

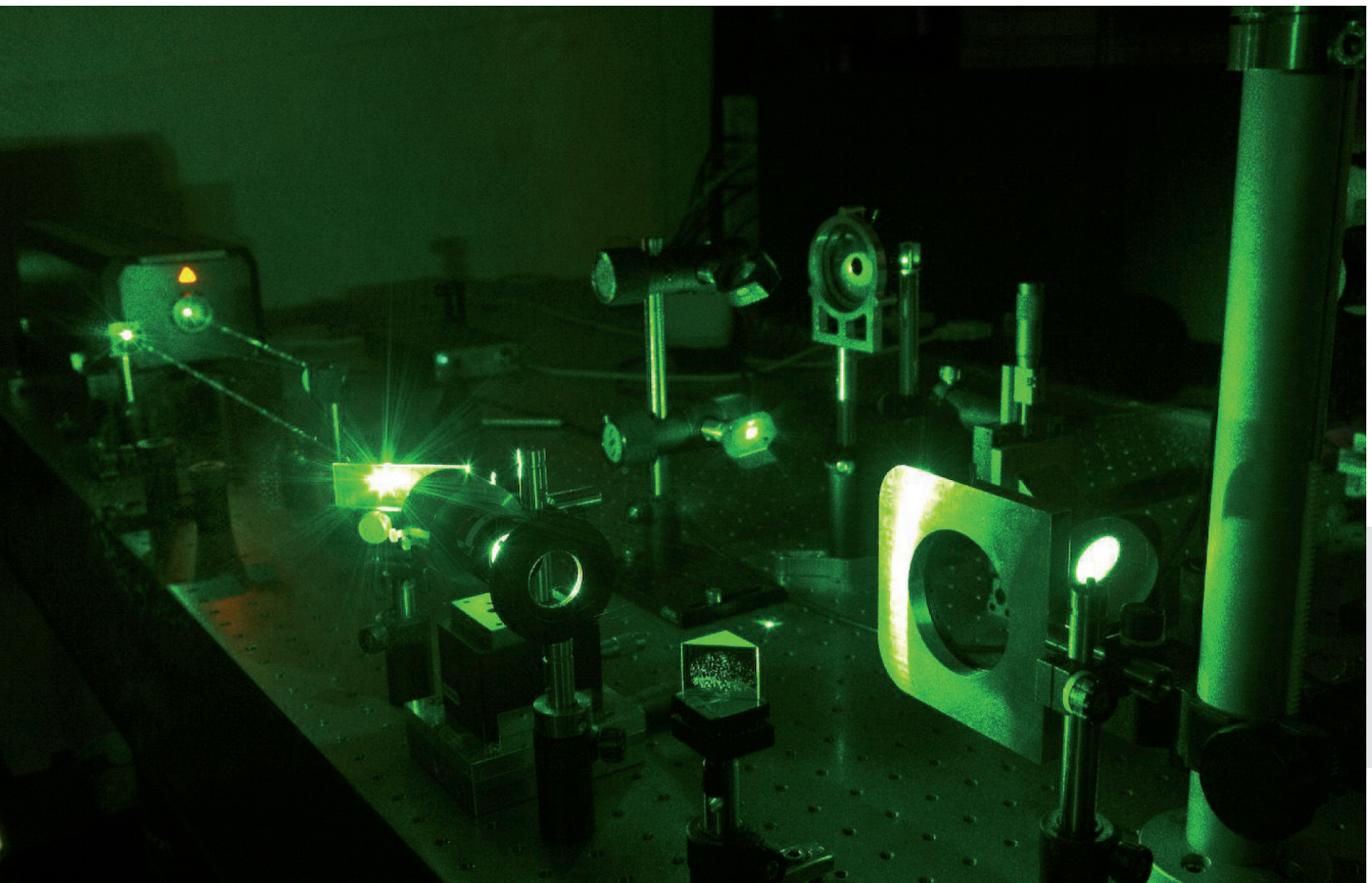
Die tiefe Erde im Labor

*Sergio Speziale, Hans J. Reichmann, Hauke Marquardt
Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam*

Seismological and other geophysical observations from the surface show that the internal structure of our planet consists of concentric layers: the crust (on which we live), the mantle and a metallic core. However, even the deepest drill holes can access less than 1 percent of the Earth depth for chemical/physical measurements or sampling. A multidisciplinary approach combining geophysics, geochemistry, petrology and geodynamic modeling is required in order learn more about the deep Earth.

