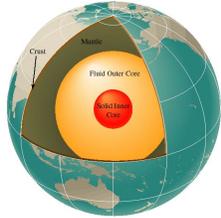


Le noyau de la terre: 7- Minéralogie du noyau



Barbara Romanowicz - Cours 2011
-Chaire de Physique de l'Intérieur de la Terre
Collège de France
21 Novembre 2011

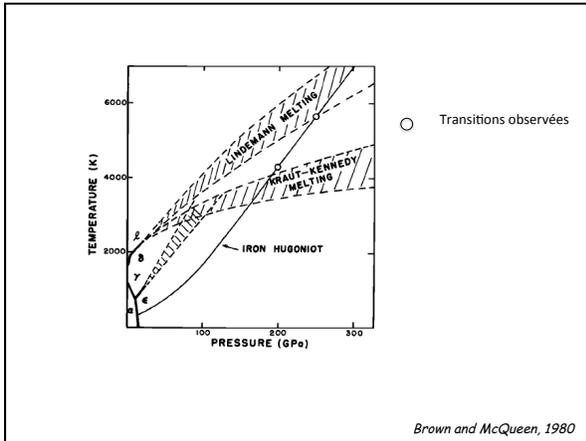
3 méthodes

- Expérimentales:
 - Ondes de choc → hautes P et T le long de l'hugoniot.
 - Mesures statiques dans l'enclume de diamant (DAC) + analyses par synchrotron (e.g. XRD)
- Calculs théoriques "ab initio"

- Aux conditions de P et T du noyau et de la graine:
 - Température de fusion et phases du fer pur
 - Anisotropie élastique du fer
 - Effets des impuretés
 - Elements légers dans le noyau

Température de fusion et structure du fer à l'ICB

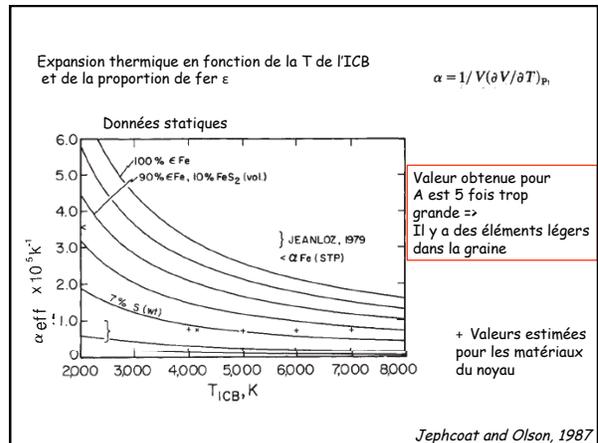
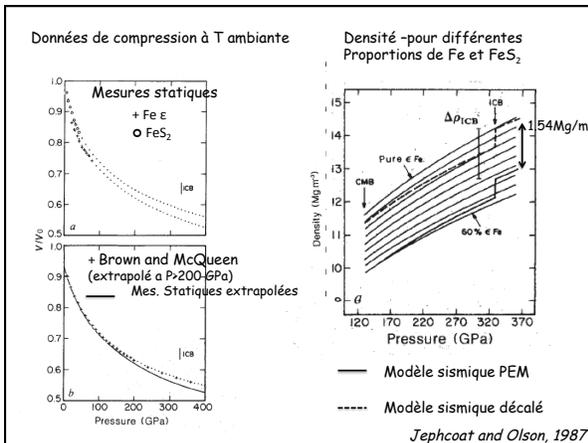
- Déterminations par ondes de choc
 - Brown and McQueen (1980,1986)
 - 77 GPa → 400 GPa, le long du Hugoniot
 - Discontinuité de vitesse du son à 200+/-2 GPa: epsilon-γ?
 - Seconde discontinuité: à 243+/- 2 GPa: fusion du fer
 - Température de fusion entre 5000 et 5700 K
 - Extrapolation aux conditions du noyau (ICB):
 - 330 GPa: 5800+/-500 K
 - Plus récemment: Nguyen and Holmes (2004)
 - Fusion sur le Hugoniot commence à 225 GPa et 5100+/-500 K
 - Pas d'autre discontinuité: en fait le point triple Fe ε,γ, liquide est à 50-60 GPa



• Déterminations expérimentales statiques

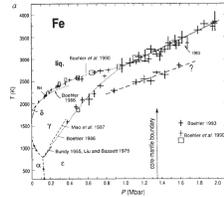
– Jephcoat and Olson (1987)

- Extrapolation de données statiques sur le fer et la pyrite (FeS₂)
- Phase stable dans la graine est ε
- Graine n'est pas faite de fer pur
- Conclusions ne dépendent pas de l'élément léger (pourrait être O)



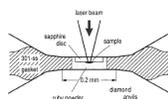
• Données expérimentales statiques

- Boehler (1986) →
- Point de fusion relativement faible
- Contamination par carbone?



