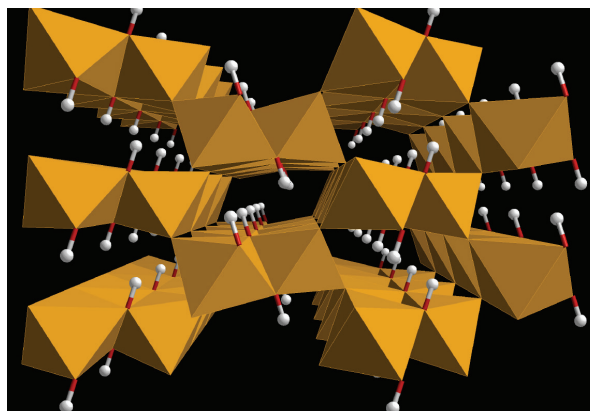


## Les archives de la Terre : une histoire incertaine de masse et de température ?

*La géochimie isotopique s'attache à mesurer et à comprendre les compositions isotopiques des matériaux naturels, traceurs des processus physico-chimiques façonnant notre planète. C'est par exemple le cas des isotopes du fer et de l'oxygène des oxydes de fer qui se forment à la surface de la Terre et reflètent donc les changements des paramètres physico-chimiques liés au fonctionnement des enveloppes fluides de la planète et à son climat. L'interprétation des mesures est cependant conditionnée par la connaissance précise des processus qui conduisent au fractionnement isotopique. Ainsi, dans des conditions d'équilibre thermodynamique, les isotopes s'enrichissent préférentiellement dans certaines phases, au détriment d'autres, en raison des dépendances contrastées à la masse atomique de leurs énergies libres vibrationnelles. Cet effet subtil, d'origine quantique, s'atténue à haute température et reste délicat à quantifier, que ce soit par des étalonnages expérimentaux, par la détermination expérimentale des propriétés spectroscopiques et thermodynamiques des matériaux, ou encore par des approches purement théoriques. Depuis une dizaine d'année, l'IMPMC a développé la modélisation théorique de ces effets de fractionnement, en s'appuyant sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). En collaboration avec des géochimistes isotopiques de l'université de Chicago et des physiciens de l'Argonne National Laboratory, de l'université Lille 1 et du King's College London, les chercheurs de l'IMPMC<sup>1</sup> ont récemment analysé le fractionnement des isotopes du fer dans la goethite ( $\alpha$ -FeOOH, Fig. 1).*

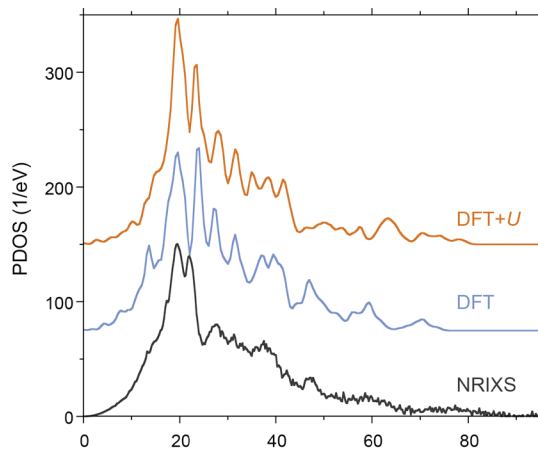


**Figure 1**

Structure de la goethite ( $\alpha$ -FeOOH) avec ses doubles chaînes d'octaèdres  $\text{FeO}_6$  alignées le long de l'axe cristallographique  $c$  et formant des canaux dans lesquels pointent les hydroxyyles.

Dans cette étude, les résultats théoriques ont été confrontés à ceux issus de techniques expérimentales spécifiques permettant d'accéder aux propriétés vibrationnelles des minéraux ferrifères. Il s'agit d'une part de l'analyse de la dépendance en température des spectres Mössbauer et d'autre part de la détermination de densités d'états vibrationnelles partielles par diffusion inélastique des rayons X induite par résonance nucléaire (NRIXS). L'application de ces techniques à la géochimie isotopique est relativement récente. Dans le cas de la goéthite, des divergences significatives existaient entre les propriétés de fractionnement isotopique du fer obtenues à partir de ces différentes données et à ce titre le développement d'une approche purement théorique du fractionnement isotopique à l'équilibre s'est révélée cruciale.

L'acquisition de nouvelles mesures NRIXS et la confrontation des résultats expérimentaux aux calculs *ab initio* ont permis d'une part, de perfectionner la procédure de traitement des données NRIXS et, d'autre part, d'améliorer significativement l'accord observé entre expérience et théorie (Fig. 2). Ces nouvelles données proposent une nouvelle loi de fractionnement isotopique du fer en fonction de la température, se distinguant des lois de fractionnement plus anciennes obtenues à partir de mesures par spectroscopie Mössbauer. Les calculs *ab initio* révèlent également l'absence presque totale de fractionnement isotopique de l'oxygène entre la goéthite et l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) à l'équilibre, les deux minéraux coexistant souvent, même aux plus petites échelles, dans les échantillons naturels de sol. Enfin, l'effet de la structure réelle des minéraux (substitutions, lacunes, taille de grain) apparaît comme une piste de réflexion pour expliquer la variabilité des propriétés de fractionnement des isotopes du fer de la goéthite.



**Figure 2**

*Densité d'états vibrationnels des atomes de fer de la goéthite, calculée selon deux méthodes (DFT ou DFT+U) et mesurée (NRIXS). A partir de ces dernières, il est possible de remonter à la constante de force du fer puis au facteur de fractionnement isotopique à l'équilibre.*

Plus généralement, cette étude ainsi que les travaux effectués sur d'autres minéraux ferrifères (hématite, pyrite) démontrent l'intérêt de combiner ces approches théoriques et spectroscopiques pour participer efficacement aux progrès dans le domaine grandissant de la géochimie des isotopes stables non-traditionnels.

### Référence

"Reduced partition function ratios of iron and oxygen in goethite"

Blanchard M., Dauphas N., Hu M.Y., Roskosz M., Alp E.E., Golden D.C., Sio C.K., Tissot F.L.H., Zhao J., Gao L., Morris R.V., Fornace M., Floris A., Lazzeri M. & Balan E.

*GEOCHIMICA ET COSMOCHIMICA ACTA* (2015), DOI:10.1016/j.gca.2014.12.006

### Contact

Marc Blanchard : marc.blanchard@imPMC.upmc.fr