

Théorie du fractionnement isotopique en sciences de la Terre: avancées et développements futurs. Le cas du silicium.

Merlin Méheut

GET, UPS, Toulouse

Mardi 9 juin 2015

Les mesures isotopiques : une grande affaire en géochimie

Les abondances isotopiques naturelles d'un élément donné varient légèrement dans la Nature :

^{30}Si : 3.10(1)%

^{29}Si : 4.67(1)%

^{28}Si : 92.23(1)%

Composition isotopique d'un minéral :

$$R_{\text{mineral}} = \left(\frac{^{30}\text{Si}}{^{28}\text{Si}} \right) \text{ (isotopic ratio)}$$

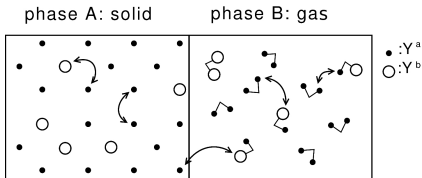
$$\delta^{30}\text{Si}_{\text{mineral}} = 1000 * \frac{R_{\text{mineral}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}}$$

exprimé en ‰, $-3\text{‰} \rightarrow 3\text{‰}$

fractionnement isotopique entre deux minéraux A et B :

$$\Delta^{30}\text{Si}_B^A = \delta^{30}\text{Si}_A - \delta^{30}\text{Si}_B$$

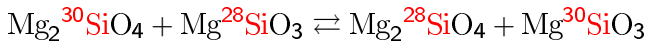
Fractionnement à l'équilibre : modèle thermodynamique



fractionnement
isotopique α

- $\alpha_A^B(T) \equiv R_A/R_B$
- $1000 * \ln \alpha \approx \Delta^{30}\text{Si}$

Facteur de fractionnement à l'équilibre $\alpha =$ constante de :



$$\ln \alpha = \ln K_{eq.} = \frac{1}{k_B T} \left[\Delta F_{\text{forsterite}}^{30/28} - \Delta F_{\text{enstatite}}^{30/28} \right]$$

énergie d'origine vibrationnelle :
 $m(^{28}\text{Si}) \neq m(^{30}\text{Si}) \rightarrow \nu \neq \nu^*$



Modèle thermodynamique : approximation harmonique

(Urey, 1947 ; Bigeleisen, 1947)

Origine vibrationnelle du fractionnement

$$m(^{28}\text{Si}) \neq m(^{30}\text{Si}) \rightarrow \nu \neq \nu^*$$

$$\nu \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$



Dans l'approximation harmonique :

$$\Delta F = \sum_i h(\nu_i - \nu_i^*) + k_B T * \ln \left(\frac{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i^*}{kT}}} \right)$$

- ν^* : fréquences vibrationnelles de $\text{Mg}_2^{30}\text{SiO}_4$
- ν : fréquences vibrationnelles de $\text{Mg}_2^{28}\text{SiO}_4$

→ α est calculé à partir des fréquences vibrationnelles.

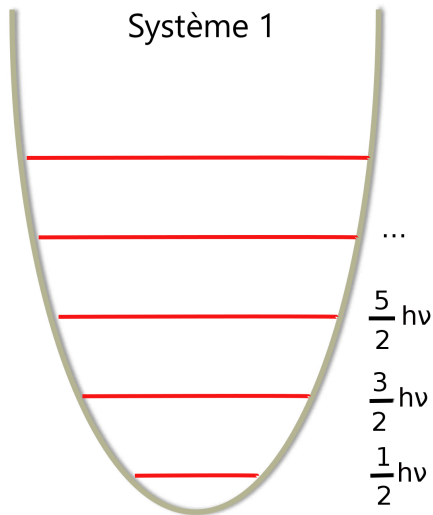
Système 1



Origine vibrationnelle du fractionnement

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

Modèle harmonique de liaison



Origine vibrationnelle du fractionnement

$$\nu = \sqrt{\frac{k}{m}}$$

(Dupuis 2014, PhD)

Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?

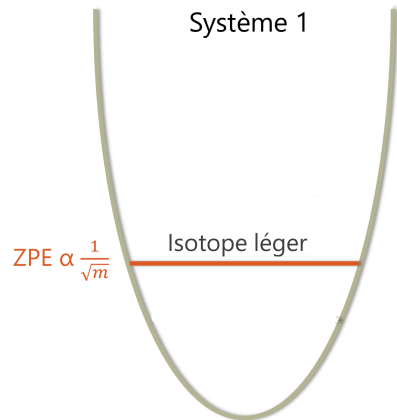


Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?

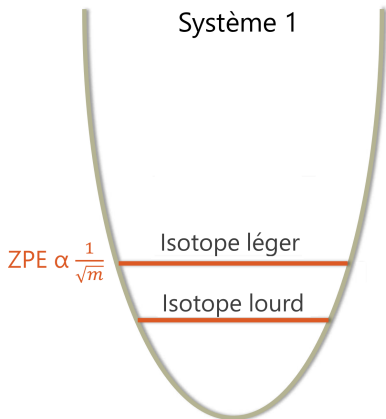
Système 1

$$\text{ZPE} \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

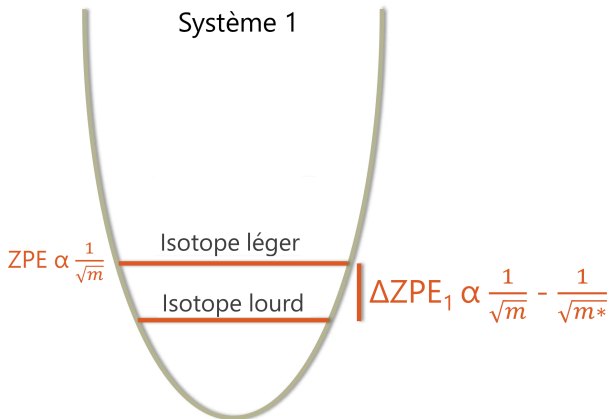

Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?



