HAL
open science

Métamorphisme d'une chondrite à enstatite nommée Indarch : implication sur les phénomènes de différenciation planétaire. Application à la Terre

Sophie Berthet

To cite this version:

Sophie Berthet. Métamorphisme d'une chondrite à enstatite nommée Indarch : implication sur les phénomènes de différenciation planétaire. Application à la Terre. Autre. Université Paris-Est, 2009. Français. NNT : 2009PEST1064 . tel-00551310

HAL Id: tel-00551310

https://theses.hal.science/tel-00551310v1

Submitted on 3 Jan 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE MODES

THESE
Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Paris-Est
Discipline : Géomatériaux

Présentée et soutenue publiquement par :
Sophie BERTHET

le 09 Juillet 2009

Métamorphisme d'une chondrite à enstatite nommée Indarch : implications sur les phénomènes de différenciation planétaire. Application à la Terre.

Metamorphism of an enstatite chondrite named Indarch : implications for planetary differentiation processes. Application to the Earth.

Thèse dirigée par Valérie Malavergne

Jury :

Valérie Malavergne	**Directrice de thèse**
Denis Andrault	**Rapporteur**
Roger Hewins	**Rapporteur**
Kevin Righter	**Examinateur**
Michaël Toplis	**Examinateur**
Matthieu Gounelle	**Examinateur**

Remerciements

J'aimerais remercier tout particulièrement Valérie Malavergne pour m'avoir orientée vers un sujet si passionnant et pour m'avoir permise de vivre tant de moments formateurs, et enrichissants. Lorsque Valérie m'a proposée de devenir son étudiante et de partir à Houston, aux USA, pour travailler en partie au centre de la NASA, sur un sujet si innovateur, je n'ai pas hésité !! Merci pour son accueil si précieux, partagé avec sa merveilleuse famille, au début de mon séjour. Cela m'a permis de m'adapter assez rapidement à ce nouvel environnement culturel, et de m'intégrer. Les trois ans et demi de ma vie passés à Houston m'ont permis d'acquérir beaucoup d'expériences tant sur le point professionnel que personnel, et de vivre des moments uniques.

Thank you to Stephen Mackwell for giving me financial support during my stay and the performance of my PhD. Thank you for allowing me to work in an international environment at the Lunar and Planetary Institute and the NASA Johnson Space Center. The position gave me an unmatched opportunity to develop important contacts with renowned scientists from different fields in Space Science and Cosmochemistry.

I sincerely thank Kevin Righter for his precious support and advice during my PhD. Thank you for welcoming me in your cosy home while I was pregnant, traveling from France to Houston. Thank you to Minako for her constant smile, kindness, and the delicious meals.

Thank you to all the scientists and the administration staff at the LPI for their kindness and their help.

Thank you to Craig Schwandt, Loan Lee, and Anne Peslier for their assistance on the electron microprobe at the NASA Jonhson Space Center.

Thank you to Scott Messenger, and Motoo Ito for giving me the opportunity to discover the nanoSIMS, a revolutionary machine in the field of sciences.

Thank you to all the Post-Doctorate students at the NASA Johnson Space Center for the fun spent after work, and for the traditional American parties.

Je remercie Rossana Combes pour sa collaboration au cours de nos expériences de multi-enclumes réalisées au Bayerisches Geoinstitut (BGI) à Bayreuth, et pour son bon-vivre qui mettait du soleil dans nos dures journées.

Merci à Hubert Schulze et Uwe Dittmann pour la préparation de nos échantillons au BGI.

I gratefully aknowledge Carol Richardson for her kindness, for the moments spent talking friendly, and for so many things she did for me.

Je dédie tout particulièrement ma thèse à mon mari Kai et notre fils Liam, ma petite famille construite au cours de cette aventure.

Enfin, je remercie ma maman, mon frère et ma sœur, qui m'ont soutenu tout au long de ma thèse, et sans qui je n'aurai pu finaliser ce manuscript.

Résumé

Les chondrites à enstatite partagent un réservoir commun de l'isotope de l'oxygène avec la Terre et la Lune. Cette caractéristique soulève la question d'une possible participation de ce type de météorites à la construction de la Terre. Egalement, l'étude des chondrites à enstatite permet d'apporter de nouvelles contraintes pour comprendre plus en détail l'histoire de la différenciation de petits corps planétaires soumis à des conditions réductrices. La première étude expérimentale systématique à haute pression et haute température d'une chondrite à enstatite a ainsi été mise en œuvre, entre 1 et 25 GPa, et entre 1200°C et 2500°C, couvrant ainsi les conditions de pression et de température du manteau supérieur terrestre. La météorite qui a été choisie pour cette étude s'appelle Indarch. Il s'agit d'une chondrite à enstatite de type EH4.

A 1 GPa, l'effet de la f_{O2} sur les relations de phases de la météorite, ainsi que sur les coefficients de partage entre métal et silicate liquide des éléments S, Si, Cr, Mn, Ni, et Mo est étudié spécifiquement. Les phases silicatées et métalliques subissent de grands changements lorsque la f_{O2} varie de IW-1.5 à IW-4.5. Des monosulfures contenant les éléments (Fe, Mg, Mn, Ca, Cr) sont présents aux f_{O2} les plus réduites. La phase métallique de nos échantillons est toujours liquide et comprend deux phases immiscibles riches en fer : l'une pauvre en S et riche en C, et l'autre riche en S et pauvre en C. La phase riche en C est également riche en Si aux f_{O2} les plus réduites.

Les relations de phases d'Indarch ont été déterminées entre 3 et 25 GPa, et entre 1500°C et 2500°C, nous permettant de proposer le premier diagramme de phases en pression et température pour une chondrite à enstatite. La phase métallique est toujours liquide et il s'agit d'un alliage Fe-Ni-S à ces plus hautes pressions. La formation d'un noyau planétaire à basse pression (0 à 5 GPa) sous des conditions très réductrices ne peut expliquer les appauvrissements observés de S dans les manteaux silicatés alors que plusieurs wt% de Si pourront être piégés dans le noyau. En revanche, à plus haute pression, l'incorporation de S dans le noyau sera facilitée sous des conditions plus oxydantes. Finalement, notre étude permet de proposer un modèle d'évolution d'un matériau chondritique en cours d'accrétion sous des conditions rédox variables.

Mots clés : chondrite à enstatite, différenciation planétaire, ségrégation du noyau terrestre, haute pression et haute température, fugacité d'oxygène

Abstract

Enstatite chondrites share a common oxygen reservoir with Earth and Moon. This suggests that these meteorites may have participated to the building of the planet Earth. Studying enstatite chondrites will bring constraints for a better understanding of the differentiation history of planetesimals under reducing conditions. Thus, this is the first systematic study at HP-HT of an enstatite chondrite between 1 and 25 GPa, and between 1200°C et 2500°C, covering the pressure and temperature conditions of the terrestrial upper mantle. The meteorite, which was chosen for this study, is named Indarch. It is an enstatite chondrite, type EH4.

