

A Computational Framework for Mineralogical Thermodynamics of the Earth's Mantle

vorgelegt von Thomas C. Chust

Summary

We present a newly developed software framework that evaluates phase equilibria and thermodynamics of multicomponent systems by Gibbs energy minimization, with application to mantle petrology. The code EoS is versatile in terms of the formulation of equations-of-state and mixing properties, and allows for the computation of properties of single phases, solution phases and multiphase aggregates. Currently, it contains three equation-of-state formulations widely used in high-pressure mineralogy and petrology: The Caloric–Murnaghan, Caloric–Modified-Tait and Birch–Murnaghan–Mie–Debye–Grüneisen models, together with published databases. Models and databases can be changed transparently without requiring any modification of EoS, using its application programming interface or the command line interface. Due to its modular design, documented programming interfaces and easily editable databases in a text-based format, the program can readily be extended with new formulations of equations-of-state and changes or extensions to thermodynamic datasets. The provided model of solid solutions can be combined with any equation-of-state for the solution endmembers. The code is distributed as open source software and can be found on the accompanying optical disc or on its project website (<https://bitbucket.org/chust/eos>).

The energy minimization code used to determine stable phase assemblages employs both linear programming and non-linear optimization techniques. Solution phases with varying composition are represented by multiple candidate pseudocompounds, each with a fixed composition, to linearize the problem of selecting stable phases. The representation in pseudocompounds allows for an application of the simplex method to find the energetic optimum efficiently. Pseudocompound compositions are determined by non-linear optimization, requiring an iteration scheme between the two optimization steps to refine the solution. The entire optimization process is implemented independently of the equations-of-state and can be used with any database or subset of phases. We have implemented the physical model code in F#, a programming language that combines aspects of other object-oriented and functional languages. The structure of the physical theory lends itself to an object-oriented design, while many of the implementation details can be formulated concisely using a functional approach. Compiler support for physical units helps to guarantee implementation correctness without imposing a runtime penalty. We have implemented the equations-of-state and various numerical algorithms, e.g., root finding and the non-linear optimization ourselves. Performance-critical operations, e.g., communication between parallel processes and the linear optimizer, which benefit from an implementation in native code, are delegated to external libraries.

We demonstrate the use of the program by reproducing and comparing physical properties of mantle phases and assemblages with previously published work and experimental data. We successively increase the problem complexity, starting from elastic and thermal single phase properties, moving to solution phase behavior and phase equilibria computations for simplified compositions up to six-component compositions. We explore phase relations and physical properties in the Earth's mantle using reduced pyrolite compositions in the MgO-SiO₂, FeO-MgO-SiO₂, CaO-FeO-MgO-SiO₂, FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, and Na₂O-CaO-FeO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ systems. In addition, we consider models for dry bulk oceanic crust and depleted mantle compositions, and a mixture of these two lithologies, sometimes used as an alternative model for mantle petrology (mechanical mixture). Chemically complex systems allow us to trace the budget of minor chemical components in order to explore whether they lead to the formation of new phases or extend stability fields of existing ones. Notable examples are the appearance of clinopyroxenes with the addition of Ca and significant extensions of garnet and akimotoite stability fields with the addition of Al and with increasing silica fraction.

Self-consistently computed thermophysical properties for a homogeneous pyrolitic mantle and the mechanical mixture show no discernible differences that would require a heterogeneous mantle structure as has been suggested previously. While different phase transitions dominate the thermoelastic behavior of bulk oceanic crust compared to depleted mantle or pyrolite, the differences between elasticity profiles predicted for pyrolite and the mechanical mixture are smaller than the differences between seismological 1D models and the synthetic profiles.

