

EVOLUTION DE L'OUVAROVITE A HAUTE PRESSION (50, 60, 70 GPa) LOCALISATION DU CHROME DANS LE MANTEAU INFERIEUR TERRESTRE

Reçu le 30/05/1999 – Accepté le 05/06/2001

Résumé

Le chrome est un élément qui rentre en faible quantité dans la composition chimique globale de la Terre. Si la localisation de certains éléments est bien connue, pour d'autres, tels le calcium et le chrome, les phases-hôtes ne sont pas encore identifiées. Des expériences de haute pression et haute température sont conduites sur un grenat riche en chrome, l'ouvarovite, de formule chimique $\text{Ca}_3(\text{Cr}_{0.54}, \text{Al}_{0.26}, \text{Fe}_{0.09}, \text{Ti}_{0.11})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ en vue d'identifier les phases qui pourraient accueillir le chrome dans les conditions du manteau terrestre. Les échantillons d'ouvarovite sont soumis à des pressions variant entre 50 et 70 GPa, chauffés avec un laser YAG de 60 W jusqu'à des températures de l'ordre de 2500 K et observés en microscopie électronique en transmission. Les observations et analyses montrent que dans ces conditions extrêmes, l'ouvarovite se décompose en quatre phases de haute pression : la pérovskite calcique CaSiO_3 renfermant 3% d'aluminium, l'oxyde de chrome Cr_2O_3 , l'oxyde de fer Fe_2O_3 et l'oxyde d'aluminium Al_2O_3 probablement avec des structures de corindon. Aucune nouvelle phase de haute pression du type Cr_2SiO_5 n'a été mise en évidence dans nos expériences. Il est probable que cet élément mineur rentre comme substitut de l'aluminium dans la pérovskite magnésienne $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al}, \text{Cr})\text{O}_3$, la solubilité de l'aluminium dans cette dernière phase étant de l'ordre de 20% par mole, ou dans l'une des nombreuses phases alumineuses de haute pression telles $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ou Al_2SiO_5 mises en évidence récemment.

Mots clés : chrome, ouvarovite, manteau terrestre, phases haute pression, localisation du chrome.

Abstract

Chromium is a minor element in the bulk chemical composition of the Earth. If the localization of the main elements in the earth mantle is well known, for others elements, such chromium, its host phases are not known yet. In order to identify these possible crystalline hosts in conditions of the earth mantle, high-pressure and high-temperature experiments are performed on uvarovite, a chromium-rich garnet of $\text{Ca}_3(\text{Cr}_{0.54}, \text{Al}_{0.26}, \text{Fe}_{0.09}, \text{Ti}_{0.11})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ composition. Samples of uvarovite are brought to pressures between 50 and 70 GPa and temperatures of about 2500 K in a 50 W YAG laser-heated diamond anvil cell. The recovered high-pressure phases are studied by analytical transmission electron microscopy (ATEM). In these extreme conditions, observations and analyses show that the uvarovite dissociates in four phases : CaSiO_3 perovskite containing about 3 mol% of Al_2O_3 , chromium oxide Cr_2O_3 , the iron oxide Fe_2O_3 and Al_2O_3 oxide exhibiting probably the corindon-type structure. No new high-pressure phase of Cr_2SiO_5 composition is observed in our experiments as it was expected. It is likely that this minor element goes in Mg-perovskite $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al}, \text{Cr})\text{O}_3$ as a substitute of aluminium, the Al-solubility in this last phase being about of 20 mol%. In another hand, one of the numerous aluminous high-pressure phases such $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ or Al_2SiO_5 encountered recently could also accomodate the chromium of the deep mantle.

I. AHMED ZAID

Institut des Sciences
de la Nature
Université Mouloud
Mammeri
Tizi Ouzou, Algérie

M. MADON

Laboratoire des
Géomatériaux
Université Marne La Vallée
Paris, France

ملخص

يدخل عنصر الكروم بنسبة صغيرة في التركيب الكيميائي الكلي للأرض. وإذا كان تموقع ومعاينة بعض العناصر جد واضح ومعروف، فإنه بالنسبة لعناصر أخرى كالكالسيوم والكروم تبقى أطواره القاعدية غير مشخصة. لقد قمنا بتجارب تحت ضغط ودرجة حرارة عاليتين على صخرة سيليكاتية غنية بالكروم (أوفافوريت) بهدف تشخيص الأطوار التي يمكنها استقبال الكروم في شروط الغلاف الأرضي.

واتضح من خلال الملاحظات والتحليل في هذه الظروف الحديدية أن الأوفافوريت ينحل الى أطوار ويجب الإشارة أنه لن يظهر أي طور ذي ضغط عال من Cr_2SiO_5 .

الكلمات المفتاحية: الكروم، أوفافوريت، الغلاف الأرضي، الأطوار ذات الضغط العالي، تحديد موقع الكروم.