At 1 GPa, the effect of the f_{O2} on the phase relations of the meteorite, as well as on the partitioning behavior between liquid metal and liquid of S, Si, Cr, Mn, Ni, et Mo is studied. Silicate and metallic phases undergo significant changes while the f_{O2} varies from IW-1.5 to IW-4.5. (Fe, Mg, Mn, Ca, Cr)-bearing monosulfides are observed at the lowest f_{O2}'s. The metallic phase in our samples is always liquid and comprises of two immiscible Fe-rich phases : one S-poor and C-rich, and the other S-rich and C-poor. The C-rich phase is also rich in Si at the most reduced f_{O2}'s.

Between 3 and 25 GPa, 1500°C and 2500°C, the phase relations of Indarch have been inquired and allow us to present the first P-T phase diagram for an enstatite chondrite. The metallic phase is always liquid, and at these high pressures, it is a Fe-Ni-S alloy. The observed depletions of S in silicate mantles cannot be explained by a core formation at low pressure (0 à 5 GPa) under reducing conditions, however several wt% of Si could be trapped in the core. At higher pressure, more oxidized conditions will facilitate S incorporation in the core. Finally, our study proposes a model of evolution of an accreting chondritic material under variable redox conditions.

Keywords: enstatite chondrite, planetary diffentiation, Earth's core segregation, high pressure and high temperature, oxygen fugacity.

Table des matières

Résumé..... 3
Abstract..... 4

CHAPITRE 1 : INTRODUCTION

1.1. D'astéroïdes à météorites…un peu d'histoire..... 9
1.1.1. Les astéroïdes..... 9
1.1.2. Les météorites..... 9
1.2. Différentes classes de météorites..... 10
1.3. Les chondrites..... 11
1.3.1. Introduction..... 11
1.3.2. Classification..... 12
1.3.2.1. Les différentes familles de chondrites..... 12
1.3.2.2. Le métamorphisme..... 15
1.3.3. Etat d'oxydation..... 17
1.3.4. Compositions chimiques globales..... 19
1.3.5. Compositions isotopiques globales de l'oxygène..... 21
1.4. Les chondrites et l'accrétion des planètes telluriques..... 23
1.4.1. Les chondrites : matériaux constructeurs de la Terre ?..... 24
1.4.1.1. Les premiers modèles d'accrétion..... 25
1.4.1.2. Modèles fondés sur la distribution « par paliers » des éléments sidérophiles dans le manteau terrestre..... 26
1.4.1.3. Un océan magmatique sur la Terre primitive ?..... 28
1.5. Conclusions et objectifs de ce projet de recherche..... 30
1.6. Références bibliographiques..... 31

CHAPITRE 2 : APPROCHE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE

2.1. Expériences à haute pression et haute température..... 38
2.1.1. Piston-cylindre..... 38
2.1.2. Presse multi-enclumes..... 40
2.2. Techniques analytiques..... 44
2.2.1. Microscopie à balayage..... 44
2.2.2. Microsonde électronique..... 48

2.2.2.1. Principe de la microanalyse X..... 48
2.2.2.2. Dispositif analytique..... 50
2.2.2.3. Avantages et inconvénients de la méthode analytique..... 52
2.3. Références bibliographiques..... 52

CHAPITRE 3 : THERMODYNAMIQUES DES PHASES DE HAUTE PRESSION

3.1. Energie de Gibbs et potentiels chimiques..... 54
3.2. Activité thermodynamique..... 55
3.3. Calcul de la fugacité d'oxygène (f_{O2})..... 56
3.3.1. Cas général..... 56
3.3.2. Réactions métal-silicate..... 57
3.4. Etat d'oxydation appliqué à notre étude..... 58
3.4.1. Différents tampons..... 58
3.4.1.1.Tampon Fer-Wüstite (IW)..... 58
3.4.1.2.Tampon Fer-Fayalite-Ferrosilite (Fe-Fa-Fs)..... 59
3.4.1.3.Tampon Si-SiO_2..... 59
3.4.2. Correction de l'effet de la pression..... 60
3.4.3. Données thermodynamiques utilisées..... 62
3.4.3.1. Etude à 1 GPa..... 62
3.4.3.2. Etude entre 3 et 25 GPa..... 64
3.5. Références bibliographiques..... 65

CHAPITRE 4 : ETUDE D'UNE CHONDRITE A ENSTATITE

4.1. Description de la météorite Indarch..... 67
4.1.1. Composition minéralogique et chimique globale..... 67
4.1.2. Histoire thermique de la météorite..... 70
4.2. Etude à pression ambiante..... 73
4.3. Conditions expérimentales de notre étude..... 75
4.3.1. Composition de départ..... 75
4.3.2. Variations de la f_{O2}..... 76
4.3.3. Variations de la durée des expériences..... 77
4.4. Références bibliographiques..... 78

CHAPITRE 5 : FUSION D'INDARCH A 1 GPa ET FUGACITE D'OXYGENE VARIABLE (Publication)

Introduction..... 80

Publication..... 82

CHAPITRE 6 : RELATIONS DE PHASES D'INDARCH DE 3 À 25 GPa

6.1. Atteinte de l'équilibre et calcul de la f_{O2}..... 144

6.2. Changements texturaux au cours de la fusion et diagramme de phase..... 151

6.3. Discussion..... 156

6.3.1. Présence ou absence de stishovite..... 156

6.3.2. Relations de phases d'Indarch avec la pression et la température.....157

6.3.3. Evolution de la composition d'Indarch en fonction de la pression et de la température.....159

6.3.3.1. Les phases opaques : métal et sulfures..... 159

6.3.3.2. Les silicates..... 161

6.3.4. Coefficients de partage entre métal et silicate liquide..... 169

6.3.4.1. Partage de Fe entre métal et silicate liquide $D_{Fe}^{métal\text{-}SL}$.....170

6.3.4.2. Partage de S entre métal et silicate liquide $D_{S}^{métal\text{-}SL}$.....171

6.3.4.3. Partage de Si entre métal et silicate liquide $D_{Si}^{métal\text{-}SL}$.....171

6.4. Références bibliographiques..... 172

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....175

ANNEXES..... 180

Annexe 1 – Cartographie d'une lame mince.....181

Annexe 2 – Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature: constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet..... 186

Annexe 3 – Diagrammes de phases P-T.....189

Annexe 3.1. Diagramme de phases P-T de l'enstatite..... 189

Annexe 3.2. Diagramme de phases P-T de SiO_2..... 190

Annexe 4 – Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the origin of a magnetic field..... 191

Annexe 5 – Etude in-situ en synchrotron..... 229

Annexe 5.1. Diffractométrie de rayonsX à HP-HT.....229

Annexe 5.1.1 Le rayonnement synchrotron..... 229
Annexe 5.1.2. La diffractométrie de rayons X à HP-HT.....230
Annexe 5.2. Description de l'expérience in-situ HP-HT en synchrotron..... 231
Annexe 5.2.1. Choix de la composition de départ..... 231
Annexe 5.2.2. Méthode expérimentale..... 232
Annexe 5.2.3. Méthode analytique : la diffraction par énergie dispersive..... 236
Annexe 5.2.4.Courbe pression-température..... 236
Références bibliographiques..... 238