We explore inherent limitations in the framework of mantle thermodynamics: Among the equations-of-state a tradeoff exists between accuracy and robustness of extrapolations to high pressures and temperatures. To some degree, all models suffer from uncertainties introduced by fitting a large number of correlated model parameters to measurements of a few physical properties. The sensitivity of the optimization results to the energy calibration of solution models and the availability of phases hosting all chemical components of a bulk composition limit the applicability of databases to certain composition ranges. Looking beyond the present work, we provide suggestions on how thermodynamics of mantle mineralogy can advance the study of Earth's interior, by directly predicting geophysical observables rather than relying on the inversion and interpretation of seismic properties alone.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit stellen wir ein neu entwickeltes Softwarepaket vor, das Phasengleichgewichte und Thermodynamik in Multikomponentensystemen durch Minimierung der Gibbs-Energie auswertet und wendet es auf die Petrologie des Erdmantels an. Der Code EoS ist vielseitig in Bezug auf die Formulierung der Zustandsgleichung und Lösungseigenschaften. Er erlaubt die Berechnung von Eigenschaften einzelner Phasen, Lösungsphasen und Aggregaten mehrerer Phasen. Im Moment enthält er drei Zustandsgleichungsformulierungen, die in der Hochdruckmineralogie und Petrologie verbreitet Anwendung finden: Die Modelle Kalorisch-Murnaghan,

Kalorisch-Modifiziert-Tait und Birch-Murnaghan-Mie-Debye-Grüneisen, zusammen mit veröffentlichten Datenbanken. Modelle und Datenbanken können transparent ausgetauscht werden, ohne dass eine Veränderung von EoS selbst notwendig wäre, von Code der seine Applikationsprogrammierungsschnittstellen nutzt oder von Benutzerinteraktionen über die Kommandozeile. Aufgrund seines modularen Designs, seiner dokumentierten Programmierschnittstellen und leicht editierbaren Datenbanken in Textform kann das Programm ohne Probleme durch neue Formulierungen der Zustandsgleichung sowie Änderungen oder Erweiterungen der thermodynamischen Datenbanken ausgebaut werden. Das mitgelieferte Modell für feste Lösungen lässt sich mit jeder Zustandsgleichung für die Lösungskomponenten kombinieren. Der Code wird unter einer freien Softwarelizenz verteilt und findet sich auf dem beiliegenden optischen Datenträger und seiner Projektwebseite (<https://bitbucket.org/chust/eos>).

Der Minimierungscode für Gibbs-Energie, mit dem stabile Phasenzusammensetzungen ermittelt werden, nutzt sowohl Techniken der linearen Programmierung als auch der nicht-linearen Optimierung. Lösungsphasen mit variabler Zusammensetzung werden während der Berechnungen durch mehrere Pseudokomponenten repräsentiert, die jeweils eine feste Zusammensetzung haben, so dass das Problem der Auswahl stabiler Phasen auf ein lineares Optimierungsproblem reduziert wird. Die Darstellung in Pseudokomponenten erlaubt die Verwendung der Simplex-Methode um das energetische Optimum effizient zu finden. Die Zusammensetzungen der Pseudokomponenten werden durch nicht-lineare Optimierung bestimmt, was einen iterativen Lösungsprozess erfordert, der zwischen beiden Optimierungsschritten hin und her wechselt um die Lösung zu verfeinern. Der gesamte Optimierungsprozess ist unabhängig von den Zustandsgleichungen implementiert und kann auf jede Datenbank oder Teilauswahl von Phasen angewendet werden. Wir haben den physikalischen Modellcode in F# implementiert, einer Sprache, die Aspekte der objektorientierten und funktionalen Programmierung kombiniert. Die Struktur der physikalischen Theorie eignet sich gut für eine objektorientierte Umsetzung, während viele der Implementationsdetails mit einem funktionalen Ansatz elegant formuliert werden können. Compilerunterstützung für physikalische Einheiten hilft dabei, eine korrekte Implementation sicherzustellen ohne zusätzliche Laufzeitkosten zu verursachen. Wir haben die Zustandsgleichungen und diverse numerische Algorithmen selbst implementiert, zum Beispiel Nullstellensuche und nicht-lineare Optimierung. Für lauffzeitkritische Operationen, zum Beispiel Kommunikation zwischen parallelen Prozessen und lineare Optimierung, die von einer Implementation in maschinenspezifischem Code profitieren, greifen wir auf externe Bibliotheken zurück.