Tous les modèles de composition chimique du manteau terrestre renferment en plus des éléments majeurs SiO_2 , MgO , FeO , des taux significatifs de CaO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 et d'autres éléments mineurs [1,2]. Il est intéressant d'identifier les principales phases qui accueillent ces derniers éléments dans le manteau inférieur terrestre. Etant donné les conditions extrêmes qui règnent dans cette volumineuse partie de l'intérieur de la Terre, ces phases doivent être caractérisées par des structures cristallines de haute pression et de haute température et de ce fait, posséder des densités relativement élevées. Faut-il rappeler que la pression varie entre 238 et 1358 Kbars et la température entre 300 K et 2500 K aux frontières du manteau inférieur terrestre, soit entre 670 et 2900 km de profondeur [2]? Si pour les éléments majeurs, les phases retenues actuellement sont la pérovskite magnésienne $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_3$ et la magnésiwustite MgO [3, 4], pour les phases alumino-calciques la question est encore fort débattue. Néanmoins, des expériences récentes nous ont permis d'établir l'existence de deux phases potentielles: la hollandite $(\text{Ca}_{0.5}\text{Mg}_{0.5})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ [5] et un polymorphe de haute pression Al_2SiO_5 [6]. Abondant dans le même sens, nous nous sommes intéressés à la localisation du chrome dans le manteau

inférieur. Notamment, il était intéressant de savoir si une phase de haute pression du type Cr_2SiO_5 isomorphe de Al_2SiO_5 pouvait exister dans cette partie profonde.

Pour ce faire et pour identifier les phases susceptibles d'accueillir le chrome, nous avons transformé de l'ouvarovite, grenat naturel riche en chrome, à des pressions de 50, 60 et 70 GPa dans une cellule à enclumes de diamant. Les échantillons obtenus ont été observés en microscopie électronique en transmission et en microscopie électronique en transmission à balayage. Dans la présente contribution, après avoir décrit la procédure expérimentale de préparation des échantillons, nous ferons part des résultats obtenus lors de ces observations pour déboucher enfin sur une discussion à propos de la localisation du chrome dans le manteau inférieur.

PROCEDURE EXPERIMENTALE

Le produit de départ utilisé dans nos expériences est de l'ouvarovite, un grenat riche en chrome provenant de l'Oural (Russie) et dont la composition en pourcentage d'oxydes a été préalablement déterminée par sonde électronique CAMEBAX (Table 1).

Oxyd.	SiO ₂	TiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total
%	37.15	03.53	00.01	00.00	03.05	34.60	00.00	00.02	05.27	16.35	00.00	00.00	99.98

Table 1: Résultats d'analyse de l'échantillon d'ouvarovite par sonde CAMEBAX donnant la proportion des différentes phases mises en évidence.

De la poudre d'ouvarovite de composition $\text{Ca}_3(\text{Cr}_{0.54}, \text{Al}_{0.26}, \text{Fe}_{0.09}, \text{Ti}_{0.11})_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, finement broyée puis séchée au four, est introduite dans un orifice de 400 μm de diamètre, aménagé dans un joint en nickel de 200 μm d'épaisseur, inséré entre les enclumes en diamant d'une cellule du type Mao-Bell (Fig. 1). Sur le plan du fonctionnement, cette dernière correspond schématiquement à un casse-noix:

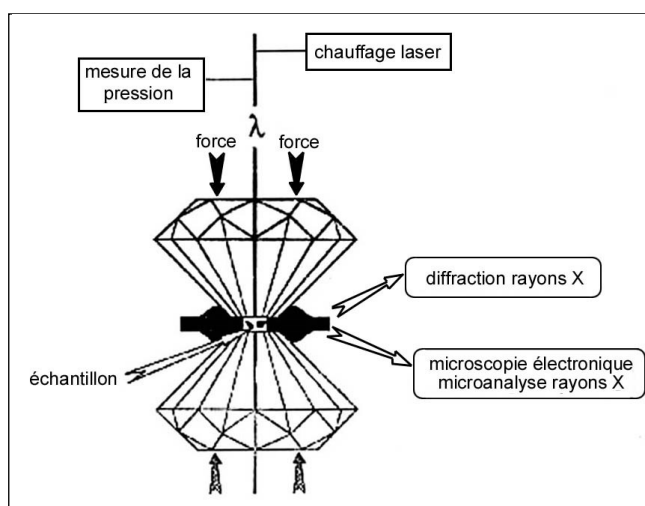


Figure 1: Schéma simplifié d'une cellule à enclumes de diamant. Entre les deux enclumes en diamant dont le diamètre de la section de contact est de 300 ou 400 μm , on place de la poudre de produit de départ dans l'orifice d'un joint en nickel. La pression est exercée par un système cylindre-piston sur lequel sont montés les deux diamants. En cours de compression, l'échantillon est chauffé au laser grâce à la transparence du diamant.

à partir d'une force de faible intensité, on développe par un système de levier une force importante qui, à son tour, est convertie en une pression énorme, l'aire de la section des enclumes de diamant étant très faible [7].

L'échantillon comprimé entre les deux enclumes est ainsi porté à la pression voulue (50, 60 ou 70 GPa). La pression maximale est mesurée indirectement au moyen de jauges de contraintes collées sur les bords de la cellule; la méthode est décrite par ailleurs [8]. L'échantillon est chauffé sous pression à des températures comprises entre 1000 et 2500 K par un faisceau laser YAG de puissance 60 W grâce à la transparence du diamant. Les bandes chauffées sont parallèles, leur largeur est de 30 μm environ, correspondant à l'épaisseur du spot laser qui balaie l'échantillon avec une vitesse moyenne de l'ordre de 100 $\mu\text{m}/\text{s}$ (Fig. 2).

Ce procédé de chauffage nous permet de distinguer la zone transformée de celle non transformée pendant les observations en microscopie électronique à transmission et d'apprécier la géométrie thermique de l'échantillon. On estime que la température au bord de la bande chauffée se

situe dans la gamme 1000 ± 400 K; moyennant un gradient thermique de 50 à 100 K/ μm [9, 10], elle sera de l'ordre de 2200 ± 800 K en sa partie centrale.