CHAPITRE 1: INTRODUCTION

1.1.D'astéroïdes à météorites…un peu d'histoire

1.1.1. Les astéroïdes :

Les astéroïdes sont des objets métalliques et rocheux en orbite autour du Soleil. Leurs dimensions varient du cm à près de 1000 km de diamètre pour le plus grand astéroïde du nom de Cérès. Ils sont donc trop petits pour être considérés comme des planètes. La plupart de ces astéroïdes se trouvent à l'intérieur de la ceinture principale qui existe entre les orbites de Mars à 1.52 AU et Jupiter à 5.2 AU. Ils représentent les restes de la formation de notre système solaire.
Les astéroïdes possédant une trajectoire de collision avec la Terre sont appelés « météores ». Ce terme météore vient du grec « meteoron » qui signifie « phénomène dans le ciel ». Il est utilisé pour décrire la traînée de lumière produite lorsque de la matière du système solaire tombe à haute vélocité dans l'atmosphère terrestre. On parle aussi d'étoile filante. Si le météore ne brûle pas complètement, ce qui frappe la surface de la Terre est appelé une « météorite ». On nomme donc météorite tout corps matériel extraterrestre, de taille comparativement petite, qui atteint la surface de la Terre.

1.1.2. Les météorites :

L'étude des météorites permet d'améliorer notre compréhension des processus qui ont eu lieu lors de la formation du Soleil et des planètes à partir de l'effondrement d'un nuage de poussière interstellaire et de gaz. Par ailleurs, avant de devenir ces messagères du système solaire, les météorites ont jadis été vénérées, tenues pour des prodiges, et ce jusque vers le milieu du XVIIe siècle. Entre fiction et réalité, les chutes de météorites ont par la suite été les objets de controverse scientifique, accompagnées, du fait de leur origine extraterrestre, de légendes et théories fantaisistes sur leur nature…mais la science en a eu raison (Poirier, 1999). Le physicien allemand Ernst Florenz Friedrich Chladni (1756-1827) fut l'initiateur en 1794 des fondements de la connaissance des météorites, et de leur origine. Il fut en effet le premier à établir que les

météorites sont des pierres qui tombent du ciel, des objets célestes qui proviennent de l'espace interstellaire. Cette interprétation moderne des météorites fut totalement acceptée vers la moitié du 20e siècle.

La science des météorites constitue une science multidisciplinaire, qui entremêle plusieurs disciplines scientifiques : la minéralogie, la pétrologie, la géochimie, la géophysique, et l'astronomie. Grâce au développement de ces diverses sciences, l'élaboration d'une classification des météorites a été permise.

1.2. Différentes classes de météorites :

Toutes les météorites connues aujourd'hui sur Terre proviennent principalement de la ceinture d'astéroïdes, entre Mars et Jupiter. Elles ont également une même origine temporelle qui correspond à environ 4.5 milliards d'années (Ga). La plupart des météorites sont des fragments d'astéroïdes et de planètes.

Les météorites sont ensuite divisées en classes et groupes distincts qui illustrent des relations chimiques, minérales et structurelles similaires.

L'observation par différents systèmes optiques, de l'œil nu au microscope, permet de classer les échantillons. D'abord, en fonction de leur aspect, ce qui conduit à la distinction de trois catégories principales :

- les météorites pierreuses qui contiennent moins de 30% de métal,
- les météorites mixtes, anciennement « lithosidérites », qui contiennent de 30% à 90% de l'alliage fer-nickel métallique,
- les météorites ferreuses ou plus simplement dites « Fers », anciennement « sidérites », qui contiennent au moins 90% d'alliage fer-nickel

Puis, on classe les météorites selon leurs compositions chimiques globales et leurs textures. Ces critères sont liés à l'origine et l'histoire de formation de chaque météorite. En effet, ces « cailloux » tombés du ciel, répertoriés sur notre planète Terre, dérivent d'astéroïdes que l'on nommera « corps parents ». On distingue alors de façon fondamentale, deux catégories majeures de météorites (Figure 1.1.) (Krot et al., 2004):

- les chondrites : il s'agit de météorites pierreuses non différenciées, dites « primitives », dérivées de corps parents non différenciés. Ces météorites primiti-

ves constituent des sources de renseignements très précieuses car elles préservent la mémoire de ce qu'était le système solaire avant la formation des planètes.

- les météorites non-chondritiques : ces dernières regroupent notamment les météorites en provenance de Mars et de la Lune, des météorites mixtes (« stony-irons ») et des météorites Fers (« irons ») (Figure 1.1). Elles dérivent de corps parents qui ont subi une différenciation.

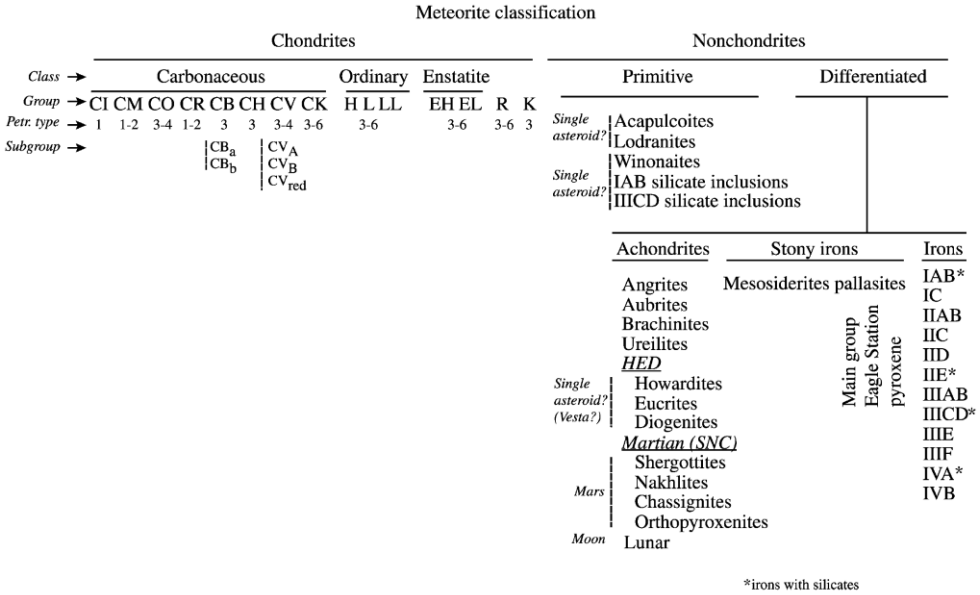


Figure 1.1. La classification des météorites (Krot et al., 2004)

1.3.Les chondrites :

1.3.1. Introduction :

Notre travail se concentre sur l'étude de matériaux chondritiques, ainsi nous nous limiterons à la description de cette catégorie de météorites. Les chondrites figurent parmi les météorites que l'on voit le plus souvent tomber et ne ressemblent à aucune roche terrestre. Elles se composent de quatre composants: (1) les plus abondants : les chondres (du grec *chondrion* : granule), d'où le nom « chondrite », (2) des phases opaques, tels que alliages métalliques FeNi et sulfures de Fe comme la troilite FeS, (3) des inclusions réfractaires qui sont des inclusions riches en Ca et en Al

(CAIs) et des agrégats amiboïdes d'olivine, (4) une matrice de matériau finement cristallisé. Les chondres ont été formés suite à un épisode de fusion totale ou partielle, suivi par un refroidissement plus ou moins rapide. Ils sont composés principalement d'olivine et de pyroxène, et contiennent communément des phases opaques (métaux et sulfures). Leur taille peut varier du micromètre au millimètre. Le matériau constituant la matrice est défini par un mélange de grains de taille variant de plusieurs nanomètres au micromètre. Ce mélange occupe l'espace interstitiel entre les chondres, les CAIs, et autre composants (Scott et al., 1988). Les minéraux que l'on trouve dans les matrices de météorites incluent des silicates, des oxydes, des sulfures, du métal Fe, Ni, et parfois également des phyllosilicates et des carbonates. Les CAIs sont les produits de processus se produisant à haute température, incluant l'évaporation, la condensation, et la fusion. Ils contiennent une variété d'anomalies isotopiques, en magnésium et oxygène en particulier (MacPherson et al., 2007).