Wir zeigen die Anwendung des Programms, indem wir physikalische Eigenschaften von Phasen und Phasenzusammensetzungen des Erdmantels reproduzieren und mit bereits veröffentlichten Arbeiten und experimentellen Daten vergleichen. Wir steigern sukzessive die Komplexität der Anwendungsfälle, ausgehend von elastischen und thermischen Eigenschaften einzelner Phasen, über das Verhalten von Lösungsphasen und Phasengleichgewichtsberechnungen für vereinfachte Zusammensetzungen bis hin zu Sechs-Komponenten-Zusammensetzungen. Wir analysieren die Phasenbeziehungen und physikalischen Eigenschaften im Erdmantel unter Verwendung reduzierter Pyrolitzusammensetzungen in den Systemen MgO-SiO₂, FeO-MgO-

SiO_2 , CaO-FeO-MgO-SiO_2 , $\text{FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, und $\text{Na}_2\text{O-CaO-FeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Zusätzlich betrachten wir Modelle für die Zusammensetzung von ozeanischer Kruste (ohne flüchtige Bestandteile) und verarmtem Mantel, sowie eine Mischung dieser zwei Lithologien, die manchmal als alternatives Modell für die Petrologie des Mantels verwendet wird (mechanische Mischung). Die komplexen chemischen Systeme erlauben es, die Verteilung der chemischen Nebenkomponten auf die stabilen Phasen zu verfolgen und zu sehen, ob sie zum Auftreten neuer Phasen führen oder die Stabilitätsfelder bestehender Phasen vergrößern. Zum Beispiel treten die Klinopyroxene erst mit der Zugabe von Ca auf und die Stabilitätsfelder von Granat und Akimotoit vergrößern sich signifikant mit der Zugabe von Al und mit steigendem Silikatgehalt.

Selbstkonsistent berechnete thermophysikalische Eigenschaften für einen homogenen pyrolitischen Mantel und die mechanische Mischung zeigen keine erkennbaren Unterschiede, die eine heterogene Mantelstruktur erfordern würden, wie es manche Studien nahegelegt haben. Obwohl das thermoelastische Verhalten der ozeanischen Kruste und des verarmten Mantels oder Pyrolits von unterschiedlichen Phasenübergängen bestimmt wird, sind die Unterschiede zwischen den berechneten elastischen Profilen für Pyrolit und die mechanische Mischung geringer als die Unterschiede zwischen seismologischen 1D-Modellen und den synthetischen Profilen.

Wir diskutieren inhärente Beschränkungen im Rahmen der Mantelthermodynamik: Kompromisse bestehen zwischen der Genauigkeit und einem robusten Extrapolationsverhalten zu hohem Druck und hoher Temperatur verschiedener Formulierungen der Zustandsgleichung. In einem gewissen Umfang sind alle Modelle von Unsicherheiten betroffen, die bei der Anpassung einer großen Zahl korrelierter Modellparameter an Messwerte weniger physikalischer Eigenschaften entstehen. Die Empfindlichkeit des Optimierungsergebnisses für die energetische Kalibrierung des Lösungsmodells und die Verfügbarkeit von Phasen, welche alle chemischen Komponenten der Gesamtzusammensetzung enthalten, beschränken den Anwendungsbeereich der Datenbanken auf bestimmte Zusammensetzungsbereiche. Über die vorliegende Arbeit hinaus geben wir Anregungen, wie die Thermodynamik der Mantelmineralogie die Untersuchung des Erdinneren voranbringen könnte, indem sie direkte Vorhersagen von geophysikalischen Beobachtungen erlaubt statt ausschließlich von der Inversion und Interpretation seismischer Eigenschaften abhängig zu sein.