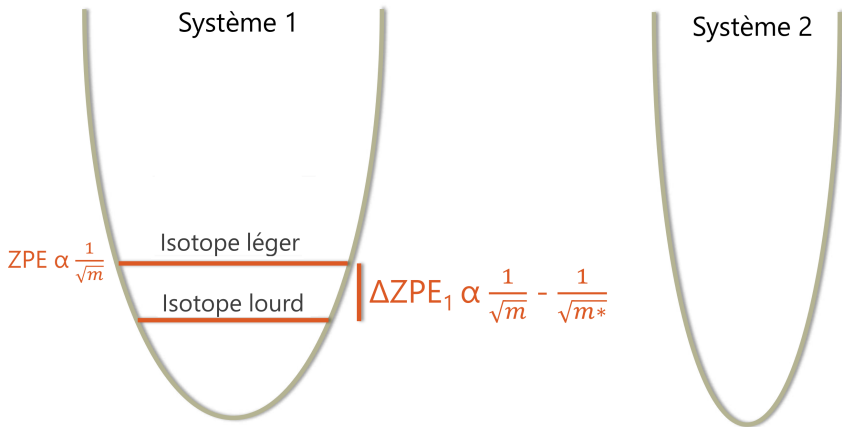
Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?



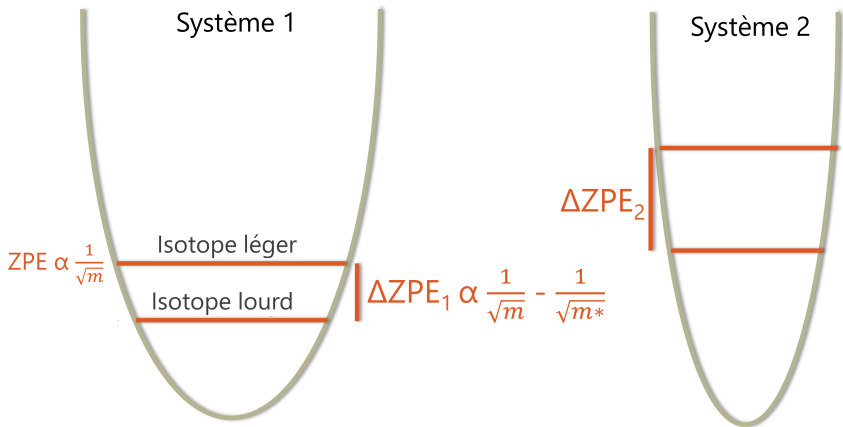
Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?



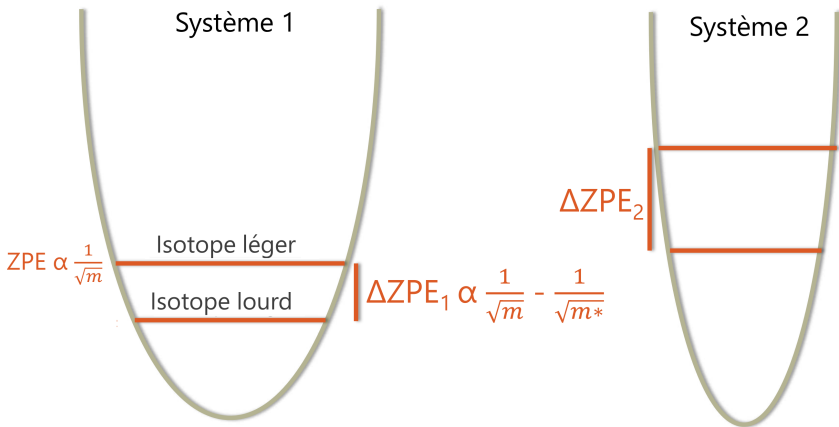
Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?



Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?

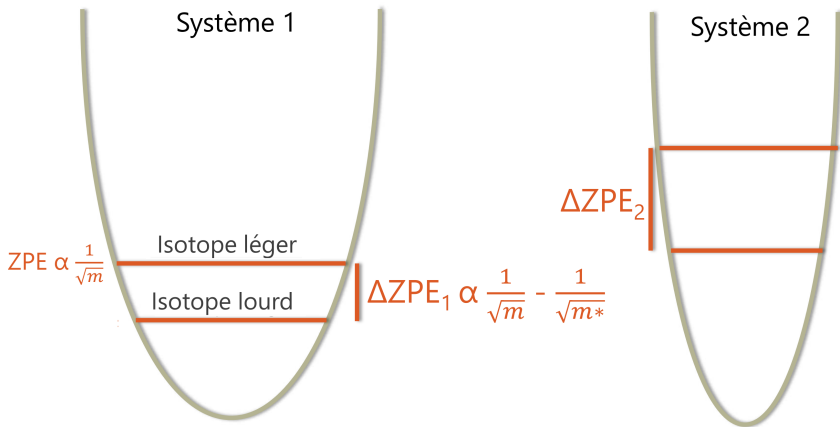


Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?



$$\ln \alpha = \Delta ZPE_1 - \Delta ZPE_2$$

Pourquoi les isotopes fractionnent-ils ?



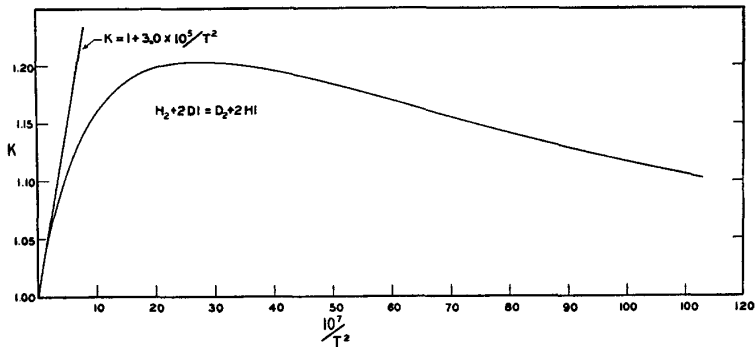
$$\ln \alpha = \Delta ZPE_1 - \Delta ZPE_2 \quad \rightarrow \quad \text{Effet nucléaire quantique}$$

- Urey 1947, Bigeleisen 1947 :