1.3.2. Classification :

1.3.2.1. Les différentes familles de chondrites :

Les chondrites sont classifiées en 15 groupes distincts selon: leur minéralogie, leur pétrographie mais aussi leur composition chimique globale, leurs isotopes de l'oxygène et leur état d'oxydation. D'autres chondrites ont une chimie et une minéralogie uniques; on les nomme chondrites « non-groupées ».

Trois classes majeures de chondrites comprennent 13 des 15 groupes de chondrites : carbonées (C), ordinaires (O), et enstatite (E). On distingue 8 groupes de chondrites carbonées : CI, CM, CR, CH, CB, CV, CK, et CO. Les lettres réfèrent à une chondrite typique représentative du groupe telle que CI de type Ivuna, CM de type Mighei, CR de type Renazzo, CB de type Bencubbin, CV de type Vigarano, CK de type Karoonda, et CO de type Ornans (Table 1.1). L'exception est pour le groupe CH. En effet, la lettre H réfère à la haute abondance de métal et la haute concentration de fer dans cette chondrite.

Les chondrites ordinaires sont divisées en 3 groupes : H, L et LL. Ces lettres se rapportent au contenu global en fer : les chondrites H (High) ont une teneur en fer total élevée, les L (Low) ont une teneur en fer total faible, et les LL (very Low) ont une

teneur total en fer faible et une teneur en fer métallique faible par rapport au contenu total en fer.

Les chondrites à enstatite comprennent 2 groupes qui ont des teneurs en fer métallique différentes : EH et EL.

R et K sont des groupes de chondrites différents des autres et représentent 2 classes de chondrites additionnelles (Figure 1.1).

Les abondances de chacun des composants des chondrites, i.e., inclusions réfractaires, chondres, métal Fe-Ni, matrice, et autres propriétés clés sont données dans la Table 1.1 pour chaque type de chondrites. On remarque notamment que les chondrites CI ne contiennent pas ou très peu de chondres, et ne contiennent pas de métal. Les chondrites ordinaires sont caractérisées par des fréquences de chute qui sont les plus élevées et sont donc les plus abondantes.

Table 1.1. Abondances d'inclusions réfractaires, de chondres, du métal Fe,Ni, et de la matrice et autres propriétés clés des groupes de chondrites.

Group	*Lith. Réfract./Mg norm. aux CI*[a]	*CAI et AOA (vol%)*	*Diamètre moyen chondres (mm)*	*Chondres (vol%)*	*Métal (vol%)*	*Matrice (vol%)*[b]	*Fréquence de chute (%)*[c]	*Exemples*
Carbonées								
CI	1.00	< 0.01		< 5	< 0.01	95	0.5	Ivuna, Orgueil
CM	1.15	5	0.3	20	0.1	70	1.6	Murchison
CO	1.13	13	0.15	40	1-5	30	0.5	Ornans
CV	1.35	10	1.0	45	0-5	40	0.6	Vigarano, Allende
CR	1.03	0.5	0.7	50-60	5-8	30-50	0.3	Renazzo
CH	1.00	0.1	0.02-0.09	~70	20	5	0	ALH 85085
CB	1.0-1.4	< 0.1	0.1-20	30-40	60-70	< 5	0	Bencubbin, QUE 94411
CK	1.21	4	0.8	15	< 0.01	75	0.2	Karoonda
Ordinaires								
H	0.93	0.01-0.2	0.3	60-80	8	10-15	34.4	Dhajala
L	0.94	< 0.1	0.5	60-80	3	10-15	38.1	Khohar
LL	0.90	< 0.1	0.6	60-80	1.5	10-15	7.8	Semarkona
Enstatite								
EH	0.87	< 0.1	0.2	60-80	8	< 0.1-10	0.9	Abee, Indarch
EL	0.83	< 0.1	0.6	60-80	15	< 0.1-10	0.8	Hvittis
Autres								
K	0.90	< 0.1	0.6	20-30	6-9	70	0.1	Kakangari
R	0.95	< 0.1	0.4	> 40	< 0.1	35	0.1	Rumuruti

1.3.2.2. Le métamorphisme :

Toutes les chondrites on été plus ou moins modifiées au cours de processus géologiques affectant les astéroïdes durant 4.5 Ga. Les processus secondaires, tels que l'altération aqueuse et le métamorphisme thermique, constituent une séquence d'évènements complexes modifiant la roche représentative de la chondrite dans son ensemble après accrétion. L'altération aqueuse produit des phases hydratées à partir d'assemblages précurseurs primaires essentiellement anhydres, résultant en une oxydation plus ou moins importante du système (Zolensky and McSween, 1988). Le métamorphisme thermique se manifeste par des degrés croissants d'équilibrage chimique et textural des composants primaires.

La nature et l'étendue de ces processus ayant affectés les astéroïdes sont quantifiées par la classification des chondrites en types pétrologiques (ou pétrographiques) de 1 à 6 (Table 1.2). Ce schéma de classification fut introduit par VanSchmus and Wood (1967). Les séquences 3 (communément appelée *non équilibrée*) à 6 (communément appelée *équilibrée*) représentent un degré croissant d'équilibre chimique dû à des degrés croissants de métamorphisme thermique. Les chondrites de type 3 sont considérées comme les matériaux les moins altérés, et les types 2 à 1 représentent des degrés d'altération aqueuse croissants. Les chondrites ordinaires et à enstatite sont toutes de types pétrologiques 3-6. La plupart des chondrites carbonées sont de types pétrologiques 1-3, sauf le groupe CK (types 3-6). La Table 1.2 fournit un résumé des critères utilisés pour déterminer les types pétrologiques.

Table 1.2. Résumé des critères pour les types pétrologiques. Les données sont de VanSchmus and Wood (1967), avec modifications de Sears and Dodd (1988) et Brearley and Jones (1998).