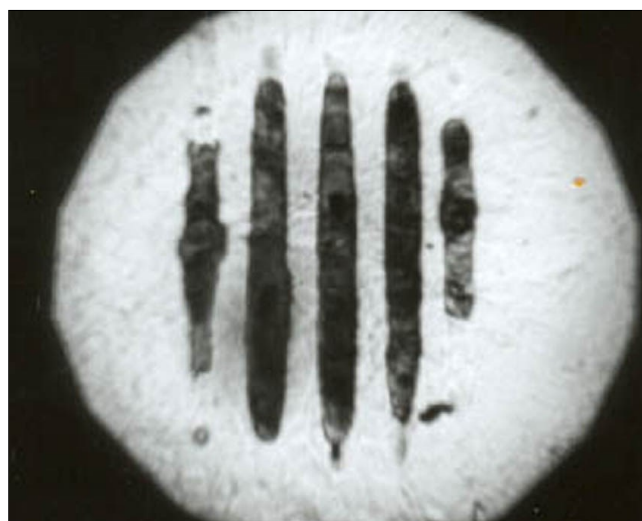


Figure 2: Photographie d'un échantillon chauffé en bandes pour observation en microscopie électronique avant amincissement. La photographie est prise sous un microscope photonique. Le diamètre de l'échantillon est d'environ 400 μm .

Après une décompression lente et progressive (environ 1 GPa/mn), l'échantillon est soigneusement extrait du joint métallique, collé en sandwich avec de l'araldite entre deux paires de grilles de cuivre croisées formant un trou rectangulaire de $(250 \times 250) \mu\text{m}^2$. Il est ensuite soumis à

bombardement ionique par deux faisceaux d'argon dans un amincisseur sous une tension d'accélération de 5 kV et un courant de quelques μA jusqu'à apparition d'un orifice. L'amincissement dure de 3 à 8 heures selon la dureté et l'épaisseur de l'échantillon. Les faisceaux sont inclinés à 12° par rapport à la surface de l'échantillon de manière à obtenir des zones biseautées observables de 0.2 à 0.4 μm autour du trou.

A l'issue de l'opération d'amincissement, une très fine pellicule de carbone est déposée à la surface de l'échantillon dans un évaporateur pour éviter l'accumulation de charges au moment des observations sous le faisceau électronique. Ainsi, l'échantillon est fin prêt pour l'observation en microscopie électronique à transmission.

Les échantillons obtenus sont observés dans un microscope électronique à transmission du type JEOL 2000 EX, muni d'un système de microanalyse EDX du type TRACOR TN 5400. Les électrons sont produits et accélérés sous une tension de 200 kV; en conditions idéales, la résolution point par point de cet outil peut atteindre 3 Å. On peut réduire la taille de l'image de la sonde jusqu'à 60 Å et travailler en balayage pour accomplir notamment des analyses sur des grains de taille réduite avec une précision de l'ordre de 5 atomes % autour d'une valeur moyenne. L'information recueillie à partir de la microscopie électronique est riche et variée:

- les images nous renseignent sur la morphologie des phases obtenues, leurs contacts, leurs relations, les défauts cristallins, etc.

- les clichés de diffraction nous permettent d'identifier les structures cristallines des phases. Signalons toutefois qu'en cas de phase à structure cristalline inconnue, il est nécessaire d'utiliser la diffraction X pour identifier complètement la structure de la phase.

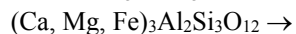
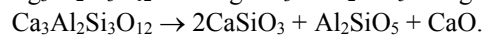
- la microanalyse nous renseigne sur la composition chimique des phases obtenues, d'abord de manière qualitative, ensuite, avec une précision remarquable, par la mise en œuvre d'une technique sur laquelle nous reviendrons plus loin.

La détermination des compositions des phases observées est réalisée à l'aide de la sonde Si(Li) TRACOR NORTHERN montée sur la colonne du microscope. Les oxydes Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 et la pérovskite CaSiO_3 , préalablement analysés sur une sonde CAMEBAX, sont utilisés comme témoins. Les raies du spectre de rayons X collectées sont comparées à celles des standards introduits à l'aide du programme d'ajustement MicroQ. Le passage des concentrations apparentes aux concentrations réelles est effectué à l'aide du programme MTF (Metallurgical Thin Film). Ces deux programmes sont fournis par le fabricant.

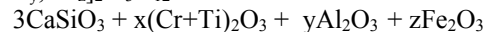
RESULTATS DES OBSERVATIONS ET ANALYSES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION

L'observation d'échantillons d'ouvarovite synthétisés à des pressions de 50, 60 et 70 GPa nous a permis de comprendre la dissociation de l'ouvarovite à haute pression et haute température. Elle nous a montré notamment que son schéma de dissociation était totalement différent de

ceux observés habituellement pour d'autres grenats. Dans des conditions similaires, nous avons observé par ailleurs que le pyrope se dissociait en trois phases: la pérovskite magnésienne, la magnésio-wustite et un nouveau polymorphe de haute pression Al_2SiO_5 , le grossulaire en pérovskite calcique, oxyde de calcium et polymorphe de haute pression Al_2SiO_5 , enfin, le grenat riche en fer en pérovskite magnésienne, magnésio-wustite et une nouvelle phase de haute pression, la hollandite [11], soient les schémas réactionnels suivants:



Quant à l'ouvarovite, elle se dissocie en quatre phases: la pérovskite calcique et trois oxydes consistant en oxyde d'aluminium, oxyde de chrome et oxyde de fer. L'isomorphe Cr_2SiO_5 de la phase de haute pression Al_2SiO_5 que nous attendions n'a pas été observé. Le schéma réactionnel de décomposition de l'ouvarovite à haute pression et haute température serait donc le suivant:



avec $x+y+z = 1$.

