez cliquer [ici pour trouver la version PS](#) du manuscrit de ma thèse.

[\[Page Précédente\]](#)