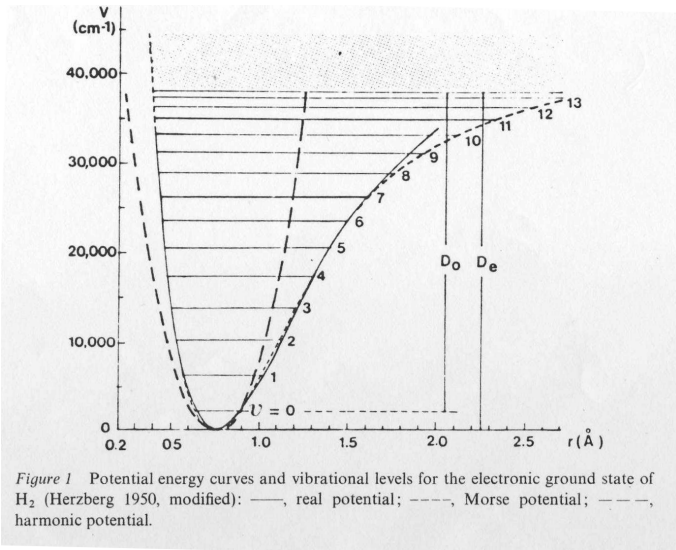
TABLE III.*

	ω_e	$X_e\omega_e$	B_0	σT
H ₂	4405.30	125.325	59.338	85.387
D ₂	3117.05	63.034	29.904	43.032
HI	2309.53	39.73	6.459	9.295
DI	1640.18	20.04	3.258	4.688

* The vibrational frequencies for H₂ and D₂ are those reported by G. K. Teal and G. E. MacWood, J. Chem. Phys. 3, 760 (1935). The B_0 values are calculated from the tables in Herzberg (footnote to Table II). The vibration frequency for HI is taken from Herzberg also and was used to calculate the frequency for DI.



Modèle de puits de potentiel



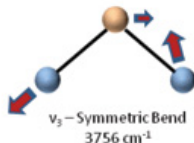
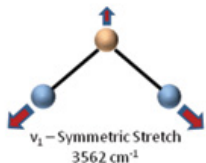
Richet et al. 1977

ν expérimental, anharmonique \rightarrow ν harmonique

Modèles de champ de force

2 atomes \rightarrow 1 fréquence

N atomes \rightarrow $3N-3$ fréquences



On ajuste les raideurs pour retrouver les fréquences “standard”
 $m \leftrightarrow m^*$ pour fréquences “substituées”

$$\nu \rightarrow \nu^*$$

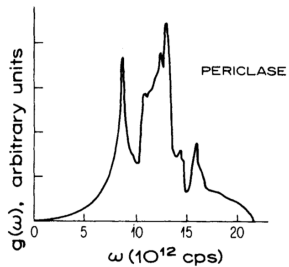
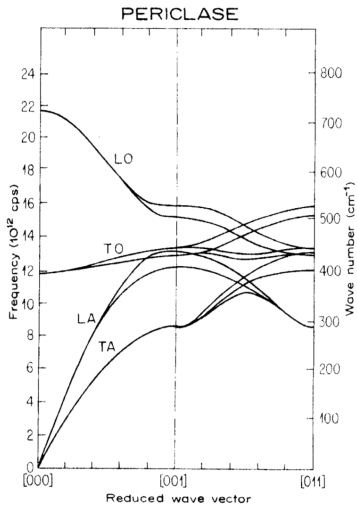
- besoin fréquences expérimentales *harmoniques* (modèles de puits de potentiel)
- isotopologues rares : souvent calculé (modèles de champs de force)

→ composés moléculaires simples Richet et al. 1977 : HCN, CH₄.

→ isotopes légers avec $\nu_i - \nu_i^*$ important

	H ₂ ¹⁶ O	D ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
ν_{OH} (cm ⁻¹)	3835.37	2762.84	3827.59

Les solides

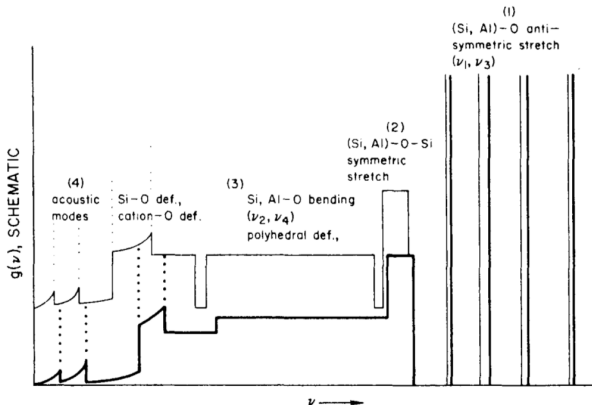


Kieffer 1979

Les solides : Modèles de dispersion

CaCO₃ (McCrea 1950); Quartz (Kawabe 1978); Albite, anorthite, muscovite, diopside.... (Kieffer 1982)

Il faut les propriétés vibrationnelles complètes, mais IR, Raman donnent uniquement centre de zone. → modèle de Kieffer



Kieffer 1982

- Modèle thermodynamique, approximation harmonique
- (Données vibrationnelles expérimentales)
- Modèle de puits de potentiel pour extraire fréquences harmoniques
- Modèle de champ de forces pour les isotopologues non mesurés
- Pour les solides : modèles de “dispersion”

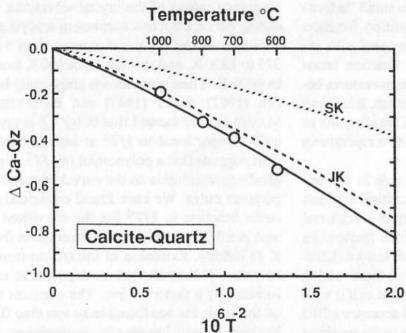
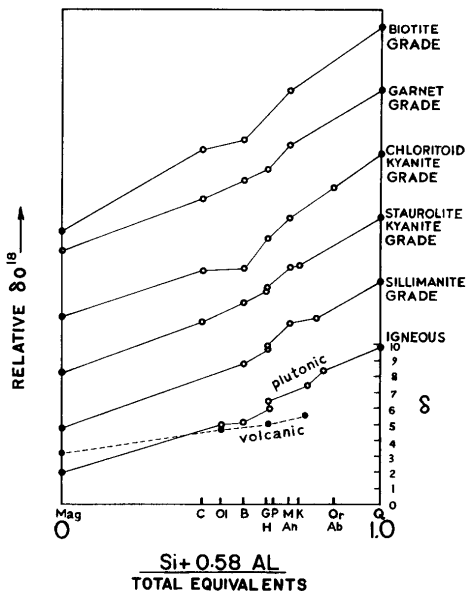
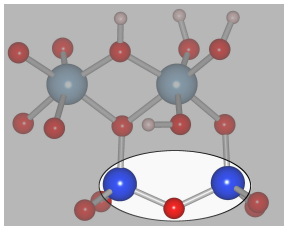


FIG. 5. Oxygen isotopic fractionation between calcite and quartz. Experimental data points are from CLAYTON *et al.* (1989); theoretical curves are from KIEFFER (1982) (dotted line SK) and recalculated from the data of KAWABE (1978) (dashed line IK). Solid line is obtained by multiplying

→ Clayton & Kieffer 1991 :
calculs ne servent qu'à fitter
les données

Rationalisation : Lien entre fractionnement et structure.