Criterion	*Petrologic type*					
	1	*2*	*3*	*4*	*5*	*6*
Homogeneity of olivine and low-Ca pyroxene compositions		>5% mean deviations		<5%	Homogeneous	
Structural state of low-Ca pyroxene		Predominantly monoclinic		>20% monoclinic	<20% monoclinic	Orthorhombic
Feldspar		Minor primary grains only		Secondary, <2 μm grains	Secondary, 2–50 μm grains	Secondary, >50 μm grains
Chondrule glass		Altered, mostly absent	Clear, isotropic, variable abundance		Devitrified, absent	
Maximum Ni in metal		<20 wt.%; taenite minor or absent		>20 wt.% Kamacite and taenite in exsolution relationship		
Mean Ni in sulfides		>0.5 wt.%		<0.5 wt.%		
Matrix	All fine-grained, opaque	Mostly fine, opaque	Clastic, minor opaque		Transparent, recrystallized coarsening from 4 to 6	
Chondrule–matrix intergration	No chondrules	Chondrules very sharply defined		Chondrules well defined	Chondrules readily delineated	Chondrules poorly defined
Carbon (wt.%)	3–5	0.8–2.6		<1.5		
Water (wt.%)	18–22	2–16	0.3–3		<1.5	

1.3.3. Etat d'oxydation :

L'état d'oxydation des matériaux du système solaire est un paramètre critique pour la détermination de la nature des processus de différenciation des matériaux planétaires dans le jeune système solaire. L'état d'oxydoréduction, caractérisé aussi par la fugacité d'oxygène f_{O2}, contrôle les proportions relatives de FeO (silicates) et Fe_2O_3 (oxydes), et la stabilité du Fe métallique et des sulfures de Fe. Pour les météorites, cet état s'étend de -8 à +7 unités log f_{O2} par rapport au tampon fer-wüstite (IW pour « iron-wüstite ») (Righter et al., 2006) (Figure 1.3). Ceci illustre la grande diversité de matériaux que l'on trouve dans le système solaire. Ces variations en f_{O2} changent de façon importante les caractéristiques chimiques et les équilibres de phases des matériaux constructeurs des planètes. Ces changements peuvent aussi avoir un impact profond sur les différentes étapes de la différenciation que les matériaux planétaires subissent au cours de l'accrétion.

Les groupes de chondrites explorent une large gamme d'états d'oxydation qui ont probablement été établis par une combinaison de processus nébulaires et astéroïdaux (Krot et al., 2000; Rubin et al., 1988). Urey and Craig (1953) ont montré que l'état d'oxydoréduction du fer s'étend sur une gamme allant des chondrites à enstatite de type EH, qui sont parmi les assemblages naturels les plus réduits avec un contenu total en Fe de 29 wt% (poids%) (Wasson and Kallemeyn, 1988) et un contenu en FeO négligeable dans les silicates (<1wt%, (Keil, 1968)), aux chondrites carbonées CI qui représentent les chondrites les plus oxydées avec très peu de métal et des silicates riches en FeO (Jarosewich, 1990). Le diagramme d'Urey-Craig, pour lequel le fer présent dans le métal et les sulfures est représenté en fonction du fer présent dans les silicates et les oxydes, décrit les variations de l'état d'oxydation des chondrites. Il augmente de manière générale dans l'ordre enstatite-ordinaire-carbonée+R (Figure 1.4). Les chondrites K constituent un intermédiaire entre les chondrites ordinaires et à enstatite. Au sein des chondrites ordinaires, l'état d'oxydation augmente dans l'ordre H-L-LL et pour les chondrites carbonées, l'état d'oxydation augmente dans l'ordre CB-CH-CR-CO-CV-CK-CM-CI.

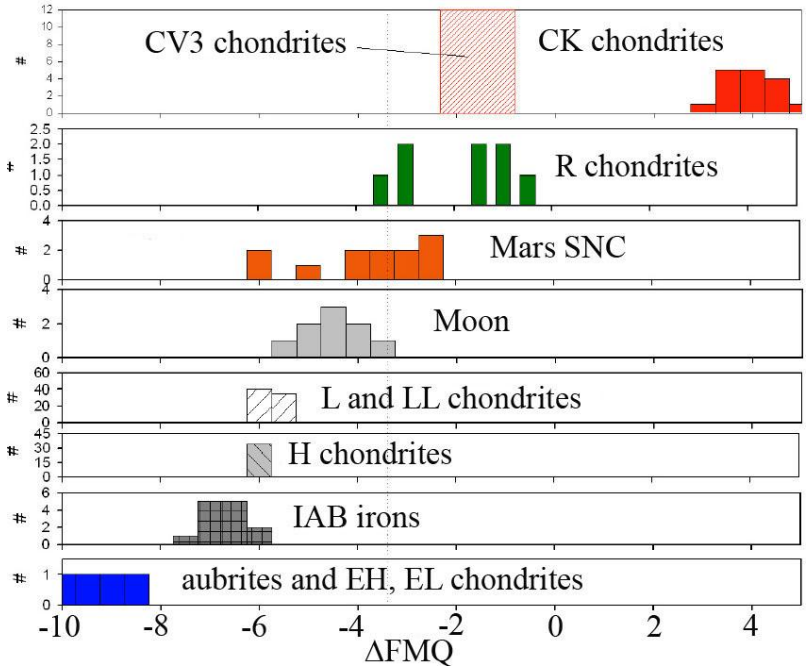


Figure 1.3. Histogramme des f_{O2} de matériaux du système solaire d'après Righter et al. (2006)). Les f_{O2} sont calculées par rapport au tampon fayalite-magnetite-quartz (FMQ) (O'Neill, 1987), qui se trouve environ 3.5 unités log au-dessus du tampon IW.

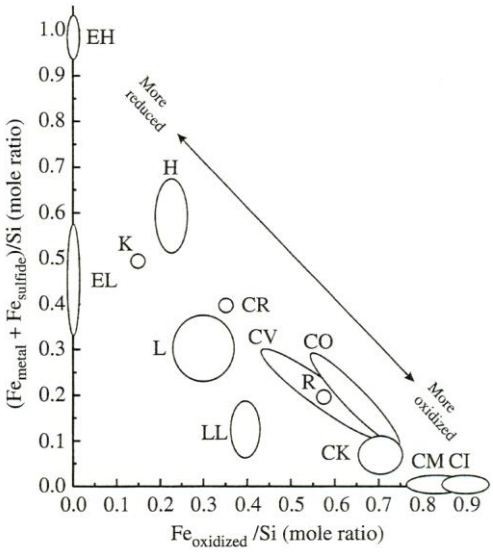


Figure 1.4. Diagramme d'Urey-Craig, illustrant la proportion du fer réduit en fonction du Fer oxydé dans les météorites chondritiques d'après Brearley and Jones (1998) et Urey and Craig (1953).