La transformation de l'ouvarovite commence à partir d'une température critique correspondant au bord de la bande chauffée tel qu'on peut le voir sur la micrographie de la figure 3. Cette limite brutale représente le contact entre la zone non transformée et la zone transformée. Plus on pénètre dans la partie centrale de la bande, plus la taille des cristaux devient importante. On peut aisément distinguer au moins les cristaux de deux phases différentes baignant dans une matrice amorphe abondante, identifiée par la microanalyse comme étant de la pérovskite calcique (Fig. 4). Celle-ci se serait amorphisée au cours de l'amincissement et sous le faisceau électronique. Comme on peut le constater sur la micrographie de la figure 4, les cristaux sont polygonaux, bien individualisés; leur taille varie entre 100 à 250 nm pour les plus petits et atteint 1 μm environ dans le cœur de la bande chauffée pour les plus grands.

Notons au passage que l'effet de pression ne modifie pas le schéma de dissociation de l'ouvarovite et que seule la taille des cristaux en est affectée: plus on augmente la pression, plus les cristaux sont nombreux et leur taille réduite dans la bande transformée.

Les clichés de diffraction électronique obtenus sur les cristaux observés sont indexables dans la structure corindon pour Fe_2O_3 et Cr_2O_3 . Cependant, l'indexation de quelques clichés de la phase Cr_2O_3 s'avère difficile, ce qui laisse supposer que l'effet de pression aurait modifié certains paramètres de la structure basse pression du Cr_2O_3 ou que cette phase cristallise à haute pression dans un autre type de structure.

Dans le but de déterminer par diffraction X l'éventuelle nouvelle structure, nous avons tenté de transformer l'oxyde chromique Cr_2O_3 en cellule à enclumes de diamant à des pressions de 50 GPa. Mais l'absorption du rayonnement laser par le Cr_2O_3 étant très superficielle, il se forme une

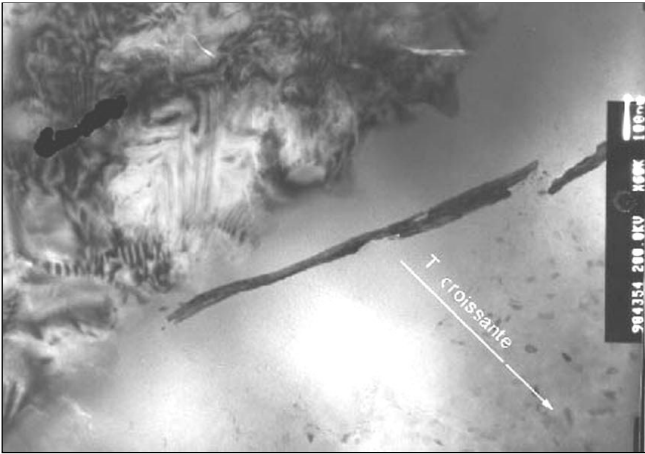


Figure 3: Micrographie montrant le contact zone non transformée/zone transformée. À gauche, le grenat ouvarovite est indemne, il a subi uniquement l'effet de pression tandis qu'à droite, nous constatons «sa vitrification» sous l'effet de la température du rayonnement laser. Au coin droit en bas de la micrographie, on remarque un début de formation de petits cristaux. Barre d'échelle 100 nm.

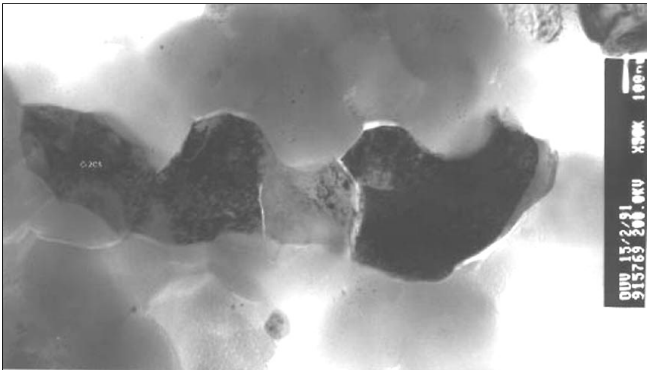


Figure 4: Micrographie montrant deux types de cristaux dans une matrice amorphe, la pérovskite calcique CaSiO_3 . Deux cristaux de Cr_2O_3 (en sombre) sont situés de part et d'autre d'un cristal de Fe_2O_3 . On peut discerner également les frontières des cristaux de pérovskite qui se sont amorphisés sous le faisceau électronique (en clair, en bas de la micrographie). Barre d'échelle: 100 nm.

mince croûte qui limite la transformation en profondeur: les raies obtenues en diffraction X sont très faibles pour permettre une détermination correcte de la structure. L'observation en microscopie électronique d'échantillons synthétisés dans les mêmes conditions s'avère également inefficace: la mince pellicule transformée en surface est rapidement érodée par les faisceaux d'argon ionisé au cours de l'opération d'amincissement, laissant ainsi très peu de détails observables.