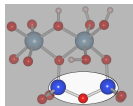
- Garlick 1966 →
- Bonding type :
Taylor & Epstein 1962
- Increment method :
Richter, Smyth, Zheng, Hoffbauer
1988-94 :



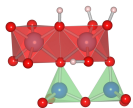
Oxygen and silicon isotope geochemistry

Laws already proposed :

- for oxygen, based on empirical observations

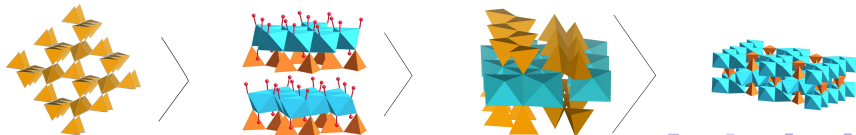


- Bonding-type approaches : At_1-O-At_2 has the same isotopic content whatever the material [Taylor and Epstein 1962](#)

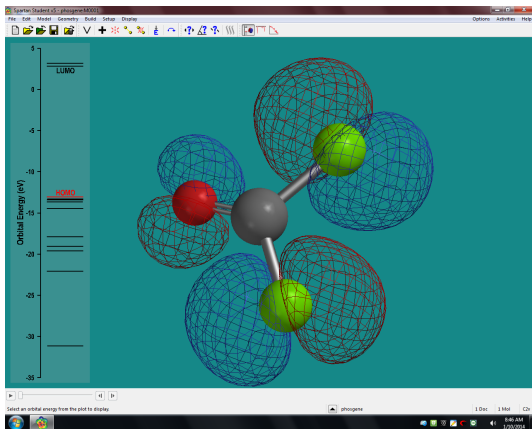


- Increment method : the contribution of a given Cat-O bond is depending on the cationic coordination of the Cat cation [Zheng 1991](#)

- for silicon, based on theoretical considerations : higher polymerization of the silicate network leads to heavier isotopic content [Grant 1954](#)



Calculs atomistiques

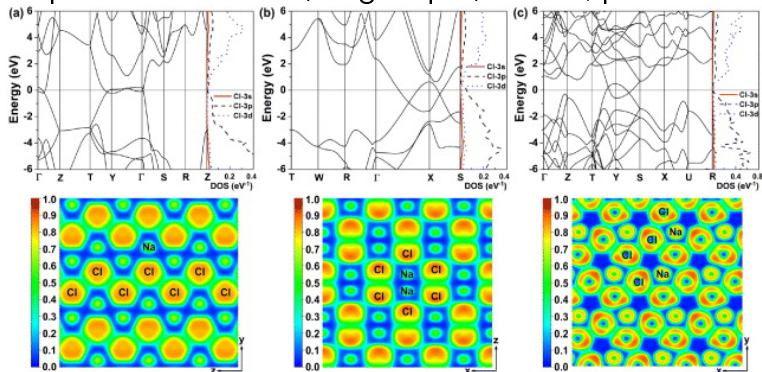


Chimistes, Gaussian, depuis 1970 : fonctions Gaussiennes, molécules
Réactivité, géométrie, propriétés...

Première étude de fractionnement isotopique : Yamaji 2001.
(nucléaire)

Codes : Quantum-Espresso, Ab Initio : ondes planes,
pseudopotentiels, solides périodiques

Propriétés de conduction, magnétiques, stabilité, pression...



Chen & Ma 2012

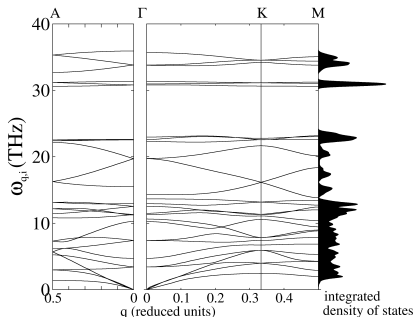
Début des calculs sur les solides : Schauble 2006.

→ Spécialisation des codes, communautés

Théorie de la fonctionnelle de densité
Ondes planes, pseudopotentiels (PWSCF code)
(Fonctionnelle PBE, NCPP)

Pour chaque phase :

- 1 Relaxation de la structure.
- 2 Calcul des phonons sur une grille uniforme de la zone de Brillouin, à l'aide de la théorie de la réponse linéaire.
- 3 Calcul du fractionnement.



Courbe de dispersion du α -quartz

→ Les méthodes *ab initio* (PWSCF code) permettent un calcul complet des propriétés vibrationnelles des solides et des gaz.

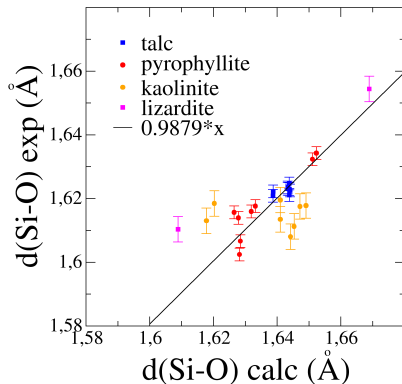
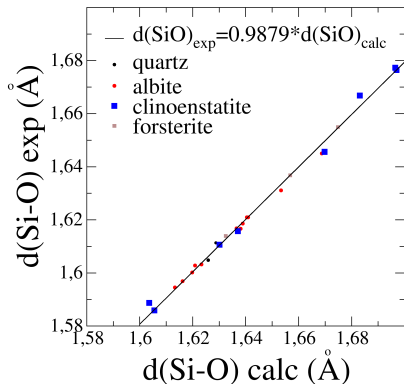
Avant :