1.3.4. Compositions chimiques globales :

Parmi toutes les météorites retrouvées à ce jour (environ 47 000), il n'y a que cinq chondrites carbonées de type CI : Orgueil, Ivuna, Alais, Tonk, et Revelstoke. La composition chimique de ces dernières correspond aux abondances moyennes de la photosphère solaire (Figure 1.5), ce qui permet de les désigner comme les plus primitives du système solaire et de les utiliser comme « composition référence » pour beaucoup de matériaux du système solaire. Les compositions globales d'autres groupes de chondrites sont similaires aux CI, mais diffèrent par le fait qu'elles sont plus pauvres en éléments volatiles, et que la plupart des éléments non-volatiles peuvent varier jusqu'à un facteur 3 par rapport aux abondances des CI (Anders and Grevesse, 1989; Palme and O'Neill, 2004). Ainsi, chaque groupe de chondrites est caractérisé par un diagramme d'abondances élémentaires unique et bien défini. Par exemple, les abondances d'éléments lithophiles réfractaires dans les météorites chondritiques varient par moins d'un facteur 2 (Figure 1.6). Les chondrites carbonées ont des rapports Al/Mg et autres éléments réfractaires tels que (Ca, V, Sc)/Mg qui sont similaires aux CI. Les chondrites ordinaires sont appauvries en éléments lithophiles réfractaires relativement aux CI et les chondrites à enstatite ont les abondances en éléments lithophiles réfractaires les plus faibles. Dans la Figure 1.6, les groupes de météorites sont arrangés dans un ordre de degré d'oxydation décroissant, des CI qui contiennent plusieurs pourcents d'eau, aux chondrites à enstatite très réduites. On note également une tendance décroissante d'abondances d'éléments lithophiles réfractaires avec un état d'oxydation décroissant des chondrites.

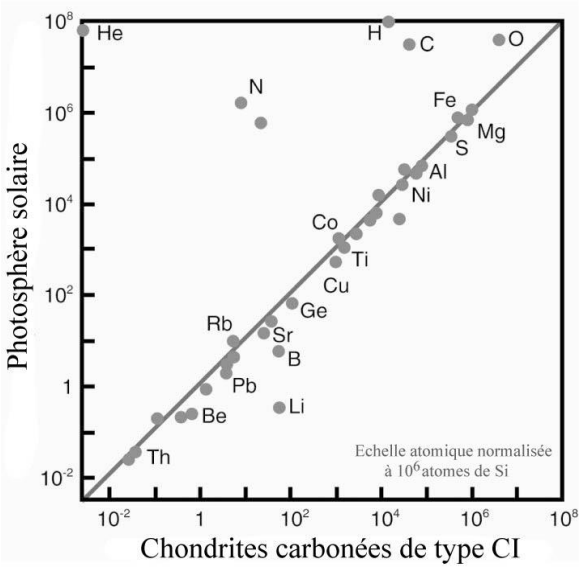


Figure 1.5. Comparaison entre les abondances des éléments chimiques dans les chondrites de type CI et celles mesurées dans la photosphère solaire par spectroscopie d'absorption (Grevesse and Sauval, 1998; Holweger, 2001). Les abondances élémentaires sont reportées à l'échelle atomique normalisée à 10^6 atomes de silicium. Tous les points, sauf les éléments très volatiles, tombent sur la diagonale (droite de pente 1 passant par l'origine), ce qui signifie que les abondances sont identiques dans les deux milieux. Les chondrites CI, les météorites les plus primitives, ont une composition représentative de la nébuleuse solaire au moment de sa formation.

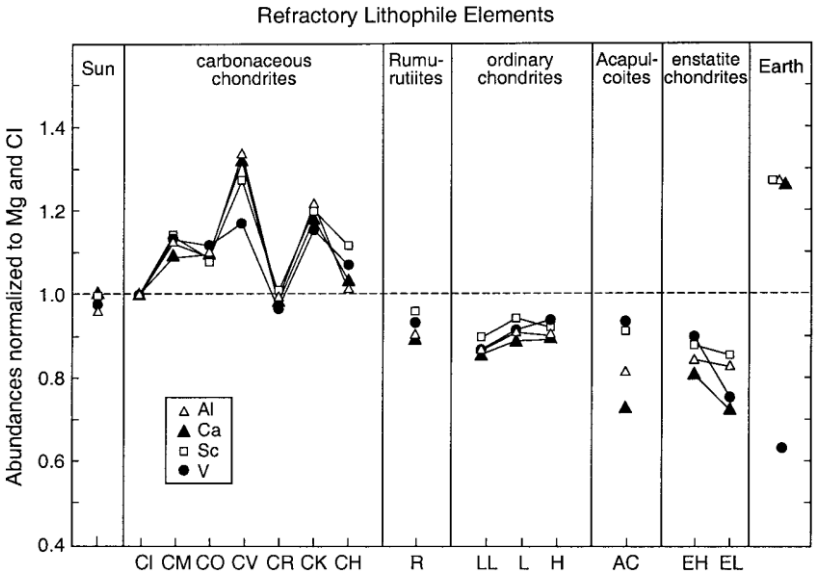


Figure 1.6. D'après O'Neill and Palme (1998). Quatre éléments lithophiles réfractaires dans différents groupes de météorites chondritiques. Les abondances des élé-

ments sont normalisées à la composition en magnésium et à la composition correspondante des CI. Les données sont de Bischoff et al. (1993), Schulze et al. (1994), et Wasson and Kallemeyn (1988).

1.3.5. Compositions isotopiques globales de l'oxygène :

Dans notre système solaire, on compte trois isotopes stables de l'oxygène: ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O. Sur Terre, les abondances moyennes de ces trois isotopes stables sont : ^{16}O : 99.76%, ^{17}O : 0.039%, ^{18}O : 0.202% (Clayton, 2004). ^{16}O et ^{18}O sont donc les plus abondants. Par convention, les variations d'abondances des isotopes sont exprimées en terme de rapports isotopiques, relativement à un standard arbitraire, appelé SMOW (Standard Mean Ocean Water), comme suit :

$$\delta^{18}O = \left[\frac{(^{18}O/^{16}O)_{échantillon}}{(^{18}O/^{16}O)_{SMOW}} - 1 \right] \text{x } 1{,}000$$

$$\delta^{17}O = \left[\frac{(^{17}O/^{16}O)_{échantillon}}{(^{17}O/^{16}O)_{SMOW}} - 1 \right] \text{x } 1{,}000$$

La composition isotopique de chaque échantillon peut donc être représentée par un point sur un graphe des trois isotopes stables de l'oxygène, $\delta^{17}O$ en fonction de $\delta^{18}O$.
L'étude des variations de l'abondance des isotopes de l'oxygène des météorites est très utile pour élucider les processus chimiques et physiques qui ont eu lieu lors de la formation du système solaire (Clayton, 1993). Par exemple, elle aide à déterminer la provenance héliocentrique des diverses groupes de météorites mais aussi les différents groupes provenant d'un même corps parent. La plupart des groupes de chondrites (carbonées, ordinaires, enstatite) ont une position unique sur le graphe des trois isotopes stables de l'oxygène (Figure 1.7). Presque tous les matériaux terrestres se trouvent sur une ligne tendance appelée ligne de fractionnement terrestre (TFL pour « terrestrial fractionation line») et l'analyse de minéraux séparés des inclusions réfractaires de la météorite CV Allende permet de définir la ligne des minéraux anhydres de chondrites carbonées (CCAM pour « carbonaceous chondrite anhydrous minerals ») (Clayton et al., 1977). Les chondrites carbonées et K se trouvent toutes sous la TFL, à l'exception des CI qui se trouvent légèrement au-dessus, et les chondrites ordinaires et

R se situent bien au-dessus de la TFL. Ceci démontre que ces chondrites proviennent d'un réservoir d'oxygène différent de celui de la Terre. En revanche, les chondrites à enstatite ont une composition isotopique indiscernable de celle de la Terre et de la Lune (Figure 1.7). Cette observation importante a conduit à la suggestion que les chondrites à enstatite auraient constitué le bloc constructeur majeur de notre planète (Javoy, 1995).