Lors de l'exécution des analyses, la statistique de comptage constitue une source d'imprécision non négligeable. La figure 5 illustre l'importance de ce facteur. Elle représente des profils d'analyse dans un cristal de Cr_2O_3 à durée par point fixée de 120 sec. Dans le cas où le nombre de coups par seconde et le temps mort (15%) sont faibles (fig. 5a), la dispersion des points est importante. La précision est nettement améliorée quand le nombre de coups par seconde et le temps mort deviennent plus importants (25%) (fig. 5b). Ce paramètre statistique s'avère

donc être un facteur essentiel dans la précision des analyses.

Pour conserver un nombre important de coups et donc une précision acceptable, en des temps de comptage raisonnables, dans des zones d'épaisseur constante, nous avons choisi de travailler en mode STEM avec une résolution plutôt mauvaise (taille de sonde voisine de 0.1 μm). Dans ces conditions, la convergence élevée du faisceau permet de diminuer le rôle des électrons mal collimatés et rétrodiffusés qui analysent plutôt d'autres parties de l'échantillon.

Ceci peut être vérifié par une analyse dans l'orifice de l'échantillon qui donne un spectre quasi nul sans pic parasite. Nous avons choisi de travailler entre 1 et 2 coups par seconde et par keV dans le bruit de fond. Ce taux est suffisant pour donner une statistique optimale tout en ne saturant pas excessivement l'électronique.

Dans ces conditions, la précision relative des analyses est inférieure à 5% autour d'une valeur moyenne. Les fluctuations des analyses autour de celle-ci contiennent les fluctuations statistiques et les fluctuations d'épaisseur de l'échantillon. Il reste à savoir si cette valeur moyenne déterminée avec une bonne précision représente bien la composition chimique réelle. C'est précisément le rôle de la procédure de correction MicroQ MTF d'effectuer la calibration grâce à des standards de compositions connues comme nous l'avons déjà souligné.

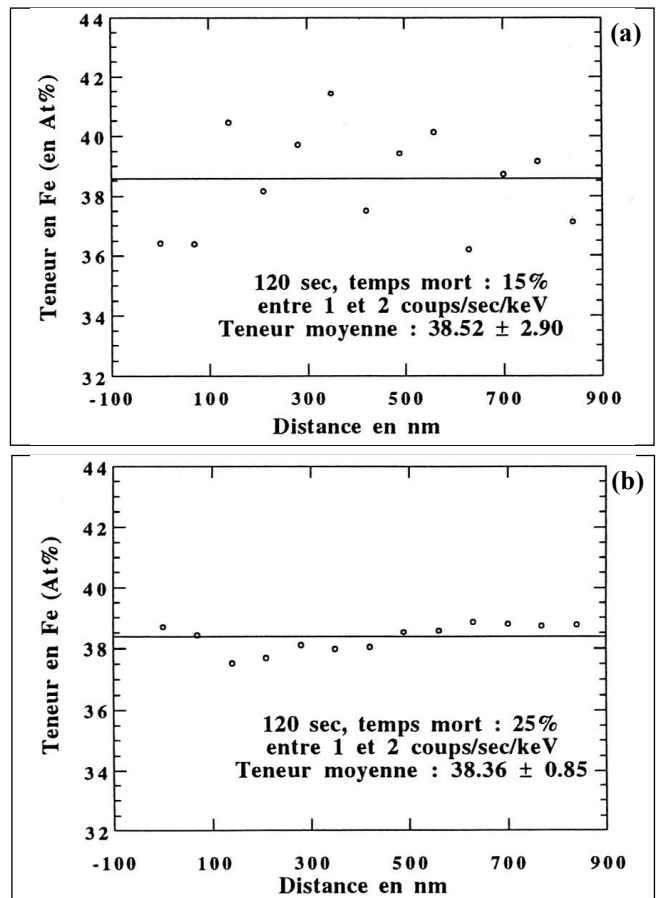


Figure 5: Influence du temps mort sur la précision des analyses (Teneur en Fe dans un profil d'analyse exécuté à travers un grain de Fe_2O_3).