- Modèle thermodynamique, approximation harmonique
- (Données vibrationnelles expérimentales)
- Modèle de puits de potentiel pour extraire fréquences *harmoniques*
- Modèle de champ de forces pour les isotopologues non mesurés
- Pour les solides : modèles de “dispersion”

Maintenant :

- Modèle thermodynamique, approximation harmonique
- approximation physique (fonctionnelle), effet *a priori* systématique
- approximations numériques, contrôlables (en principe)

Propriétés structurales



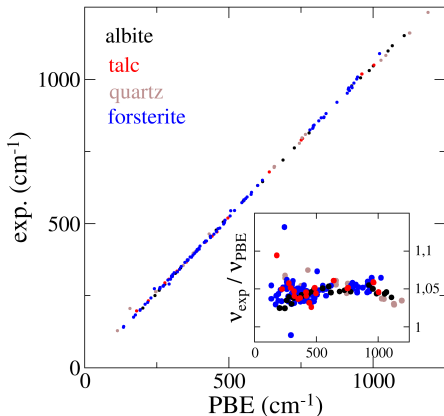
Pour les structures bien contraintes : 1.2% de sur-estimation des calculs.

Pour les phyllosilicates : pas si bien contraints ?

Propriétés vibrationnelles

Attribution difficile : faible cristallinité, faible symétrie.

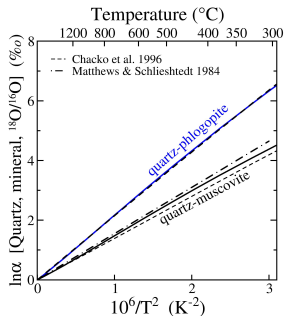
Balan et al. : IR kaolinite, lizardite



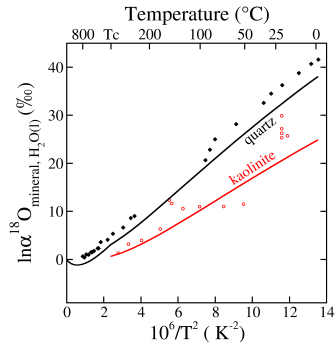
- Comparaison des fréquences Raman
- sous-estimation systématique de 5% par le calcul
- pour le talc comme pour le reste
- les fréquences d'élongation OH sont une autre histoire

Succès : Comparaison à l'expérience Méheut et al 2007

quartz/calcite-minéral/calcite exp.



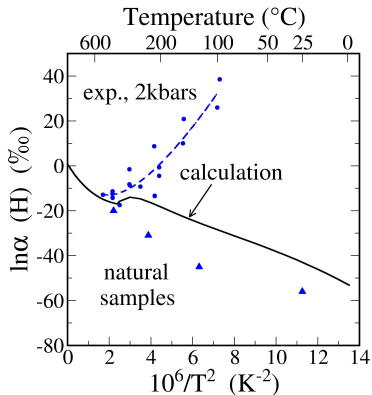
mineral/vapor (calc) - liquid/vapor (exp.)



- Fractionnements minéral-minéral (anhydres) : parfait
- Eau et minéraux hydratés : le calcul “manque” l'anharmonicité de H $_2\text{O}$, incertitude sur les données basse température.

Clayton et al. 1989 ; Chiba et al. 1989, Horita and Wesolowski 1994, Sheppard and Gilg 1996, Saccoccia et al 1998, Xu and Zheng 1999, Vitalli et al 2000

Fractionnement lizardite-eau : mieux que l'expérience ?



Méheut *et al.* 2009

Our calculation confirms the calibration based on natural samples

Experimental calibration :
pressure effects ?

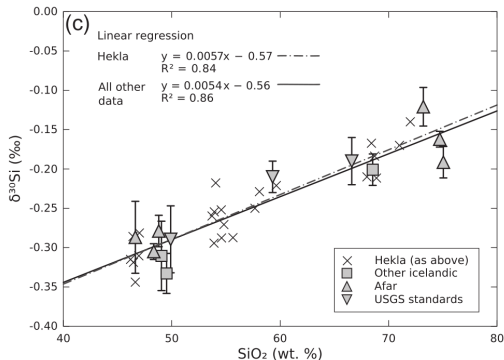
Wenner & Taylor 1973, Sakai & Tsutsumi 1978

- Nouveaux systèmes isotopiques : Si, Fe, Zn...
 $\frac{\Delta m}{m} \ll \rightarrow$ effets “subtils”
- Espèces en solution, fractionnement minéral-solution

Les isotopes du silicium lors de la différenciation magmatique

Vérifier l'homogénéité du manteau.

(Savage et al. 2010, 2011, 2012)



Correlation avec SiO_2 .

Explication : les minéraux ayant un réseau silicaté plus polymérisé seront plus lourds

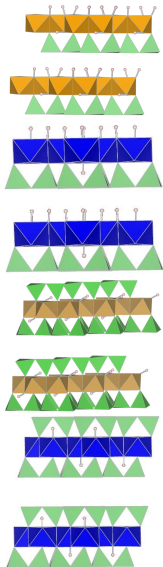
Origine : Etude de Grant (1954)

(Savage et al. 2011 *Silicon isotope fractionation during magmatic differentiation*)

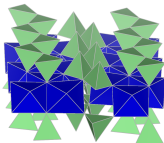
→ important de comprendre les paramètres déterminant le fractionnement de Si

Minéraux étudiés : 9 structures, 4 familles

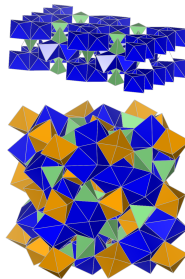
Phyllosilicates



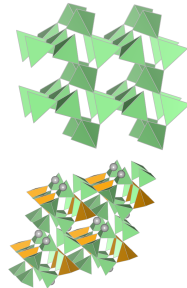
Inosilicates



Nesosilicates

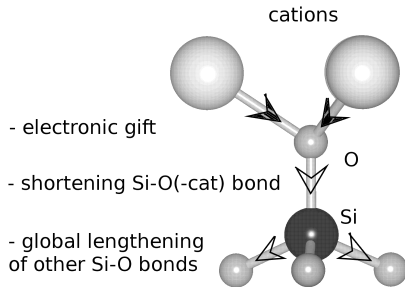


Tectosilicates



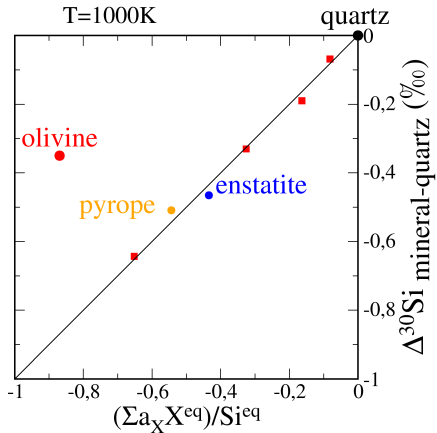
Effet de don d'électrons

$$\Delta^{30}\text{Si}_{\text{qtz}}^{\text{min}} = \frac{\sum_X a_X(T) X^{\text{eq.}}}{\text{Si}^{\text{eq.}}}$$