Mineral physics provides data at high pressure measured in the laboratory. High pressure measurements performed at the GFZ in the framework of an international cooperation showed that the spin transition of divalent iron in ferroperricite (Mg,Fe)O has a major effect on the elastic properties at conditions existing in the lower mantle. This spin transition of (Mg,Fe)O is caused by a pressure induced spin pairing of the 3d electrons between 40 and 60 GPa. The measurements showed that the bulk modulus and the density of ferroperricite increase by several percent at this pressure regime. Moreover, the shear wave velocity anisotropy increases by about 60 % in the same pressure range. These results suggest that the anisotropy in lowermost mantle is caused by the texture of the ferroperricite rather than by perovskite that is about four times more abundant.

Additional new experiments performed on a synthetic mantle rock at the synchrotron light source PETRA III (DESY, Hamburg) have the potential to reveal the development of texture in rocks subject to the extreme pressures and temperatures conditions present in the very deep mantle of the Earth.



Der Aufbau der Erde lässt sich vereinfacht durch ein sogenanntes Schalenmodell beschreiben (Abb. 1). Auf die oberste Schicht – die Kruste – folgen der obere und untere Mantel. Daran schließen sich der flüssige äußere und der feste innere Erdkern an. Ein direkter Einblick in Aufbau und Struktur des Erdinnern ist nur sehr begrenzt möglich. Auf der Halbinsel Kola, Russland, befindet sich das tiefste Loch, das jemals in die Erdkruste gebohrt wurde. Es ist rund 12 km tief, ungefähr ein 500stel des Erddurchmessers. Eine direkte Probenentnahme von Gesteinen des tiefen Erdinnern ist nur in Aufschlüssen der tiefen Lithosphäre, die einer Orogenese (Gebirgsbildung) ausgesetzt war, bei Mantelxenolithen, die durch vulkanische Aktivitäten an die Oberfläche transportiert wurden und bei relativ seltenen Einschlüssen in Diamanten, die ihren Ursprung im unteren Erdmantel haben können, möglich.

Die Bereiche der sogenannten Übergangszone (410 bis 660 km Tiefe) und des unteren Erdmantels (660 bis 2900 km Tiefe) sind besonders wichtig für das Verständnis der chemisch-mineralogischen Zusammensetzung und der Dynamik unseres Planeten. Die effizienteste Möglichkeit, Informationen über die Zusammensetzung des Erdinnern zu erhalten, sind Laborversuche. Dabei werden die physikalischen Eigenschaften der durch geo- und kosmochemische Befunde bekannten Mineralien unter Druck- und Temperaturbedingungen, wie sie im Erdinnern herrschen, bestimmt. Diese Ergebnisse werden dann mit den (gemittelten) Eigenschaften des Erdinnern, die aus geophysikalisch-seismologischen Messungen bekannt sind, verglichen.

Eine häufig verwendete Methode zur Bestimmung der Mineraleigenschaften bei den extremen Druck- und Temperaturbedingungen des unteren Erdmantels ist die Kombination von Diamanthydrodruckzellen (DAC) mit spektroskopischen Methoden. Die Diamantzelle ist im Prinzip sehr einfach aufgebaut: Zwei natürliche oder künstliche Diamanten werden aufeinander gepresst (Abb. 2). Die „Spitzen“ der Diamanten haben einen Durchmesser von etwa 200 bis 500 μm . Mit dieser Anordnung können Drücke von über 1,5 Mbar bei einer Kraft von einigen Hundert Newton erreicht werden (zum Vergleich: an der Kern-Mantel-Grenze in 2900 km Tiefe herrscht ein Druck

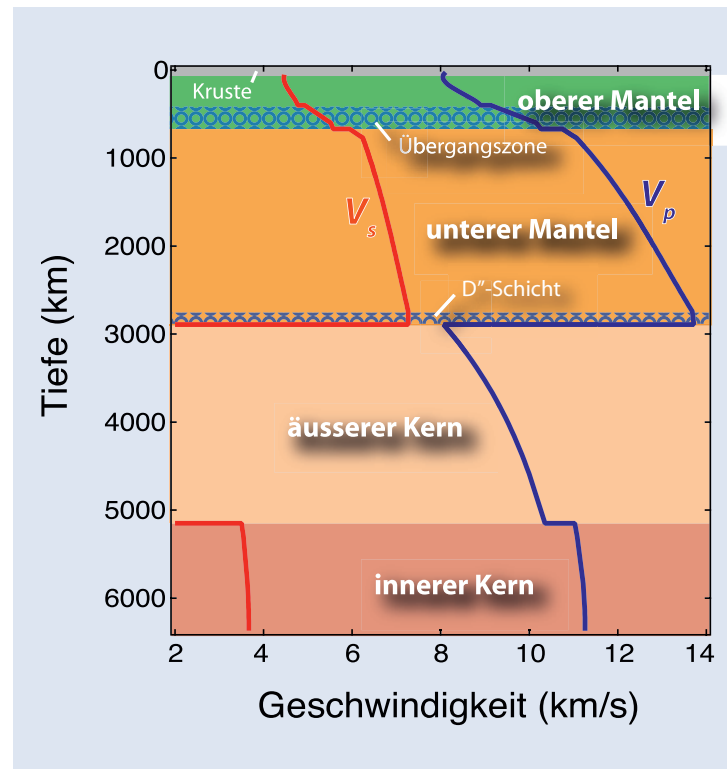


Abb. 1: Der Schalenbau der Erde. Die Übergänge zwischen den verschiedenen „Schalen“ sind durch abrupte Änderungen der seismischen Geschwindigkeiten V_p und V_s , sogenannte seismische Diskontinuitäten, gekennzeichnet.