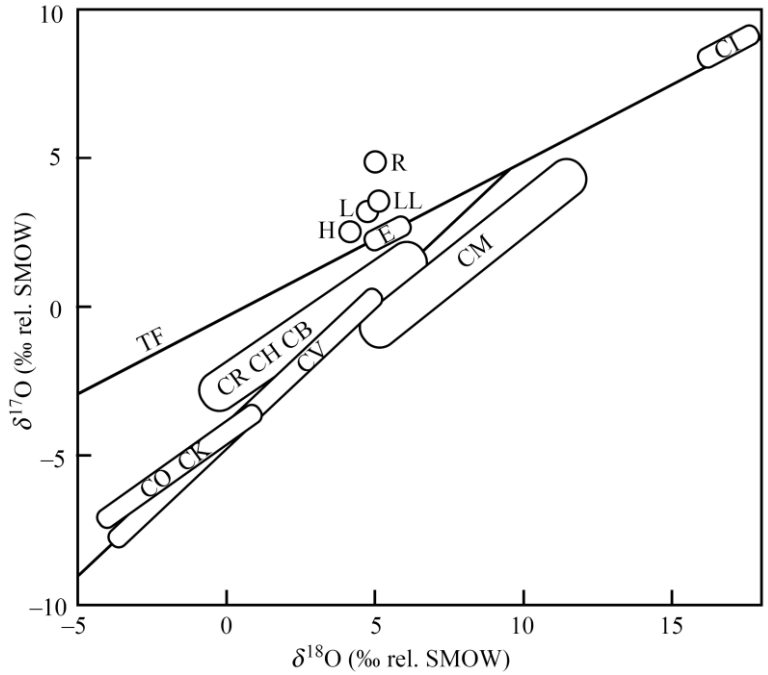


Figure 1.7. Graphe des trois isotopes stables de l'oxygène sur lequel sont représentés schématiquement les positions et ordres de grandeur des compositions isotopiques des roches dans leur ensemble pour les trois principaux groupes de chondrites (carbonées, ordinaires, enstatite). La TFL et la CCAM sont représentées pour référence (la CCAM est principalement cachée par le cercle des CV).

1.4. Les chondrites et l'accrétion des planètes telluriques:

Des études analytiques et des simulations numériques (e.g., (Safronov, 1969; Wetherill, 1986)) ont révélé que la formation des planètes telluriques peut être divisée en trois époques successives : une première étape avec agglomération de gaz et de poussière dans le disque proto-planétaire conduisant à la formation de planétésimaux de quelques kilomètres de diamètre, suivie par la croissance d'embryons planétaires atteignant une taille de l'ordre de celle de la Lune à celle de Mars, et enfin la formation finale des planètes par l'intermédiaire de collisions permettant la fusion de ces embryons. Les impacts géants entre proto-planètes ont eu lieu lors de cette dernière époque.

Une des questions scientifiques en planétologie reste de comprendre quels sont les matériaux constructeurs des planètes telluriques Mercure, Vénus, la Terre, et Mars. Bien qu'il n'y ait à ce jour aucune réponse définitive à cette question, les matériaux qui se sont accrétés pour former les planètes telluriques étaient très probablement similaires aux météorites. Les chondrites, et plus particulièrement les chondrites CI, ont toujours été considérées comme des matériaux primitifs planétaires, en terme de composition globale, pour la formation des planètes telluriques.

Le problème rencontré lors des recherches menées sur les liens entre les météorites et une planète tellurique est le manque d'échantillons de ses profondeurs, ceci étant vrai même pour la Terre ! Cependant, il existe à la surface de la Terre des échantillons du manteau. En ce qui concerne la Lune, des échantillons de sa surface ont été collectés lors des missions lunaires, mais aucun laboratoire ne possède d'échantillon du manteau lunaire. Les données qui nous viennent de Mars proviennent essentiellement des météorites martiennes (SNC) et également des analyses in situ de roches martiennes obtenues lors des missions Mars Pathfinder, Viking, Spirit et Opportunity, mais encore une fois, aucun échantillon direct du manteau. Malheureusement, aucun échantillon de Mercure et de Vénus n'a été délivré sur Terre sous forme de météorites.

Quatre approches différentes sont proposées pour expliquer les compositions globales des planètes telluriques. Ces dernières se seraient accrétées à partir de : (1) météorites existantes, (2) météorites connues, mais qui ont été modifiées chimiquement lors de la croissance de la planète, par des variations en pression, température, f_{O2}, réactions avec de l'eau ou autres espèces volatiles, mais aussi par fractionnement magmatique (Righter et al., 2006), (3) météorites inconnues dans nos collections, i.e., des matériaux qui auraient été balayés de la

région interne du système solaire dans laquelle ils se sont formés (Drake and Righter, 2002), ou (4) planétésimaux différenciés, modifiés par des collisions dans le jeune système solaire (Greenwood et al., 2005).

1.4.1. Les chondrites : matériaux constructeurs de la Terre ?

La détermination de la composition globale de la Terre est un défi auquel les géochimistes et cosmochimistes font face depuis maintenant au moins les vingt dernières années. Un examen détaillé de tous les types de chondrites, considérés aussi matériaux constructeurs, conduit cependant fréquemment à un problème individuel pour chaque type de météorite. En effet, l'examen des propriétés spécifiques élémentaires et isotopiques de la Terre et des météorites a permis de montrer qu'aucune classe de météorites connues à ce jour ne correspond, dans tous ses aspects, à une composition globale hypothétique de la Terre (Drake and Righter, 2002; Righter et al., 2006). Les rapports Mg/Si et Al/Si mesurés pour une variété d'objets du système solaire varient de façon importante. Les chondrites, et autres météorites (Figure 1.1), ont des compositions en éléments majeurs qui diffèrent toutes entre elles, et de celle du manteau supérieur primitif (PUM) de la Terre (Figure 1.8). L'étude des compositions en isotopes stables de O, Os, Cr, D/H, et les gaz rares (e.g., Ar, Kr, Xe) montrent également l'existence de variations qui rendent difficiles la possibilité de construire la Terre à partir de quelque type de météorite existante. Par exemple, seules les chondrites à enstatite partagent un réservoir commun en oxygène avec la Terre (Figure 1.7) et ont également un rapport $^{54}Cr/^{52}Cr$ indiscernable de celui de notre planète (Trinquier et al., 2007). D'un point de vue isotopique, les chondrites à enstatite pourraient donc représenter les matériaux constructeurs du système Terre-Lune. Cependant, elles sont appauvries en éléments lithophiles réfractaires (Al, Sc, Ca, ...) et leur composition globale en éléments majeurs n'est pas compatible avec celle imposée par le PUM de la Terre (Palme and O'Neill, 2004).