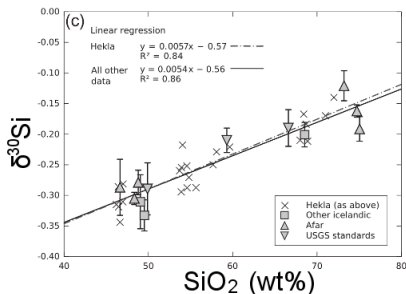
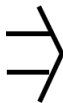
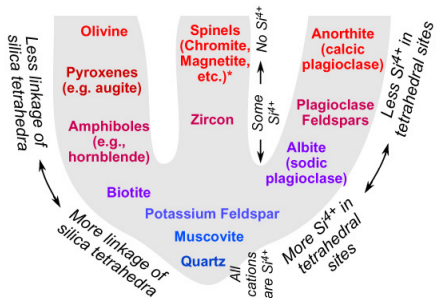
Meheut and Schauble 2014

Don d'électrons → effet de χ

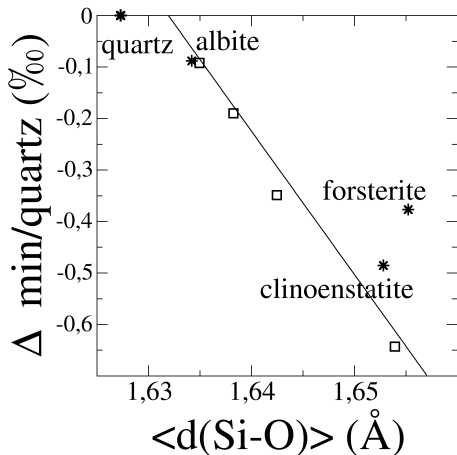


Application to magmatic differentiation : light Si isotopes follow electropositive cations

- we assume $\Delta^{30}\text{Si}_{qtz} = \frac{\sum X a_X(T) X^{eq.}}{S_j^{eq.}}$ valid for a silicate melt
 - Si isotopes driven by chemical partitioning
- Bowen series : Ca, Mg precipitate; Si stays in the melt
 - differentiation drives up $\delta^{30}\text{Si}$ and % SiO_2 of the melt

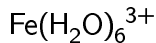
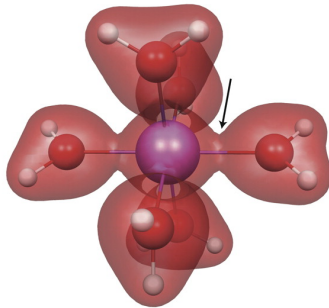
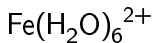
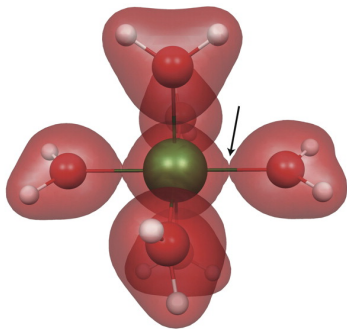


Corrélation fractionnement/distances



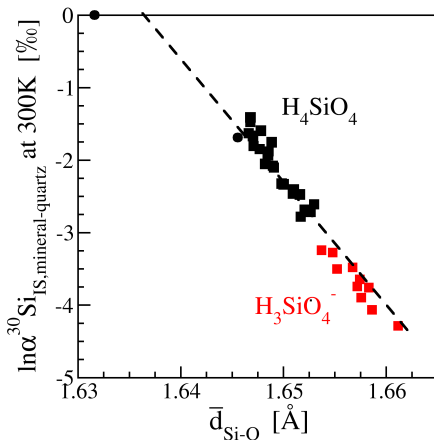
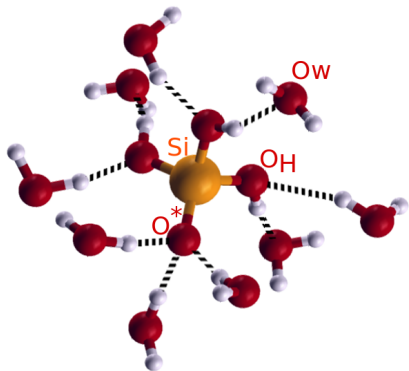
Le problème des espèces en solution

Modèles de “grappes” : Yamaji (Li) ; Zeebe (B) ; Schauble, Anbar, Rustad (Fe, Mg, Ca) ; Fuji (Fe, Zn, Ni, Cu)

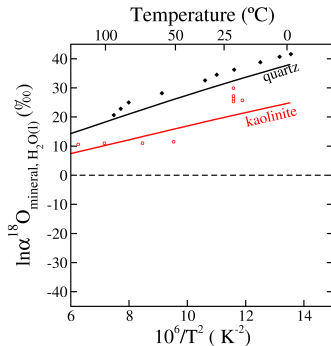
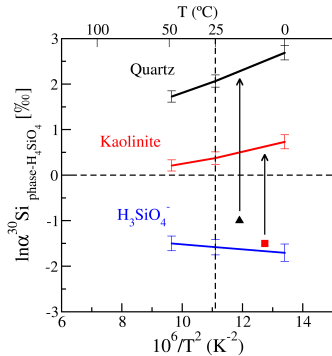


Le problème du désordre configurationnel

Dynamique moléculaire suivie du trempage des configurations inhérentes : [Rustad 2008-](#), [Dupuis et al. 2015](#), [Pinilla et al. 2015](#).