P->200GPa; T->3800K

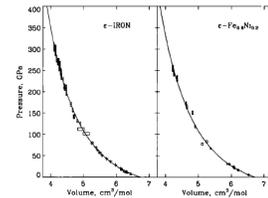
T_{ICB} ~4850+/-200K



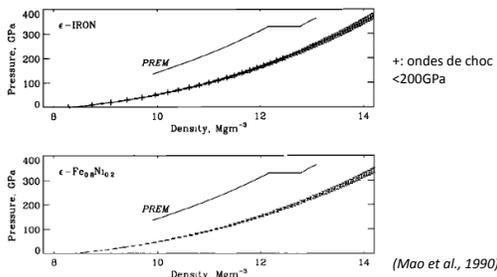
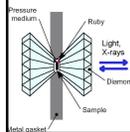
Boehler, 1993

• XRD (X-ray diffraction) dans DAC à P>300 GPa et température ambiante (Mao et al., 1990)

- Equation d'état pour le fer pur et l'alliage Fe-Ni
- Trouvent une structure Hcp jusqu'aux pressions les plus élevées (>300GPa)



Mao et al., 1990



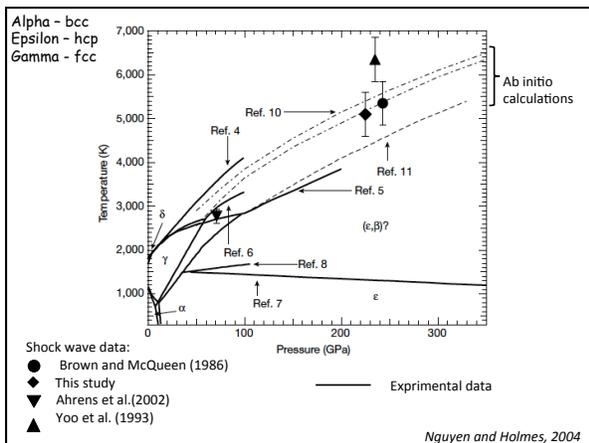
(Mao et al., 1990)

Comparaison des données d'ondes de choc (ramenées à l'isotherme) et des mesures statiques (ramenées à l'isotherme, avec le formalisme de Birch Murnaghan)

->Premières données sur le fer directement aux pressions du noyau. Densité de fer à l'ICB 13.8 +/- 0.1 Mg/m³ (300K)

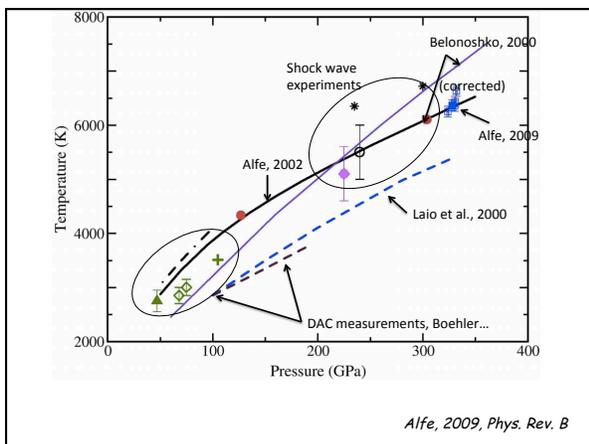
• Déterminations par ondes de choc- II

- Nguyen and Holmes (2004)
- Fusion sur le Hugoniot commence à 225 GPa et 5100 +/- 500K
- Pas d'autre discontinuité: en fait le point triple Fe ε, γ, liquide est à 50-60 GPa



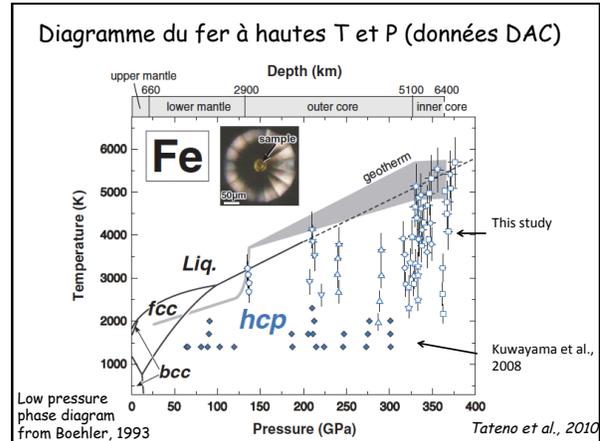
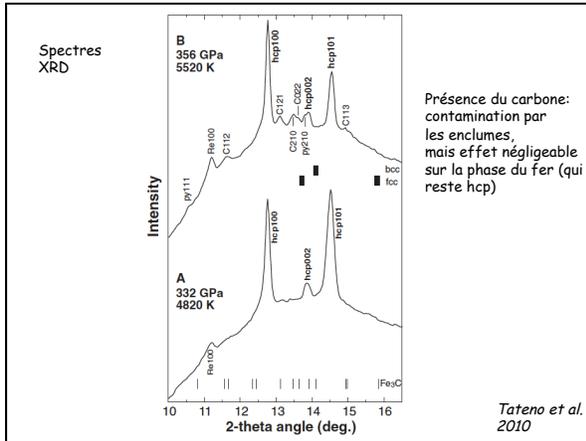
Calculs ab initio de la courbe de fusion du fer

- Calculs théoriques indiquent que pour Fe pur, la phase stable aux pressions du noyau est hcp (Steinle Neumann et al., 2001; Vocadlo et al., 2000)
- Alfe et al. (2002)
 - DFT (Density Functional Theory)
 - Calcule l'énergie libre de Gibbs du fer liquide et solide: la courbe de fusion est obtenue en imposant leur égalité à une température T donnée
 - T de fusion ~6350K à 330GPa
 - S'accorde avec les résultats d'autres groupes après quelques corrections
- Alfe et al. (2009)
 - Autre méthode de calcul: simulation liquide/solide en coexistence



Retour aux mesures expérimentales statiques...

- Tateno et al. (2010)
 - DAC chauffée par laser + XRD
 - Hcp (Fer ε) stable jusqu'à 377 GPa et 5700K
 - Propriétés élastiques du Fer: anisotrope aux conditions du noyau



Calculs ab initio: hcp ou bcc?