Fig. 1: Layered structure of the Earth's interior. The transition between different "layers" is characterized by discrete changes in the seismic velocities V_p and V_s , referred to as seismic discontinuities.

von etwa 130 GPa = 1,3 Mbar). Die Probenkammer besteht aus einer zylindrischen Bohrung in einer Metall- oder Keramikscheibe, die zwischen den Diamanten liegt. Um einen (quasi) hydrostatischen Druck in der Probenkammer zu gewährleisten, wird die Bohrung mit einer druckübertragenden Flüssigkeit gefüllt. Die Probe in der Diamantzelle kann entweder durch einen Heizdraht oder mit einem Infrarot-Laser, der auf die Probe fokussiert ist, geheizt werden. Ein wichtiger Vorteil von Diamanten ist – neben der Härte und mechanischen Belastbarkeit – die geringe Absorption in einem weiten Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die Diamantzelle kann deshalb bei Messungen im infraroten, sichtbaren, ultravioletten, Röntgen- und γ -Bereich genutzt werden, um den Effekt von Druck und Temperatur auf die Struktur, Dichte, elastischen Eigenschaften, elektronische Struktur und thermodynamische Stabilität von Geomaterialien zu untersuchen.

Links: Aufbau des Brillouin-Messstands am GFZ. Ein Laser der Wellenlänge 532 nm wird zur inelastischen Phononenstreuung genutzt. (Foto: H. Marquardt, GFZ)

Left: Brillouin scattering set up at the GFZ. A laser of wavelength 532 nm is utilized for the inelastic phonon scattering.



Kontakt: S. Speziale
(speziale@gfz-potsdam.de)