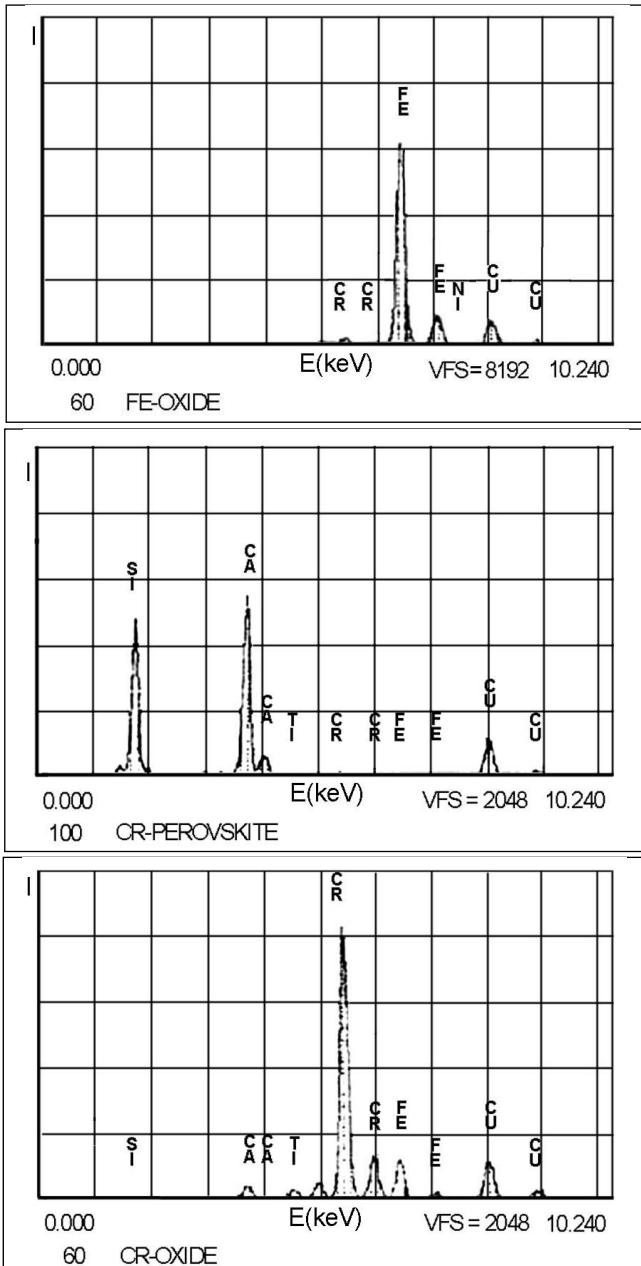


Figure 6: Exemples de spectres d'analyse EDX effectués en microscopie analytique en transmission (STEM) sur les phases obtenues. Le pic de cuivre provient de la contamination de l'échantillon en cours d'aminicissement par bombardement ionique.

Dans le cas des échantillons qui nous intéressent ici et avec une tension accélératrice de 200 kV, les conditions d'analyse acceptables décrites ci-dessus sont toujours réalisées dans les zones d'épaisseurs $2000 \pm 500 \text{ \AA}$ dans nos conditions de microscopie. Nous avons donc une fois pour toutes fixé les K-facteurs (facteur caractérisant un élément qui permet de relier les concentrations réelle et apparente) en leur affectant la valeur des K-facteurs apparents que donne une épaisseur de 2000 \AA . Après ce changement d'origine, les fluctuations d'épaisseur introduisent une erreur tout au plus égale à 2%. Cette procédure donne de bons résultats sur les grenats, sur les pérovskites et divers oxydes de différentes compositions si tant est que les conditions optimales définies ci-dessus soient respectées. C'est ainsi que nous avons obtenu les exemples de spectres (Fig. 6) et les compositions moyennes suivantes pour les diverses phases observées au cours de nos expériences (Tables 2, 3, 4):

- $(\text{Cr}_{0.74}, \text{Al}_{0.12}, \text{Fe}_{0.03}, \text{Ti}_{0.11})_2\text{O}_3$ pour l'oxyde de chrome,
- $(\text{Fe}_{0.97}, \text{Cr}_{0.03})_2\text{O}_3$ pour l'oxyde de fer,
- $(\text{Ca}_{0.97}, \text{Al}_{0.03})(\text{Si}_{0.97}, \text{Al}_{0.03})\text{O}_3$ pour la pérovskite calcique.

Dans chaque cas, l'oxygène est donné par stœchiométrie. Globalement, les résultats de la microanalyse sont en bon accord avec ceux obtenus par sonde électronique CAMEBAX; les écarts sont minimes, comme l'atteste la table 5 qui donne la composition du produit de départ analysé avec les deux outils.

Quant aux grains d'oxyde d'aluminium, ils ne sont pas clairement individualisés. Ils sont probablement de taille réduite et difficilement identifiables. Apparemment en contact étroit avec les grains d'oxyde de chrome, ils ne sont accessibles qu'au moyen de profils d'analyse comme le montre la figure 7.

S'agissant de la solubilité de l'aluminium dans l'oxyde de chrome, les analyses donnent en moyenne un taux de 12% par mole alors que les grains d'oxyde de fer ne prennent pratiquement pas d'aluminium. Par ailleurs, la solubilité du fer dans Cr_2O_3 et celle du chrome dans Fe_2O_3 sont identiques, soit en moyenne 3% par mole. Présent pratiquement dans les mêmes proportions que le fer dans le produit de départ, le titane se retrouve dans l'oxyde de chrome, alors que logiquement, il devrait se loger dans la pérovskite sous forme d'ion Ti^{4+} .

Il est intéressant de noter que la solubilité de l'aluminium dans la pérovskite calcique est de l'ordre de 3% par mole, ce qui confirme les résultats obtenus par

Elém.	Mn	Fe	Ni	Ca	Cr	Al	Ti	Mg	Na	K	Si	O(*)	Total
At%	00.02	01.19	00.06	00.03	29.59	04.81	04.36	00.03	00.00	00.00	00.08	59.89	100.06

Table 2: Résultats d'analyse chimique dans la phase Cr_2O_3 .

Elém.	Mn	Fe	Ni	Ca	Cr	Al	Ti	Mg	Na	K	Si	O(*)	Total
At%	00.00	38.72	00.02	00.01	01.26	00.01	00.00	00.00	00.00	00.00	00.03	59.89	99.96

Table 3: Résultats d'analyse chimique dans la phase Fe_2O_3 .

Elém.	Mn	Fe	Ni	Ca	Cr	Al	Ti	Mg	Na	K	Si	O(*)	Total
At%	00.00	00.01	00.04	19.42	00.05	02.38	00.03	00.00	00.00	00.00	19.38	58.83	100.14

Table 4: Résultats d'analyse chimique dans la phase CaSiO_3 .