- Pour d'autres métaux de transition, la phase bcc devient la phase stable à haute température, à l'approche de la température de fusion.
- Calculs AIMD (Ab Initio Molecular Dynamics) de l'énergie libre à hautes T et P (Vocadlo et al., 2003)
 - Calculs basés sur la DFT (density functional theory) avec GGA (general gradient approx.)
 - Calculs à 6000K
 - Considèrent plusieurs facteurs: énergies libres, contraintes (sont elles hydrostatiques?)
 - Structure bcc n'est pas stable à T=3000 K
- Bcc Fe stabilisé (entropie) aux températures du noyau, mais hcp demeure la phase stable
 - Impuretés dans le noyau et la graine: phase bcc stabilisée par rapport à hcp (S, Si)

Table 1 Calculated Helmholtz free energy of the b.c.c. and h.c.p. phases of Fe

Volume (\AA^3)	Temperature (K)	$F_{\text{b.c.c.}}$ (eV)	$F_{\text{h.c.p.}}$ (eV)	$\Delta F_{\text{b.c.c.-h.c.p.}}$ (meV)
9.0	3,500	-10.063	-10.109	46
8.5	3,500	-9.738	-9.796	58
7.8	5,000	-10.512	-10.562	50
7.2	6,000	-10.633	-10.668	35
6.9	6,500	-10.545	-10.582	37
6.7	6,700	-10.288	-10.321	33
*7.2	3,000	-7.757	-7.932	175

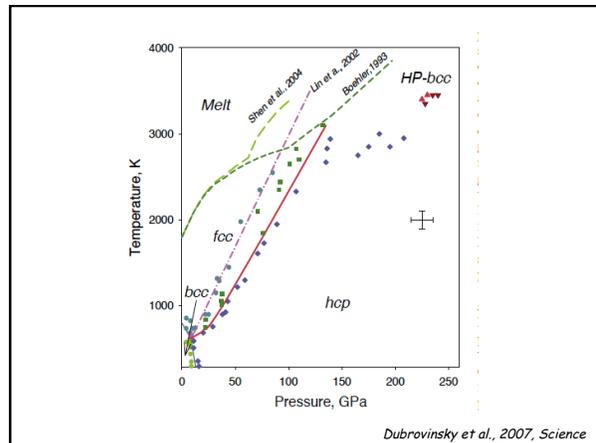
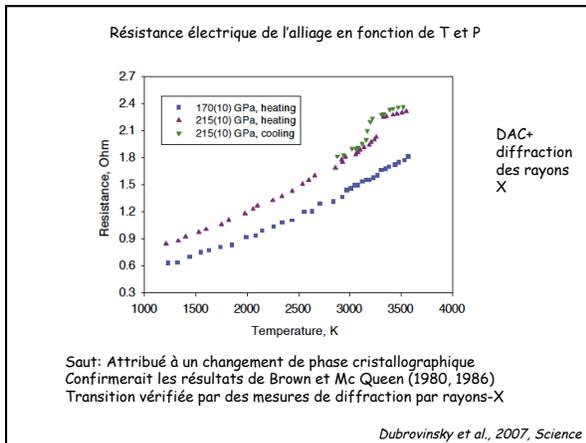
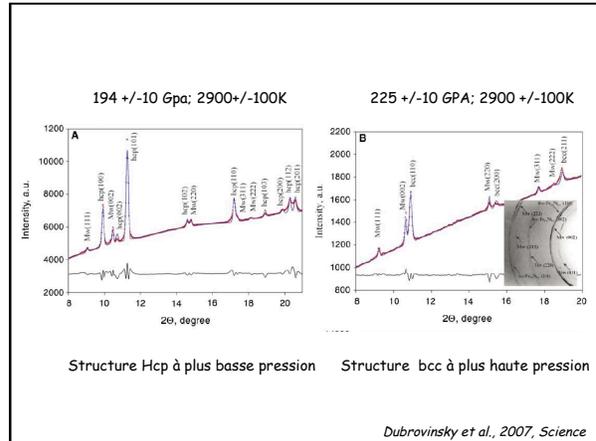
Alliage avec S ou Si:

FeSi a la structure CsCl équivalente à bcc à hautes pressions
 Calcul montre que les inclusions S et Si sont plus stables en bcc qu'en hcp
 → par exemple réduction de 60 meV pour 5 mol% de Si dans Fe

Vocadlo et al., 2003, Nature

Effet du nickel sur le diagramme de phases

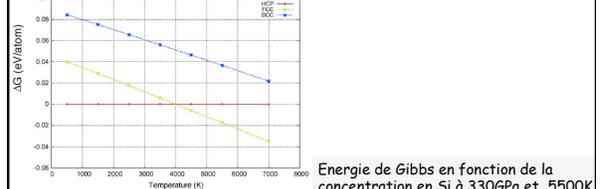
- Dubrovinsky et al. (2007):
 - Alliage Fe-Ni avec 9.8% Ni
 - DAC avec chauffage interne + angle dispersive x-ray diffraction
 - Température mesurée par spectro-radiométrie
 - Mesurent la résistance électrique de l'alliage
 - Changement de la résistance vers 225 Gpa
 - Structure bcc à $P > 225$ Gpa et $T > 3400$ K



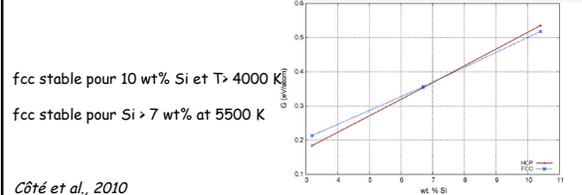
Phase fcc ou bcc dans la graine?