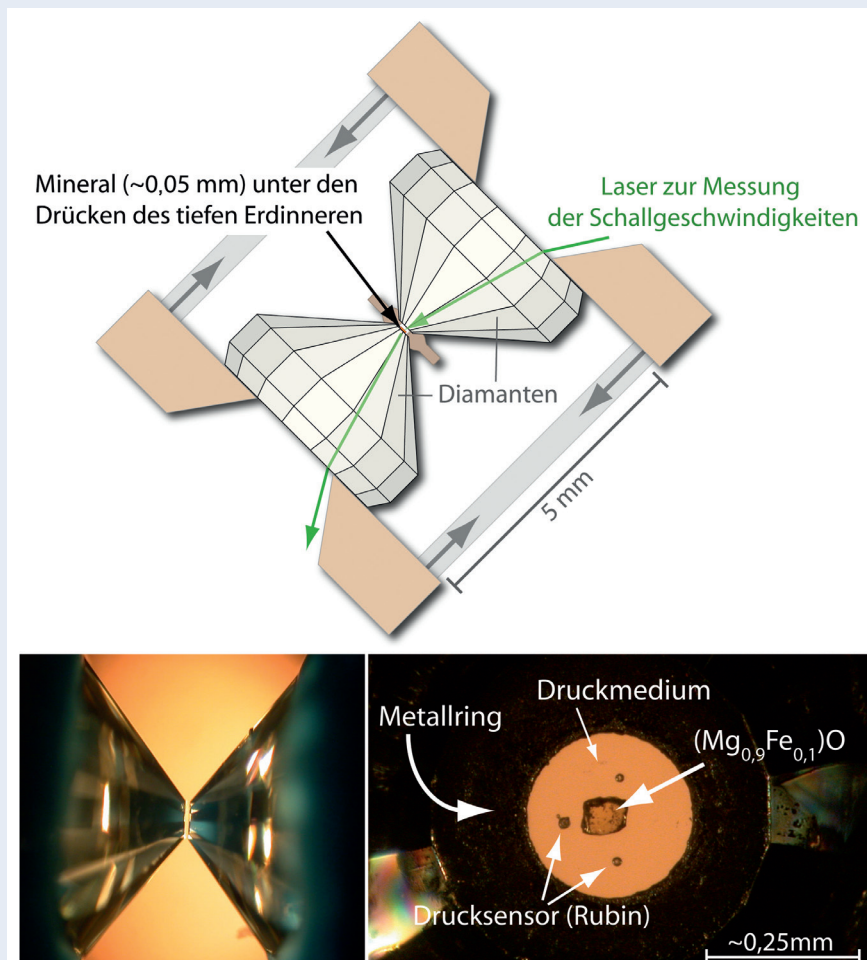


Abb. 2: Prinzipieller Aufbau einer Diamant-hochdruckzelle. Zwischen zwei Diamanten wird ein Gasket (Rhenium-, Stahl- oder Keramikscheibe) gelegt. Die Bohrung in der Scheibe dient als Probenkammer. Die typischen Dimensionen der Bohrungen reichen von etwa 100 µm bis 250 µm im Durchmesser, die Größe der Probe ist etwa 50x50x20 µm³.

Fig. 2: Diagram of a diamond anvil cell. A gasket is located between two diamonds. A hole drilled in the gasket (diameter about 150 µm) is the sample chamber. The size of the sample is about 50x50x20 µm³.

Unterer Erdmantel und Spinübergang in Eisen

Synchrotron-Messungen

Ein Bereich von besonderem Interesse ist der unterste Teil des Erdmantels in 2500 bis 2900 km Tiefe. Seismische Beobachtungen sowie computertomographische Modelle deuten auf seismische Diskontinuitäten (horizontal reflektierende Schichten mit sprunghaften Änderungen der seismischen Impedanzen), laterale Heterogenitäten und seismische Anisotropien hin. Die momentan zur Verfügung stehende Datenmenge reicht jedoch noch nicht aus, um ein konsistentes Modell dieser Region des Erdmantels anzufertigen. Zudem werden einige Aspekte der seismischen Beobachtungen kontrovers diskutiert.

Eine Aufgabe der Mineralphysik ist es, wichtige Informationen über die physikalischen Eigenschaften von möglichen Gesteinskomponenten des Erdmantels zu liefern. Diese experimentell ermittelten Eigenschaften werden mit den geophysikalisch-seismologisch gemessenen Datensätzen verglichen. Aus dem Vergleich der Ergebnisse dieser Messungen kön-

nen dann z.B. Rückschlüsse auf die chemisch-mineralogische Zusammensetzung oder mögliche Phasenumwandlungen (und der dadurch bedingten Änderungen der seismischen Geschwindigkeiten) der beteiligten Minerale gewonnen werden. Als Beispiel sei hier die Entdeckung des strukturellen Phasenübergangs von Mg-reichem silikatischem Perovskit (Mg,Fe) (Al,Si)O₃ zu Postperovskit (Mao et al., 2006; Murakami et al., 2004) erwähnt. Dieser Phasenübergang erklärt eine Vielzahl von Beobachtungen, wie etwa die ausgeprägte seismische Diskontinuität der Scherwellen etwa 200 km über der Kern-Mantel-Grenze.

Kürzlich richtete sich die Aufmerksamkeit der Forschung auf den gerade entdeckten Druck-induzierten Spinübergang von Fe²⁺ (Badro et al., 2003). Eisen ist in den beiden wichtigsten Mineralen des unteren Erdmantels enthalten: im Silikat-Perovskit bzw. Postperovskit sowie in der Mg-reichen Oxidphase Ferroperiklas (Mg,Fe)O (Lin et al., 2007; Marquardt et al., 2009b; Speziale et al., 2007). Der elektronische Übergang wird durch eine „Umgruppierung“ der sogenannten 3d-Elektronen des

Eisens von der High-spin (HS) zur Low-spin (LS)-Konfiguration verursacht (Abb. 3). Diese äußeren Elektronen sind an der chemischen Bindung beteiligt. Die Umgruppierung hat Konsequenzen auf die lokale Struktur des Festkörpers (Bindungslänge) und indirekten Effekt auf andere Volumeneigenschaften des Wirtminerals, wie etwa die Dichte oder den Kompressionsmodul, ein Maß für die Volumenänderung bei hydrostatischem Druck.

Im Rahmen einer internationalen Kooperation wurde am Deutschen GeoForschungsZentrum GFZ zunächst der Effekt des Spin-Übergangs von Fe^{2+} auf die Dichte und Inkompressibilität von Ferroperiklas untersucht. Das Mineral wird dabei Drücken äquivalent denen im unteren Erdmantel ausgesetzt, wo $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ nach Mg-Perovskit vermutlich das zweithäufigste Mineral ist. Zunächst wurde gemeinsam mit Wissenschaftlern aus den USA der Effekt des „Spinpairing“ auf die Dichte von Ferroperiklas mit den Zusammensetzungen $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{O}$, die nahe an der vermuteten Zusammensetzung im unteren Mantel liegt, untersucht. Die Befunde bestätigten quantitativ eine Änderung der Druckabhängigkeit des Kompressionsmoduls, verursacht durch einen High-spin/Low-spin-Übergang der Elektronenkonfiguration des Fe^{2+} (Abb. 4). Durch die Änderung der elektronischen Konfiguration von Ferroperiklas vergrößern sich die Dichte und die Inkompressibilität von LS-Ferroperiklas um etwa 1,5 bis 2% bzw. 4 bis 6% im Vergleich zum HS-Ferroperiklas.