Oxyd.	SiO ₂	TiO ₂	MgO	FeO	Fe ₂ O ₃	CaO	NiO	MnO	Al ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Total
CAM	37.15	03.53	00.01	00.00	03.05	34.60	00.00	00.02	05.27	16.35	00.00	00.00	99.98
TRAC	38.86	03.59	00.00	00.00	02.94	34.40	00.08	00.00	05.42	16.78	00.00	00.00	100.07

Table 5: Comparaison entre les résultats de microanalyse et d'analyse par sonde CAMEBAX.

ailleurs [11] et que cette phase n'a pas d'affinité particulière pour l'aluminium, contrairement à la pérovskite magnésienne.

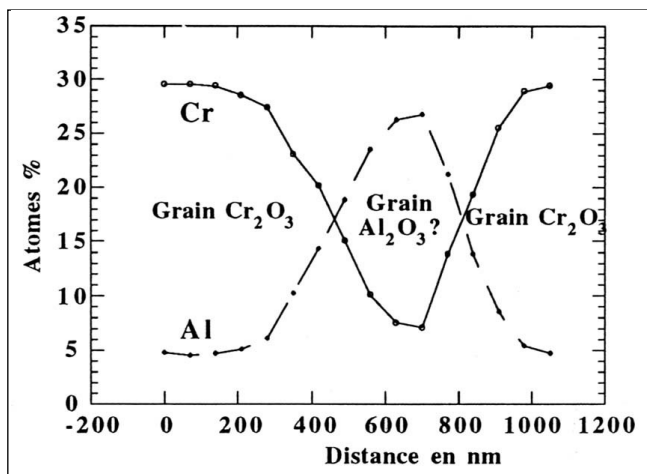


Figure 7: Profil d'analyse mettant en évidence l'existence d'un petit grain d'alumine Al_2O_3 entre deux grains de Cr_2O_3 .

DISCUSSIONS

A la lumière des résultats obtenus dans nos expériences, il est tentant de pouvoir localiser le chrome du manteau inférieur terrestre dans une phase de haute pression de l'oxyde chromique Cr_2O_3 dont la structure cristalline reste à déterminer et d'accréditer cette phase du statut de constituant mineur de cette volumineuse partie de l'intérieur de la Terre. Mais en attendant de poursuivre des investigations plus poussées, il est plus prudent de sonder les possibilités offertes par l'état actuel de nos connaissances dans le domaine des expériences de haute pression et d'inventorier d'autres candidats potentiels à l'accueil du chrome dans le manteau inférieur terrestre.

Constituant majeur du manteau inférieur terrestre avec la magnésio-wustite et la pérovskite calcique [12,13], la pérovskite magnésienne s'avère être une phase pouvant accueillir une bonne partie de l'aluminium du manteau jusqu'à une certaine profondeur [14] d'autant plus que les spinelles semblent constituer le refuge par excellence du chrome dans le manteau supérieur [15]. Le fait que les rayons ioniques du chrome et de l'aluminium soient identiques (0.45 Å) pourrait faciliter l'intégration du chrome dans la structure pérovskite. En effet, on sait parfaitement que le chrome remplace l'aluminium et le fer dans de nombreuses variétés minérales de basse pression. Mais, comme il a été montré par ailleurs, l'effet conjugué de la pression et de la température limite la solubilité de Al_2O_3 dans la pérovskite magnésienne et encore plus dans la pérovskite calcique [11]. De plus, la pérovskite magnésienne pourrait connaître des transitions structurales (orthorhombique / quadratique / cubique) dans le manteau inférieur [16], ce qui modifierait le taux de solubilité de Al_2O_3 .

Ceci étant, à partir d'une certaine profondeur et pour des raisons de changements dans les mécanismes de compression induits par les hautes pressions [17], Al_2O_3 pourrait être progressivement exsolvé de la pérovskite

magnésienne et, avec lui, le chrome qui irait éventuellement se loger dans l'une des phases aluminocalciques: la hollandite $(Ca_{0.5}, Mg_{0.43}, Fe_{0.07})(Al_{0.99}, Cr_{0.01})_2Si_2O_8$ ou le polymorphe de haute pression Al_2SiO_5 en se substituant partiellement à l'aluminium. Plus récemment encore, d'autres phases alumineuses ont été mises en évidence et pourraient constituer d'éventuels candidats susceptibles d'accueillir le chrome du manteau: il s'agit du $CaAl_4Si_2O_{11}$ (CAS-Phase) [18] et de deux composés alumineux: $[K,Na]_{0.9}[Mg,Fe]_2[Mg,Fe,Al,Si]_6O_{12}$ [19] et $CaMg_2Al_6O_{12}$ [20]. Ces phases ont été synthétisées dans les conditions de température et de pression régnant dans le manteau inférieur en presse multi-enclumes et leurs structures cristallines déterminées par diffraction de rayons X.

CONCLUSION

A l'issue de ce travail, il apparaît clairement que la présence de chrome dans le chimisme de départ modifie le processus de dissociation du grenat à haute pression et haute température sans toutefois pouvoir déterminer la teneur à partir de laquelle ce changement pourrait se produire. L'hypothétique isomorphe Cr_2SiO_5 de la phase de haute pression Al_2SiO_5 mise en évidence dans la dissociation des grenats du type pyrope et grossulaire n'est pas apparu au cours de nos expériences. Ce qui renvoie la localisation du chrome dans le manteau inférieur terrestre dans des phases plus abondantes comme la pérovskite magnésienne ou subsidiaires telles la hollandite ou la nouvelle phase Al_2SiO_5 dont les structures cristallines sont plus appropriées à l'accueillir comme substitut à l'aluminium.