- Calculs ab-initio (DFT, à haute température):
 - Phase bcc stabilisée par la présence d'éléments légers ($\Delta F_{\text{bcc-hcp}}=35\text{meV}$), (Vocadlo et al., 2003; Cote et al., 2008), mais:
 - Vitesse des ondes S trop élevée par rapport aux modèles sismiques dans la graine
 - Admissible seulement si 8% de fusion partielle dans la graine
 - Stabilisation de la phase fcc du fer par addition d'éléments légers ($\Delta F_{\text{fcc-hcp}}=14\text{meV}$) (Vocadlo et al., 2008)
 - Pour expliquer l'anisotropie sismique:
 - hcp: ok
 - bcc: anisotropie ne peut s'expliquer par l'alignement des cristaux avec l'axe de la rotation
 - fcc: alignement doit être très fort

Stabilité de bcc et fcc par rapport à hcp dans les alliages Fe-Si à 330GPa et 10.4wt% Si



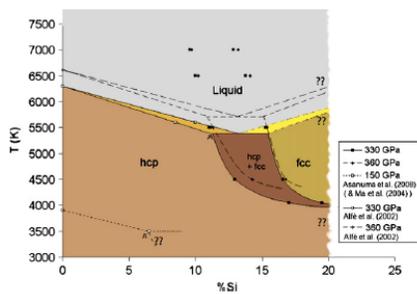
Energie de Gibbs en fonction de la concentration en Si à 330GPa et 5500K



fcc stable pour 10 wt% Si et $T > 4000$ K
 fcc stable pour $\text{Si} > 7$ wt% at 5500 K

Côté et al., 2010

Diagramme de phase du système Fe-Si



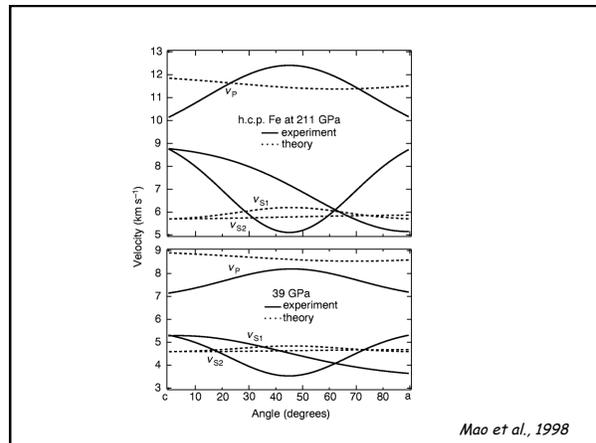
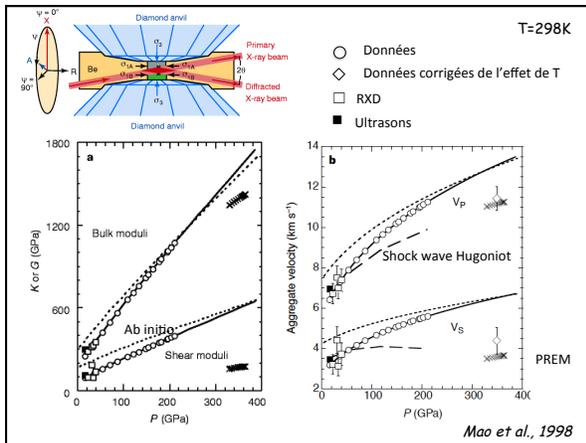
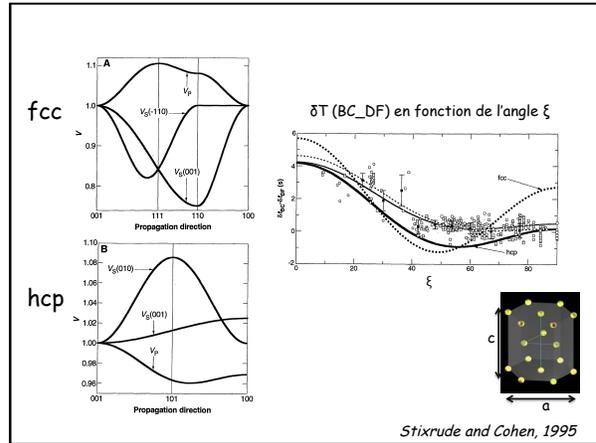
→ phase stable dans le noyau: hcp