Brillouin-Messungen in der Hochdruckzelle

Die sogenannte D“-Schicht etwa 200 km über der Kern-Mantel-Grenze (siehe Abb. 1) weist ausgeprägte seismische Anisotropien auf (z.B. Garnero et al., 2004). Diese sind durch unterschiedliche Geschwindigkeiten, insbesondere der Scher-

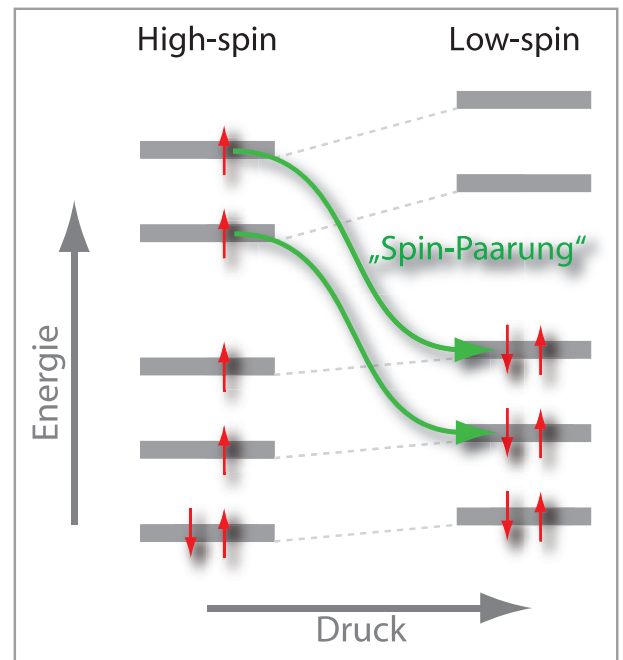


Abb. 3: Spin-Paarung der 3d-Elektronen im Eisenatom des Ferroperiklas. Mit zunehmendem Druck wird es energetisch günstiger, zwei Elektronen mit entgegengesetztem Spin (illustriert durch rote Pfeile) in einem Orbital (graue Balken) zu paaren, als jedes Orbital mit Elektronen zu besetzen.

Fig. 3: Spin-pairing of the 3d-electrons in an iron atom in ferropericlase. At increased pressure, it becomes energetically favorable to pair two electrons with opposing spin (illustrated by red arrows) in one orbital (grey bars) instead of distributing the electrons among all orbitals.

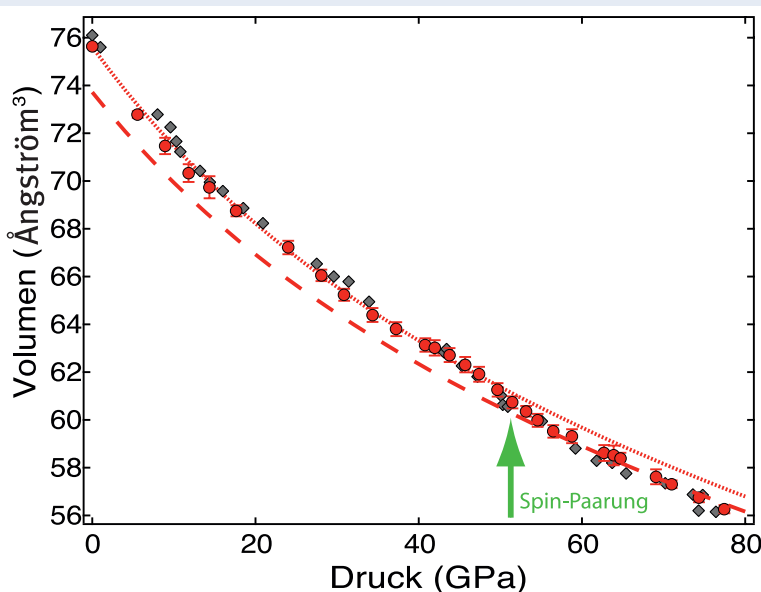


Abb. 4: Isotherme Kompression von $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{O}$ (Marquardt et al., 2009a). Die roten Punkte zeigen die experimentellen Ergebnisse, die gestrichelte Linie repräsentiert die Extrapolation der Hochdruckergebnisse zu niedrigen Drücken, die gepunktete Linie die Extrapolation der Ergebnisse bei niedrigen Drücken zu hohen Drücken. Deutlich sichtbar ist die Änderung des Kompressionsverhaltens im Bereich des Spin-Übergangs zwischen 40 und 60 GPa.