Dupuis et al. 2015



→ comportement très différent des nouveaux systèmes.
Hors-équilibre... ; Influence de la spéciation

Influence de la spéciation

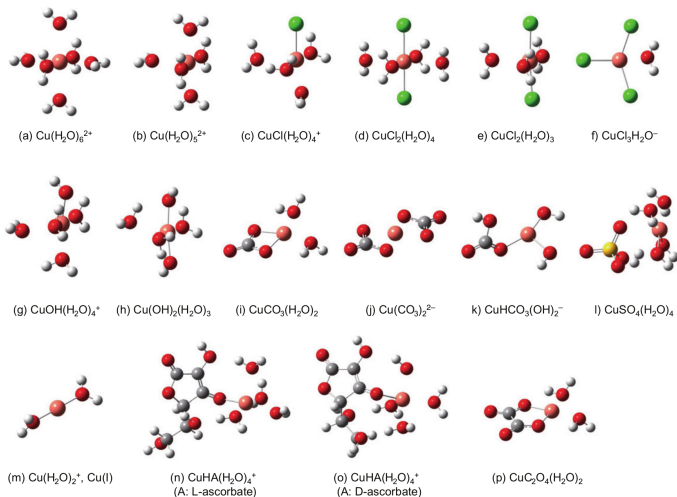
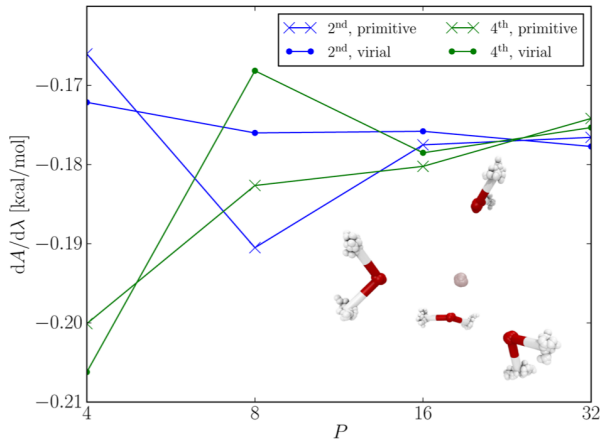


Fig. 2. Molecular structures of hydrated Cu^+ , Cu^{2+} , and aqueous $\text{Cu}(\text{II})$ species. The structures are drawn using GaussView5 (Gaussian Inc.) (Dennington et al., 2009). Symbol keys: Cu (vermilion), Cl (green), S (yellow), O (red), C (gray), and H (white).

- Voies futures du calcul des solutions
- le couplage ou la fin des chapelles
- Au-delà de l'équilibre ?
- Au-delà du fractionnement ?

Voies futures du calcul des solutions



Dynamique Moléculaire des Intégrales de Chemin :
Markland & Berne 2012 ; Marsalek *et al.* 2014 ; Pinila *et al.* 2015 ;
→ au-delà de l'approximation harmonique

Les chapelles :

- Communauté des chimistes
- Communauté des physiciens du solide
- Communauté des physiciens des liquides
- ...

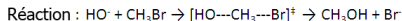
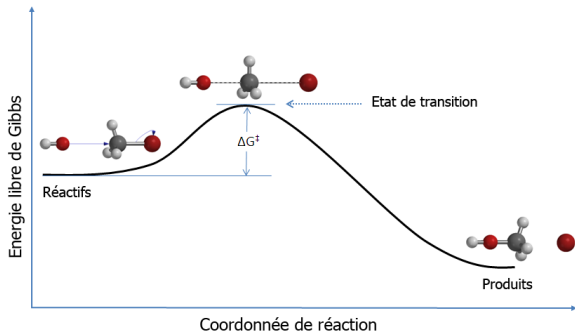
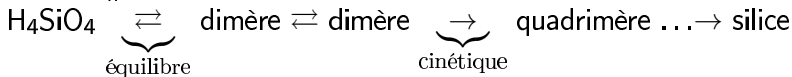
A faire :

- couplage entre les codes.
- inter-validations

Au-delà de l'équilibre? Précipitation de la silice

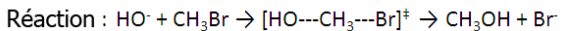
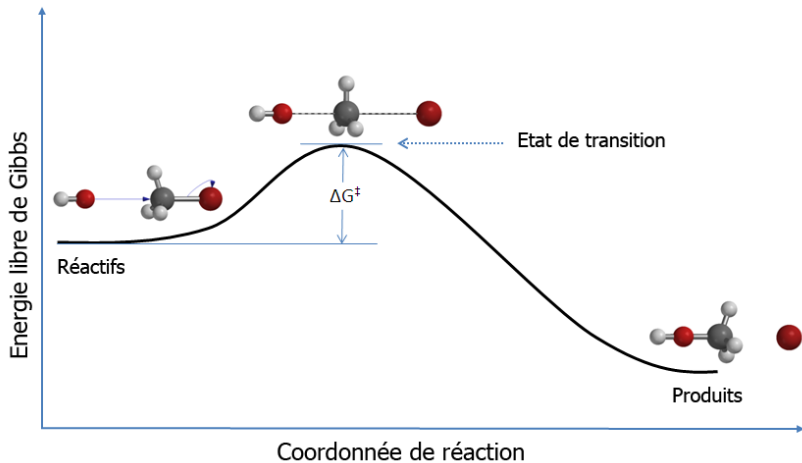
- Expériences de Geilert
- Travaux expérimentaux sur la précipitation de la silice

Modèle #1 : oligomérisation :



Théorie de l'état de transition

Fractionnement cinétique



Théorie de l'état de transition

Au-delà de l'équilibre? Précipitation de la silice

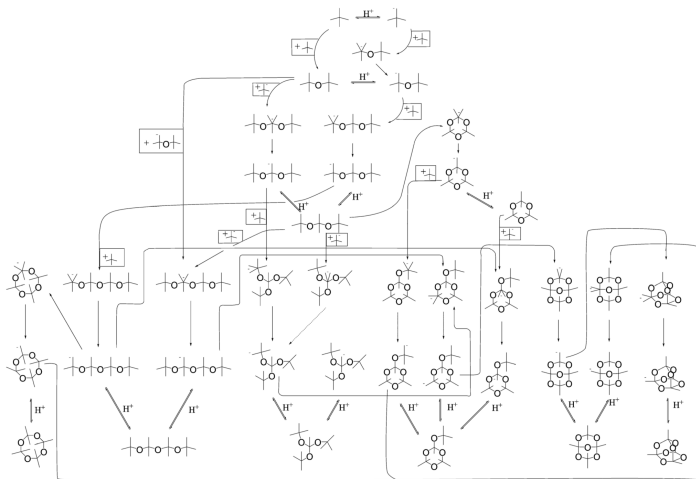


Fig. 1 The complete singly-charged base catalyzed tetramer formation model considered in the current work. All lines are terminated by OH groups; intersecting lines represent Si atoms (omitted for clarity).