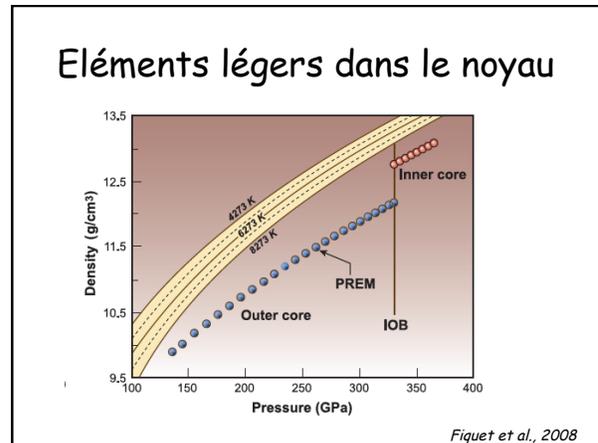
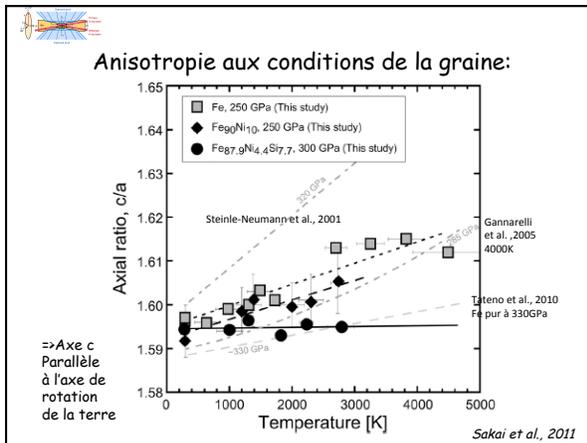
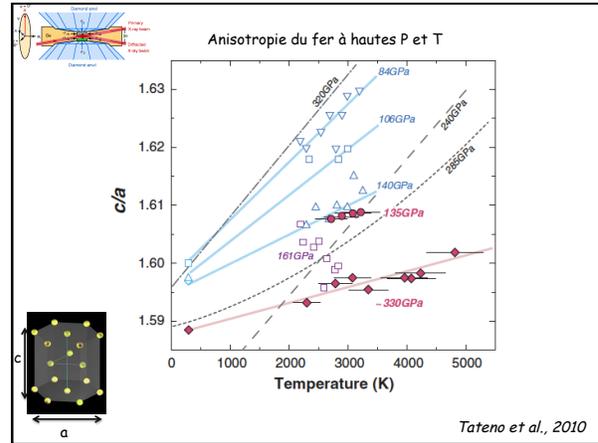
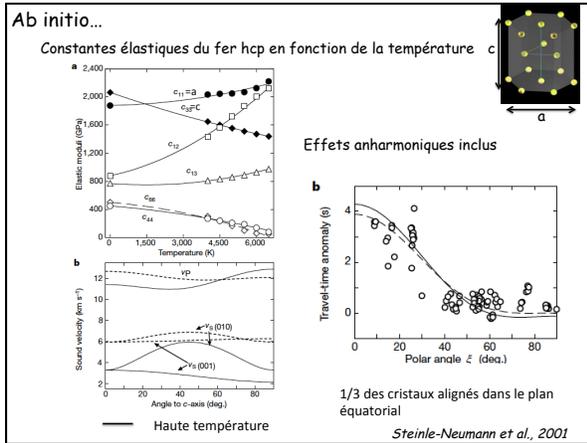
Côté et al., 2010

Anisotropie du fer

Anisotropie élastique du fer

- Calculs ab initio (approx. harmonique)
Stixrude and Cohen (1995)
 - hcp et fcc anisotropes
 - hcp en accord avec données sismiques mais pas fcc
 - Suppose l'alignement presque parfait des cristaux de fer avec l'axe de rotation de la terre





Composition du noyau

- Densité du noyau ~8-10% inférieure à celle du fer pur
- Densité de la graine ~2-3% inférieure à celle du fer pur
 - Incertitudes sur la température du noyau
 - Saut de densité à l'ICB 4-7% → saut dû à la cristallisation du fer pur (~1.8%)
 - => Le noyau contient des éléments légers.
 - => Une partie de ces éléments légers sont expulsés dans le noyau liquide au moment de la cristallisation de la graine.

Contraintes sur les éléments légers (X) dans le noyau

- Etudes de la composition du manteau
 - Composition moyenne à partir d'études cosmochimiques des météorites et de la photosphère solaire,
 - Études géochimiques de la composition de la croûte et du manteau
 - En supposant la même composition dans le manteau supérieur et inférieur → composition en éléments légers du noyau
- Etudes expérimentales et théoriques des alliages fer-X :
 - Comparaison avec les modèles sismiques (densité dans le noyau, saut de densité à l'ICB, vitesses sismiques et leurs gradients, anisotropie,)
 - Coefficients de partage entre le liquide et le solide

Les éléments légers dans le noyau et dans la graine

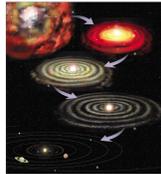
- Quels sont ils et quelles sont leurs proportions?
- Quelle est leur influence:
 - sur la température de fusion à l'ICB?
 - sur les propriétés élastiques dans la graine (vitesses sismiques et anisotropie)?
 - sur la convection dans le noyau liquide et donc la dynamo?
- Permettrait de préciser le processus de formation du noyau et vice versa

Les éléments légers dans le noyau et dans la graine

- Conditions à remplir:
 - Suffisamment abondants au temps de la formation du noyau mais pas suffisamment volatiles pour s'échapper de la terre à cette époque
 - Doivent pouvoir préférer s'associer au fer dans le noyau à des pressions relativement faibles (au temps de la formation du noyau)
 - Doivent rester solubles dans le fer aux conditions actuelles de P et T
 - Certains doivent être relâchés dans le liquide pendant le processus de solidification à l'ICB
- Ne pas oublier la présence de Ni qui peut changer les diagrammes de phase ternaires Fe-Ni-éléments légers

Contraintes géochimiques et cosmochimiques

- Formation de la terre à partir de la nébuleuse solaire à 4.56 Milliard d'années
- Accrétion initiale rapide (1 Million d'années) par collisions et interactions gravitationnelles de corps initialement petits (~10 km diamètre) → proto-planètes de la taille de la Lune ou Mars
- Energie gravitationnelle + désintégration des éléments radioactifs produisent une grande quantité de chaleur
- + Episode plus tardif de formation de la lune par impact géant
- => fusion importante
 - "océan de magma" pendant toute la période d'accrétion



- L'analyse des isotopes du tungstène (W) indiquent une formation rapide des noyaux planétaires

– Contraintes fortes sur l'époque de la ségrégation entre le métal et les silicates