Fig. 4: Isothermal compression of $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{O}$. The red circles represent our experimental data, the red dotted and dashed lines represent the best fit to the data of the HS and LS phase, respectively. The change of compression behavior is clearly visible between 40 and 60 GPa.

wellen, in verschiedene Richtungen oder durch unterschiedliche Geschwindigkeiten verschiedener Polarisationen in der gleichen Richtung charakterisiert.

Um die Ursache dieser Anisotropie zu ermitteln, müssen – wie weiter oben schon erläutert – Labormessungen von akustischen (seismischen) Geschwindigkeiten mit seismischen Daten verglichen werden. Aus diesem Grund wurden Brillouin-Experimente an Ferroperiklas in einer Hochdruck-Diamantzelle durchgeführt. Brillouin-Messungen basieren auf einer inelastischen Streuung eines Laserstrahls an thermisch aktivierten Phononen der Probe. Aus der (geringen) Energiedifferenz der gestreuten und der ungestreuten Strahlung lassen sich

die akustischen Schallwellengeschwindigkeiten ermitteln. Für unsere Experimente setzten wir einen Einkristall-Ferroperiklas ($Mg_{0,9}Fe_{0,1}O$) Drücken bis zu 81 GPa aus (Marquardt et al., 2009a); dies entspricht einer Tiefe von 1600 km und stellt den höchsten Druck dar, der bisher bei Einkristall-Brillouin-Messungen im Labor erreicht wurde. Wir beobachteten, dass der Spin-Übergang in Fe^{2+} die Anisotropie der Scherwellen deutlich in dem Druckbereich zwischen 40 und 60 GPa verstärkt (Abb. 5a). Dies ist der Bereich, in dem die Elektronenkonfiguration von der HS- zu LS-Konfiguration übergeht. Zudem konnten wir den Wert für die Druckabhängigkeit vom Kompressionsmodul eingrenzen und unsere experimentellen Werte auf die D'' -Region extrapolieren. Die dabei erzielten Ergebnisse legen