McIntosh 2013. "Oligomérisation" de la silice.
Chapelle de la combustion.

Au-delà de l'équilibre? Précipitation de la silice

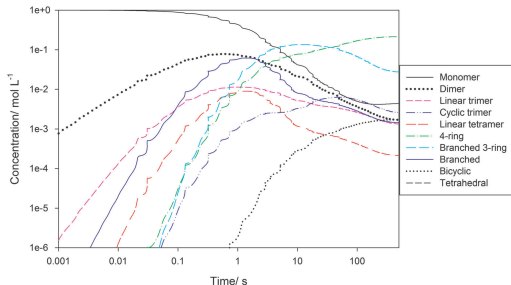


Fig. 4 The simulated yields of silica oligomers (summed over all neutral and anionic species) at 25 °C and pH = 8.5, with an initial H_4SiO_4 concentration of 1.0 mol L^{-1} .

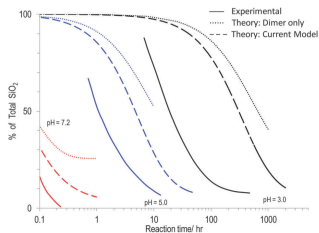


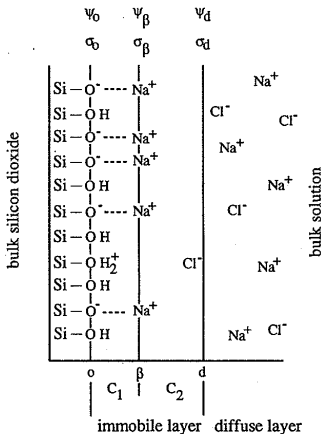
Fig. 5 Changes in monomer concentration as a function of time and pH. Experimental data is compared with the predictions of a dimer-only model¹⁵ and the dimer model augmented with trimer and tetramer reactions (current study).

McIntosh 2013. “Oligomérisation” de la silice.
Chapelle de la combustion.

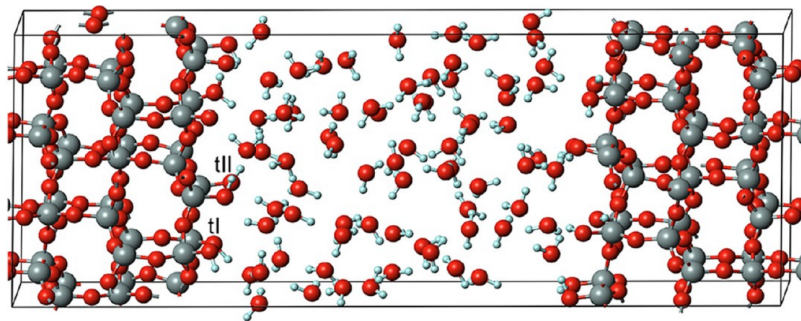
Au-delà de l'équilibre? Précipitation de la silice

Modèle #2 :
attachement à la surface

Dove and Elston 1992



Au-delà de l'équilibre? Précipitation de la silice

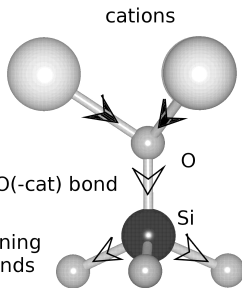


Kubicki et al. 2012. "A New Hypothesis for the Dissolution Mechanism of Silicates". Chapelle des Sciences de la Terre.

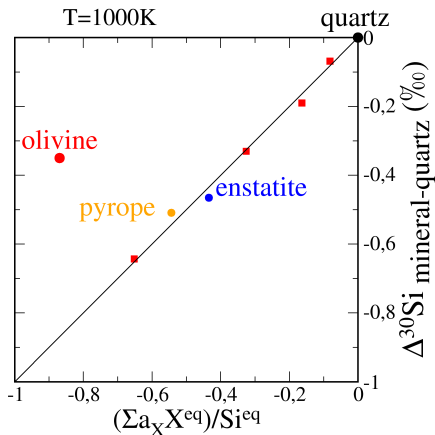
Au-delà du fractionnement ?

$$\Delta^{30}\text{Si}_{\text{qtz}}^{\text{min}} = \frac{\sum_X a_X(T) X^{\text{eq.}}}{S_i^{\text{eq.}}}$$

- electronic gift
- shortening Si-O(-cat) bond
- global lengthening of other Si-O bonds



Meheut and Schauble 2014



Don d'électrons → effet de χ

Au-delà du fractionnement ?

Explorer les liens entre le fractionnement et d'autres propriétés physiques : solutions solides.

Fultz 2010, Vibrational Thermodynamics of Materials

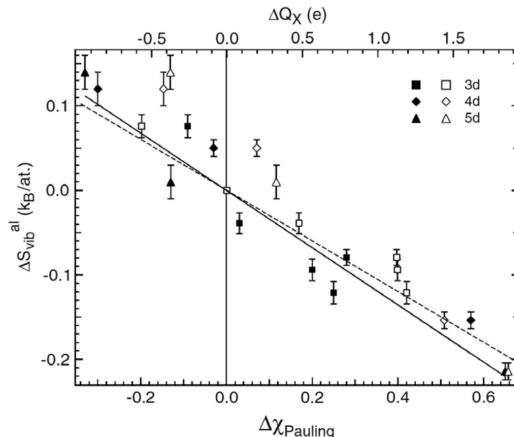


Fig. 46. Neutron-weighted vibrational entropy of alloying, $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{al}}$, plotted versus difference in Pauling electronegativity $\Delta \chi$ (solid symbols) between solute and V, and Bader charge transfer on solute ΔQ_X (open symbols). The solid (dashed) line is a linear fit of $\Delta S_{\text{vib}}^{\text{al}}$ versus ΔQ_X . After [375].