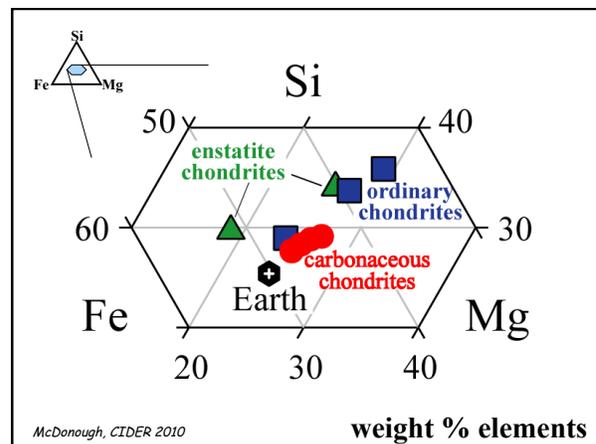
- $^{182}\text{Hf} \rightarrow ^{182}\text{W}$ demi-durée de vie de ~9Ma
- Hf lithophile (préfère les silicates); W est sidérophile (préfère la phase métallique)
- Au moment de la formation du noyau, le rapport Hf/W devient élevé dans le silicate mais presque nul dans le métal
- Si la ségrégation a lieu pendant que ^{182}Hf existe encore (<45 Ma après l'origine du système solaire), les silicates doivent présenter des anomalies ^{182}W positives et les noyaux des anomalies négatives par rapport au matériau non différencié des chondrites.
- < 5Ma

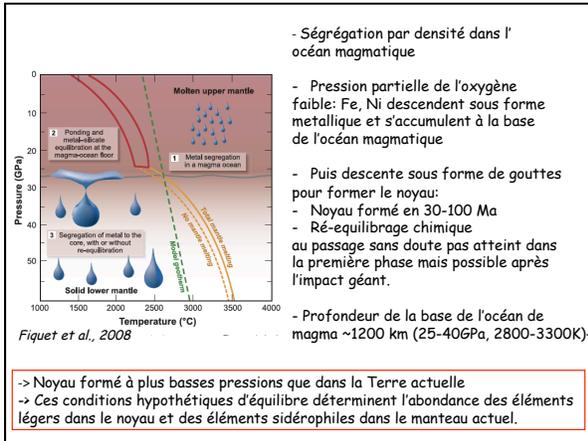
- Chondrites correspondent le mieux avec ce qu'on sait de la composition de la terre



Météorites rocheux non différenciés

- Composition des chondrites + composition en éléments majeurs du manteau → composition du noyau (pour les éléments non volatiles) en supposant la composition du manteau homogène
- Questions non résolues:
 - Rapport Si/Mg des roches du manteau est inférieur à celui des chondrites:
 - 1) Si dans le noyau
 - 2) Si évaporé
 - 3) manteau inférieur a une composition différente du manteau supérieur
 - Quelles chondrites représentent le mieux la terre?



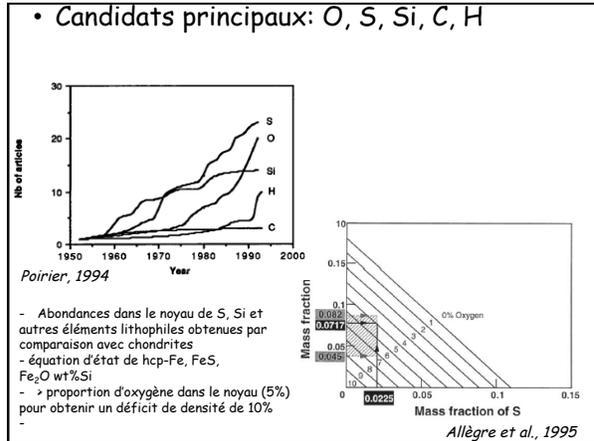


- Ségrégation par densité dans l'océan magmatique

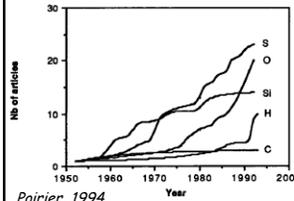
- Pression partielle de l'oxygène faible: Fe, Ni descendent sous forme métallique et s'accumulent à la base de l'océan magmatique
- Puis descente sous forme de gouttes pour former le noyau:
- Noyau formé en 30-100 Ma
- Ré-equilibrage chimique au passage sans doute pas atteint dans la première phase mais possible après l'impact géant.

- Profondeur de la base de l'océan de magma ~1200 km (25-40GPa, 2800-3300K)

-> Noyau formé à plus basses pressions que dans la Terre actuelle
 -> Ces conditions hypothétiques d'équilibre déterminent l'abondance des éléments légers dans le noyau et des éléments sidérophiles dans le manteau actuel.

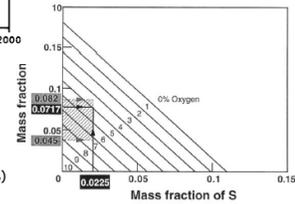


• Candidats principaux: O, S, Si, C, H



Poirier, 1994

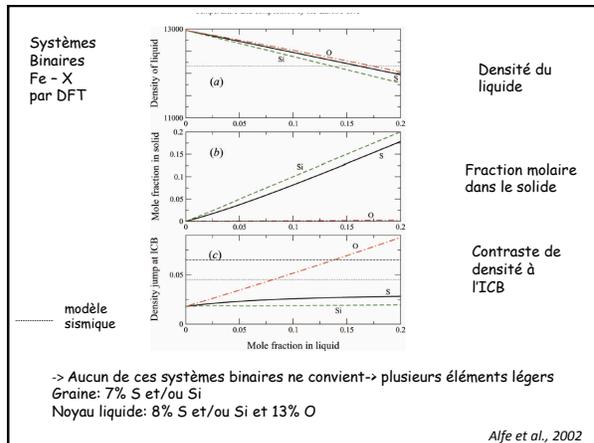
- Abondances dans le noyau de S, Si et autres éléments lithophiles obtenues par comparaison avec chondrites
- équation d'état de hcp-Fe, FeS, Fe₂O wt%Si
- > proportion d'oxygène dans le noyau (5%) pour obtenir un déficit de densité de 10%