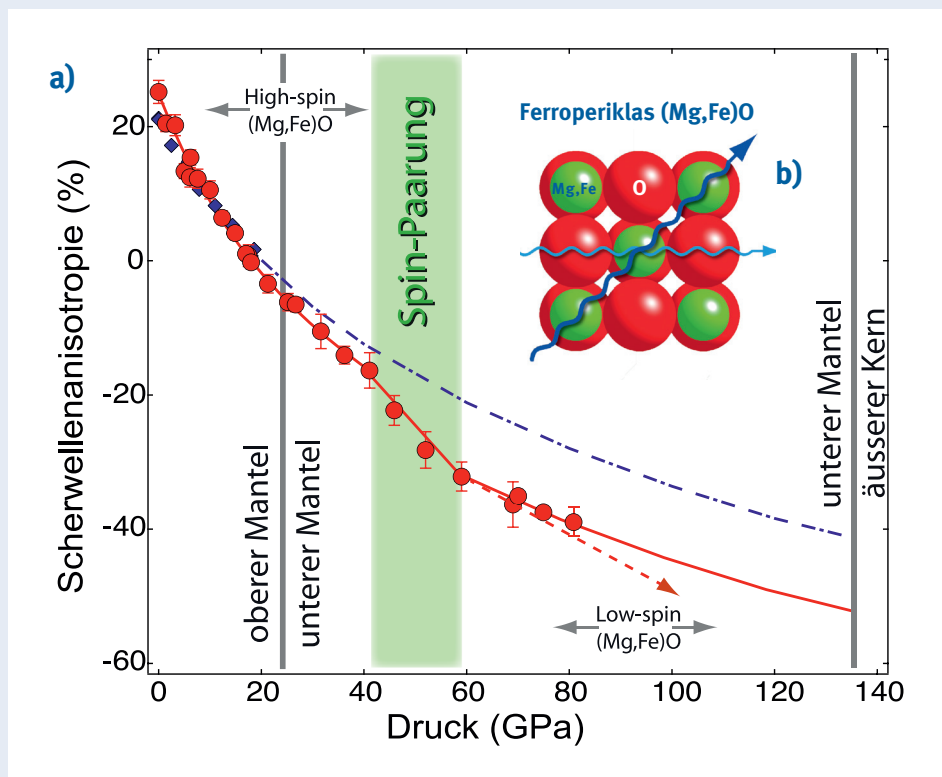


Abb. 5: a) Scherwellenanisotropie von $(Mg_{0,9}Fe_{0,1}O)$ als Funktion des Drucks (rote Punkte) (Marquardt et al., 2009b). Die Scherwellenanisotropie ist definiert als $(V_{S[001]} - V_{S[011]}) / [(V_{S[001]} + V_{S[011]}) / 2]$. Bei geringen Drücken ist die Anisotropie von $(Mg_{0,9}Fe_{0,1}O)$ etwa gleich dem von Periklas (MgO ; blaue Rauten). Bei höheren Drücken ist Ferroperiklas elastisch anisotroper als MgO . Die blaue gestrichelt-gepunktete Linie repräsentiert die zu höheren Drücken extrapolierten Daten von MgO (Sinogeikin und Bass, 2000). Der gestrichelte Pfeil zeigt an, dass die Ableitung nach dem Druck für $(Mg_{0,9}Fe_{0,1}O)$ im unteren Mantel sogar größer als für MgO sein könnte. b) Die Struktur von Ferroperiklas kann man sich als Würfel vorstellen, der durch Sauerstoff (rot), Magnesium und Eisenatome (beide grün) aufgebaut ist. Im unteren Erdmantel breiten sich die Scherwellen entlang der Seitendiagonalen schneller aus als entlang der Würfelkanten. Die opposite is true at ambient conditions.

Fig. 5: a) Shear wave anisotropy of $(Mg_{0,9}Fe_{0,1}O)$ as a function of pressure (red circles). The shear wave anisotropy is defines as $(V_{S[001]} - V_{S[011]}) / [(V_{S[001]} + V_{S[011]}) / 2]$. At low pressure the anisotropy of $(Mg_{0,9}Fe_{0,1}O)$ is similar to that of MgO (blue diamonds). At higher pressure ferropericlase is elastically more anisotropic than MgO . The blue dashed-dotted line is the extrapolation of MgO data to higher pressures. The dashed red arrow indicates, that the pressure derivative of the anisotropy of $(Mg_{0,9}Fe_{0,1}O)$ might be even larger than for MgO . b) The structure of ferropericlase can be illustrated as a cube, made up of oxygen (red), magnesium and iron (both green) atoms. At the depth of the lower mantle sound shear waves propagate much faster along the cube's face diagonal than parallel to the edge. The opposite is true at ambient conditions.

nahe, dass die elastische Anisotropie von Ferropiklas mit Fe^{2+} in der LS-Konfiguration größer ist als diejenige der silikatischen Komponenten im untersten Bereich des Mantels. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Textur der Gesteine durch eine ausgeprägte Vorzugsorientierung (= systematische parallele Anordnung bestimmter Kristallrichtungen) von $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ charakterisiert ist und so die ausgeprägte Anisotropie verursacht (siehe Abb. 5b).

DAC-Synchrotron Messungen in radialer Geometrie

Da die Vorzugsorientierungen der Kristalle mit großer Wahrscheinlichkeit eine bedeutende Rolle für die elastischen Eigenschaften des unteren Erdmantels spielen, ist es wichtig zu verstehen, wie es zu diesen Vorzugsorientierungen kommt. In den am GFZ durchgeführten Laborversuchen wurden daher die Deformations- und Texturmechanismen in Gesteinen analysiert. Hierzu wurden DAC-Synchrotron-Messungen von Vorzugsrichtungen in radialer Geometrie an polykristallinen Proben durchgeführt. Die Experimente wurden in Zusammenarbeit mit L. Miyagi (Yale University, U.S.A.) und mit H.-P. Liermann (PETRA III-Speicherring, DESY-HASYLAB, Hamburg) vorgenommen. Durch Weglassen eines Mediums zur Druckübertragung wurde der nötige Druckgradient in der Diamantzelle erzielt. Die resultierende Vorzugsorientierung der Kristallite in der DAC wurde untersucht, indem Röntgenbeugungsaufnahmen der Proben entlang des maximalen Drucks (also entlang der Diamantachse) und entlang des minimalen Drucks (senkrecht zur Diamantachse) gemacht wurden. Zusätzlich zur direkten Beobachtung mittels Röntgenmessungen wurde das Mikrotextr-Verhältnis zwischen einzelnen Körnern von rückgewonnenen (dekomprimierten) Proben untersucht. Diese Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit R. Wirth und K. Marquardt an den Raster- und Transmissionsmikroskopen des GFZ durchgeführt.

Die mit diesen Studien gewonnenen Ergebnisse erhärten die Hypothese, dass der Spin-Übergang von zweiwertigem Eisen *weder* die Anordnung *noch* die Stärke der Vorzugsrichtung von $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ ändert. Basierend auf diesen Ergebnissen kann ein mögliches Szenario der Vorzugsrichtung in einem synthetischen Gemisch von Ferropiklas und Silikat-Perovskit, das einer möglichen mittleren Zusammensetzung des unteren Mantels entspricht, modelliert werden.