L'existence des deux dernières phases dans le manteau inférieur est conditionnée par l'exsolvation de Al_2O_3 et de Cr_2O_3 de la pérovskite magnésienne à partir d'une certaine profondeur. De nouvelles phases alumineuses de haute pression ont été également mises en évidence et peuvent tout aussi bien accueillir le chrome du manteau terrestre.

D'autres expériences de haute pression sur des grenats et mélanges mécaniques de même composition incluant un taux de chrome augmentant progressivement dans leurs compositions chimiques sont en cours de réalisation en vue d'élucider davantage l'influence de cet élément sur leurs transformations et de mieux connaître les phases d'accueil du chrome dans le manteau inférieur terrestre.

REFERENCES

- [1]- Ringwood A.E., "Composition and petrology of Earth's mantle", McGraw-Hill, New York, (1975).
- [2]- Poirier J.P., "Les profondeurs de la Terre", Editions Masson, Paris, (1991), p. 39.
- [3]- Madon M., Guyot F., Peyronneau J., Poirier J.P., "Electron microscopy of high-pressure phases synthesized from natural olivine in diamond anvil cell", *Phys. Chem. Minerals*, 16, (1989), pp. 320-330.
- [4]- Ringwood A.E., "Phase transformations and their bearing on the constitution and dynamic of the mantle", *Geochemica and Cosmochemica Acta*, 55, (1991), pp. 2083-2110.
- [5]- Madon M., Castex J., Peyronneau J., "A new hollandite type structure as possible host of calcium and aluminium in the lower mantle", *Nature*, 342, (1989), pp. 422-424.

- [6]- Ahmed Zaid I., Madon I., "A high-pressure form of Al_2SiO_5 as possible host of aluminium in the lower mantle", *Nature*, 253, (1991), pp. 426-428.
- [7]- Jayaraman A., "La cellule à haute pression à enclumes de diamant", *Pour la science*, Juin (1984), pp. 35-36.
- [8]- Peyronneau J., Madon M., Poirier J.P., "Indirect pressure measurements in diamond cell up to 1 megabar", *Journal of Physics*, 45, (1984), 403-404.
- [9]- Heinz D.L., Jeanloz R., "Temperature measurement in the laser-heated diamond anvil cell, in : High-Pressure Research in Mineral Physics", M.H. Manghnani and Y. Syono, eds, AGU, Washington, D.C., (1987), pp. 113-127.
- [10]- Heinz D.L., Jeanloz R., "Measurement of the melting curve of $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{SiO}_3$ at the lower mantle conditions and its geophysical implications", *Journal of Geophysical Research*, 92 (B11), (1987), pp. 11437-11444.
- [11]- Ahmed Zaid I., Madon M., "High-pressure phases of garnet, implications for the mineralogy of the lower mantle", *Earth and Planetary Science Letters*, 129, (1995), pp. 233-247.
- [12]- O'Neill B., Jeanloz R., "Experimental petrology of the lower mantle : A natural peridotite taken to 54 Gpa", *Geophysical Research Letters*, 17, (1990), pp. 1477-1480.
- [13]- Kubo A., Akaogi M., "Post-garnet transitions in the system $\text{Mg}_4\text{Si}_4\text{O}_{12}$ — $\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ up to 28 GPa: phase relations of garnet, ilmenite and perovskite", *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 121, (2000), pp. 85-102.
- [14]- Kesson S.E., Fitz Gerald J.D., "Partitioning of MgO, FeO, NiO, MnO and Cr_2O_3 between magnesian silicate perovskite and magnesiowustite: implications for the origine of inclusions in diamond and the composition of the lower mantle", *Earth and Planetary Science Letters*, 111, (1991), pp. 229-240.
- [15]- Sigurdsson I.A., Steinthorsson S., Gronvold K., "Calcium-rich melt inclusions in Cr-spinels from Borgarhraun, northern Iceland", *Earth and Planetary Science Letters*, 183, (2000), pp. 15-26.
- [16]- Wang Y., Guyot F., Liebermann C., "Electron microscopy of (Mg, Fe)SiO₃ Perovskite: Evidence for structural Phase Transitions and Implications for the Lower Mantle", *Journal of Geophysical Research*, Vol. 97, N° B9, August 10 (1992), pp. 12327-12347.
- [17]- Brodholt J.P., "Pressure-induced changes in the compression mechanism of aluminous perovskite in the earth's mantle", *Nature*, 407, (2000), pp. 620-622.
- [18]- Gautron L., Angel R. J., Miletich R., "Structural characterisation of the high-pressure phase $\text{CaAl}_4\text{Si}_2\text{O}_{11}$ ", *Physics and Chemistry of Minerals*, 27, (1999), pp. 47-51.
- [19]- Gasparik T., Tripathi A., Parise J. B., "Structure of a new Al-rich phase, $[\text{K},\text{Na}]_{0.9}[\text{Mg},\text{Fe}]_2[\text{Mg},\text{Fe},\text{Al},\text{Si}]_6\text{O}_{12}$, synthesized at 24 Gpa", *American Mineralogist*, Vol. 85, (2000), pp. 613-618.
- [20]- Miura H., Hamada Y., Suzuki T., *et al.*, "Crystal structure of $\text{CaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{12}$, a new high-pressure form", *American Mineralogist*, Vol.85, (2000), pp. 1799-1803. □