Allège et al., 1995

• **Études récentes:**

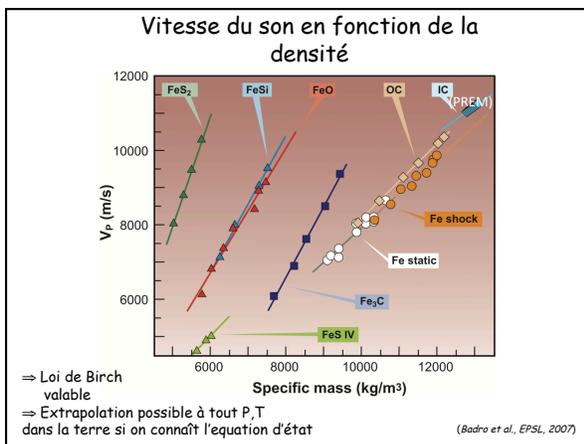
- Calculs "ab initio" dans le cadre de la "Density Functional Theory" (DFT)
 - Calcul de la densité du noyau liquide en fonction de la concentration en éléments légers (S, Si, O)
 - Équilibre thermodynamique entre le solide et le liquide à l'ICB → température à l'ICB
- Progrès dans les études expérimentales statiques à haute pression et température



- Calculs ab initio prédisent une dépression de 600-700 K du point de fusion pour le mélange par rapport au fer pur (Alfe et al., 2007):
 - Température à l'ICB : ~5700 K (pour $\Delta\rho=4.5\%$)
 - ~5400 K (pour $\Delta\rho=6.5\%$)
- Extrapolation le long de l'adiabat donne alors la température en haut du noyau: ~4000 K

Mesures expérimentales

- Mesure de la vitesse du son aux conditions du noyau n'est devenue possible que récemment (Mao et al., 1998; Fiquet et al., 2001):
 - O, S, Si éléments légers favorisés
 - Dispersion des rayons X inélastique permet la mesure de la vitesse du son par mesure de la pente de la dispersion des phonons
 - Mesure de la densité par diffraction des rayons X



- Equation d'état du fer ϵ connue
- On en déduit celle des systèmes à deux composants solides (Badro et al., 2007):

$$\rho = x\rho_1 + (1-x)\rho_2$$

$$V = \frac{V_1V_2}{(1-x)V_1 + xV_2}$$

Où x est la fraction volumique du composant 1
 Et ρ et V la densité et vitesse moyenne de la solution idéale solide

- Avec la loi de Birch (qui relie V_2 à ρ_2), et connaissant ρ, V (PREM), ρ_1, V_1 (fer) on en déduit x et ρ_2 (dans la graine)
- L'effet de 5% de Ni est négligeable (Lin et al., 2003)
- Extrapolation possible au noyau liquide en utilisant les données de solubilité et coef. de partition existants pour les éléments légers.

Composition de la graine :

Element	Fraction (wt%)	Compression (ρ/ρ_0)
Si	2.5	1.28
O	1.5	1.33
S ²⁻ (FeS)	10	2.51
S ⁻ (FeS ₂)	4	1.05

(Badro et al., 2007)

Conséquences pour le soufre:

- Concentration en FeS supérieure à celle déduite de la géochimie (<1.7wt%)
- Module de compression très bas, non réaliste
- Compression de FeS₂ non réaliste (pas d'augmentation par rapport aux conditions ambiantes)
- ⇒ S présent à moins de 1.7 wt% dans la graine.
- ⇒ Volatilité du soufre: en fait, sans doute moins de 1.0 wt%

Composition de la graine (Badro et al., 2007)-2:

Element	Fraction (wt%)	Compression (ρ/ρ_0)
Si	2.5	1.28
O	1.5	1.33
S ²⁻ (FeS)	10	2.51
S ⁻ (FeS ₂)	4	1.05

(Badro et al., 2007)

Conséquences pour Si et O:

- Concentrations plus en accord avec la géochimie
- Modules de compression réalistes
- ⇒ candidats viables pour la graine

Coefficients de partition liquide/solide:

$$D^{liq/sol}(Si \text{ ou } S)=1.2$$

$$D^{liq/sol}(O)=400 \Rightarrow \text{Oxygène ne serait abondant que dans le noyau liquide}$$

Modèle de composition du noyau

Element	Fraction (wt%)	Compression (ρ/ρ_0)	Model Inner Core (wt%)	Model Outer Core (wt%)
Si	2.3	1.28	2.3	2.8
O	1.6	1.33	minor	5.3
S ²⁻	9.7	2.51	minor	minor
S ⁻	3.6	1.05	minor	minor
Total			2.5	8

Ce modèle satisfait l'équilibre chimique donné par la pétrologie expérimentale, et les contraintes sismologiques, géochimiques et cosmochimiques. Un peu faible comparé aux calculs ab-initio

(Badro et al., 2007)

Composition de la graine

Antonangeli et al. (2010):

- Mesures expérimentales (IXS) de la vitesse du son et de la densité pour un alliage (Fe, Ni, Si)