Ausblick

Die hier beschriebenen Messungen wurden bei hohen Drücken und Raumtemperatur durchgeführt. Da neben dem Druck auch die Temperatur einen Einfluss auf die elastischen Eigenschaften der Minerale und Gesteine hat, sind Brillouin-Messungen bei gleichzeitig hohen Drücken und Temperaturen geplant. Solche Hochdruck-Hochtemperatur-Brillouin-Experimente stellen eine besondere Herausforderung dar, weil diese Messungen in der Regel mehrere Stunden dauern und die Temperatur und der Druck in dieser Zeit konstant bleiben müssen. Aktuell werden experimentelle Aufbauten konzipiert und gebaut, um in naher Zukunft Hochdruck-Hochtemperatur-Brillouin-

Experimente von Einkristallen und polykristallinen Proben durchführen zu können. Mittels dieser In-situ-Messungen können zum einen die Auswirkungen der Temperatur auf den Druckbereich des Spin-Übergangs im Vergleich zu Messungen bei Raumtemperatur und zum anderen das Kompressionsverhalten und die Schallwellengeschwindigkeiten bei diesen extremen P-T-Bedingungen untersucht werden. Synchrotronmessungen in radialer Geometrie (mit beheizten Diamantzellen) ermöglichen zudem Aufschlüsse über die Texturbildung des Minerals. Nachfolgende TEM/SEM-Untersuchungen der dekomprimierten Probe am GFZ geben Einblicke in mögliche chemische Änderungen bei hohen Drücken und Temperaturen. Die Ergebnisse dieser kombinierten experimentellen und analytischen Methoden ermöglichen dann einen besseren Vergleich mit seismischen Datensätzen und darüber hinaus ein verfeinertes Modell der Dynamik und der Petrologie des untersten Teils des Erdmantels.

Literatur

- Badro, J., Fiquet, G., Guyot, F., Rueff, J.-P., Struzhkin, V. V., Vankó, G., Monaco, G. (2003): Iron partitioning in Earth's mantle: Toward a deeper lower mantle discontinuity. - *Science*, 300, 5620, 789-791, 10.1126/science.1081311.
- Garnero, E. J., Maupin, V., Lay, T., Fouch, M. J. (2004): Variable Azimuthal Anisotropy in Earth's Lowermost Mantle. - *Science*, 306, 5694, 259-261, 10.1126/science.1103411.
- Lin, J. F., Vankó, G., Jacobsen, S. D., Iota, V., Struzhkin, V. V., Prakapenka, V. B., Kuznetsov, A. Y., Yoo, C.-S. (2007): Spin transition zone in Earth's lower mantle. - *Science*, 317, 5845, 1740-1743, 10.1126/science.1144997.
- Mao, W. L., Mao, H.-K., Sturhahn, W., Zhao, J., Prakapenka, V. B., Meng, Y., Shu, J., Fei, Y., Hemley, R. J. (2006): Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow velocity zones. - *Science*, 312, 5773, 564-565, 10.1126/science.1123442.
- Marquardt, H., Speziale, S., Reichmann, H. J., Frost, D. J., Schilling, F. R. (2009): Single-crystal elasticity of $(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}$ to 81 GPa. - *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 3-4, 345-352, 10.1016/j.epsl.2009.08.017.
- Marquardt, H., Speziale, S., Reichmann, H. J., Frost, D. J., Schilling, F. R., Garnero, E. J. (2009): Elastic Shear Anisotropy of Ferropiklas in Earth's Lower Mantle. - *Science*, 324, 5924, 224-226, 10.1126/science.1169365.
- Murakami, M., Hirose, K., Kawamura, K., Sata, N., Ohishi, Y. (2004): Post-perovskite phase transition in MgSiO_3 . - *Science*, 304, 5672, 855-858, 10.1126/science.1095932.
- Sinogeikin, S. V., Bass, J. D. (2000): Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell. - *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120, 1-2, 43-62, 10.1016/S0031-9201(00)00143-6.
- Speziale, S., Lee, V. E., Clark, S. M., Lin, J. F., Pasternak, M. P., Jeanloz, R. (2007): Effects of Fe spin transition on the elasticity of $(\text{Mg, Fe})\text{O}$ magnesiowüstites and implications for the seismological properties of the Earth's lower mantle. - *Journal of Geophysical Research*, 112, B10212, 10.1029/2006JB004730.
- Speziale, S., Milner, A., Lee, V. E., Clark, S. M., Pasternak, M. P., Jeanloz, R. (2005): Iron spin transition in Earth's mantle. - *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, 102, 50, 17918-17922, 10.1073/pnas.0508919102.