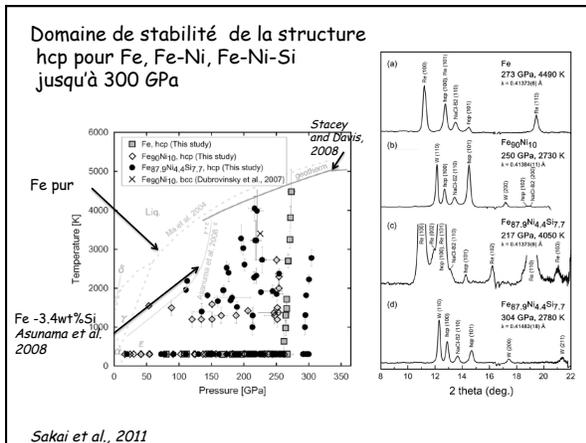
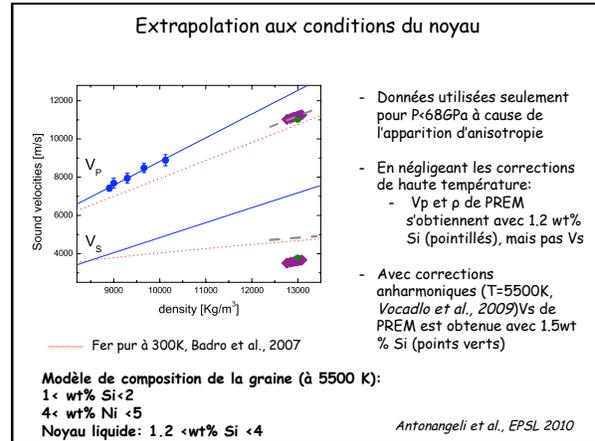
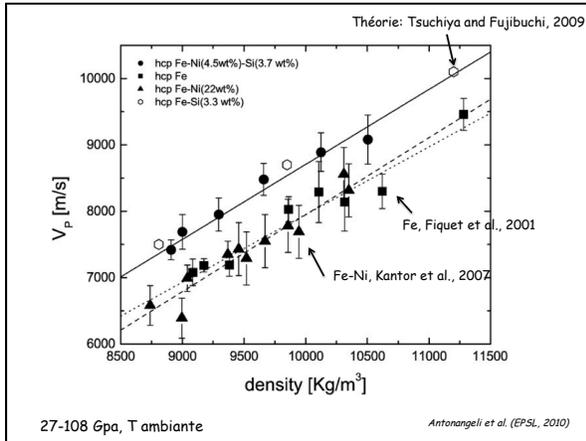
Si 3.7wt%

Ni 4.3wt%

- Obtiennent aussi Vs en combinant avec les mesures du module de compressibilité K (Fiquet et al., 2008) sur les mêmes échantillons:

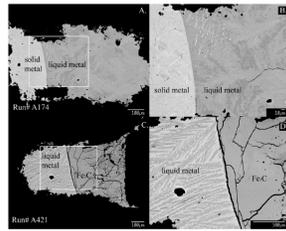
$$V_s = \sqrt{3/4(V_p^2 - K/\rho)}$$

Antonangeli et al. (EPSL, 2010)

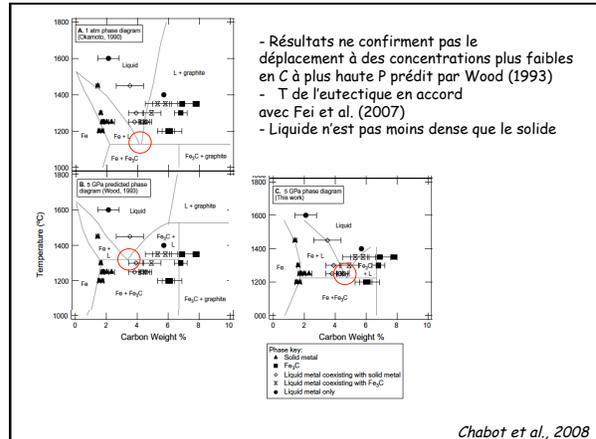


- C**
- Candidat possible du point de vue cosmochimique et de solubilité dans le fer à hautes pressions
 - Second après S du point de vue de l'abondance dans les noyaux de météores.
 - Mais volatile - volatilité dépend fortement de la pression (Wood, 1993)
 - Fe₃C pourrait être stable aux pressions de la graine: alternative au hcp-Fe
 - Equation d'état jusqu'à 30.5 GPa (Li et al., 2002)
 - Premier composant à cristalliser à partir du liquide dans un système Fe-S-C (Fei et al., 2008)
 - Problème de la structure magnétique: transition possible à un état désordonné
 - Compressibilité à haute T et P: désaccord entre résultats expérimentaux (Li et al., 2002) et théoriques (Vocadlo et al., 2002)
 - Mesures récentes de la vitesse du son moyenne dans Fe₃C par IXS (Fiquet et al., 2009)
 - Loi de Birch → densité

- Diagramme de phase Fe-C jusqu'à 5GPa (Chabot et al., 2008), 1200-1600°C
 - Presse multi-enclume, échantillons analysés par BSE (back-scattered electron microscopy)

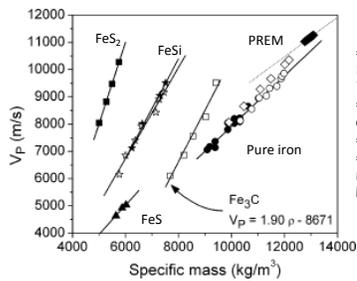


Chabot et al., 2008



Chabot et al., 2008

- DAC- IXS - jusqu'à 83 GPa
 - Vérifient la validité de la loi de Birch



⇒ 1 wt% C dans la graine pour Vp et ρ sismiques
 ⇒ Vp Fe₃C +/- en accord avec prédictions
 ⇒ Vs trop élevé
 ⇒ Transition à un état non-magnétique à P > ~70 GPa (T ambiante)

Fiquet et al., 2009