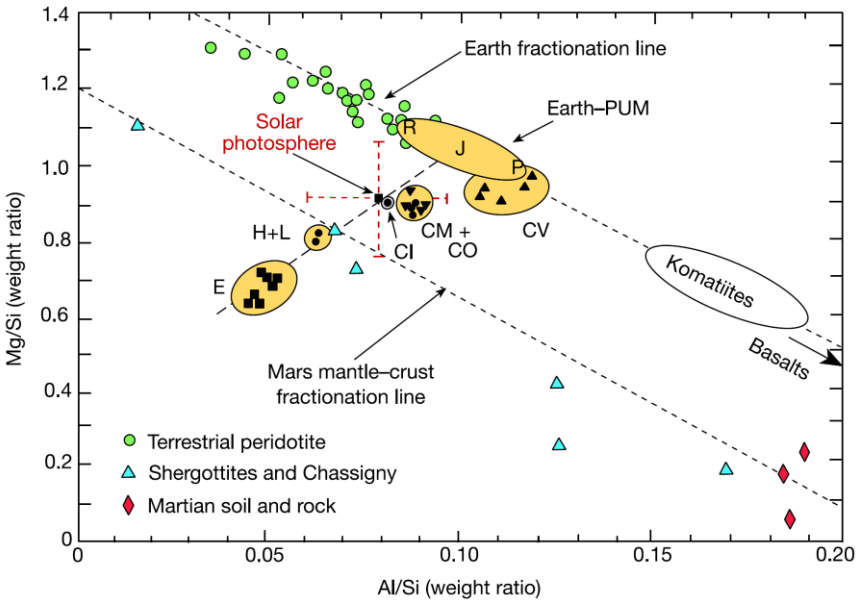


Figure 1.8. Rapports Mg/Si en fonction de Al/Si dans les matériaux chondritiques, terrestres et martiens (Jagoutz et al., 1979). La composition en éléments majeurs des matériaux primitifs dans la partie interne du système solaire n'est pas uniforme. Les basaltes tombent hors du diagramme, les lettres R, J, et P se rapportent aux différents auteurs des différentes estimations de la composition globale de la partie silicatée de la Terre (Jagoutz et al., 1979; Palme and Nickel, 1986; Ringwood, 1979). La ligne de fractionnement martienne (Mars mantle-crust fractionation line) est définie par les météorites Chassignites, Shergottites et par des roches et échantillons du sol martien obtenus lors des missions Viking et Pathfinder.

1.4.1.1. Les premiers modèles d'accrétion:

Deux différentes théories pour la formation de la planète Terre ont été proposées depuis plusieurs décennies : accrétion homogène (Ringwood, 1979) et accrétion hétérogène (Javoy, 2005; Wänke, 1981).

La théorie de l'accrétion homogène se fonde sur l'idée que la Terre aurait été formée à partir de matériaux homogènes et non différenciés (e.g., (Ringwood, 1979)). Une différenciation interne et un équilibre chimique ont conduit à une structure stratifiée avec un noyau métallique, un manteau silicaté et une croûte (Figure 1.9).

La théorie de l'accrétion hétérogène se fonde sur l'idée que le matériau accrété pour former la Terre changea de composition et d'état d'oxydation au cours du temps (Eucken, 1944; Newsom and Sims, 1991; O'Neill, 1991; Wänke, 1981; Wänke and Dreibus, 1988). Au

cours de l'accrétion hétérogène, le manteau et le noyau ne sont pas en équilibre.

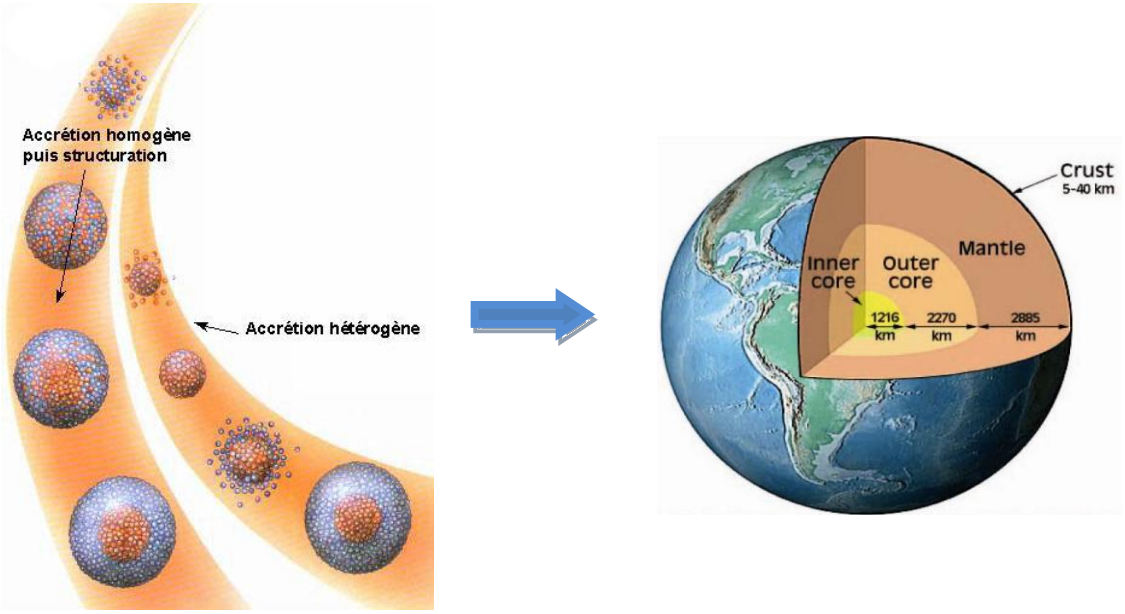


Figure 1.9. Illustration schématique des accrétions homogène et hétérogène. Toutes deux conduisirent à la structure de la planète Terre différenciée en un noyau (noyau interne + externe), un manteau et une croûte. Les profondeurs de chaque couche sont indiquées.

Depuis, de nombreuses observations et mesures ont permis de progresser dans notre vision de l'accrétion terrestre, même si le sujet reste encore débattu comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants. Egalement, il nous semblait important de mentionner ces deux modèles d'accrétion terrestre qui, même s'ils ne sont plus vraiment d'actualité, ont permis de poser clairement le contexte scientifique et d'avancer dans l'élaboration de modèles permettant d'expliquer la formation et la différenciation terrestre.

1.4.1.2. Modèles fondés sur la distribution « par paliers » des éléments sidérophiles dans le manteau terrestre:

Les éléments sidérophiles sont présents dans le manteau supérieur terrestre en bien moindre concentrations que dans les chondrites, et présentent une distribution par paliers, en escalier (Figure 1.10) (Jagoutz et al., 1979; Newsom, 1995). Dans l'hypothèse d'un équilibre métal-silicate ayant eu lieu tout au long de la ségrégation du noyau terrestre, il est proposé que ces éléments résident principalement dans le noyau (e.g., (Brett, 1984; Jagoutz et al., 1979)).

Par ailleurs, en dépit des appauvrissements observés par rapport aux chondrites, de précédentes études ont reconnues que les abondances de la plupart des éléments sidérophiles dans le manteau supérieur de la Terre sont quantitativement trop élevées pour être en accord avec un équilibre métal-silicate à basse pression (1 bar) et température modérée (1200°C-1600°C). Cette observation est connue sous le nom de « problème de l'excès des éléments sidérophiles » (« excess siderophile element problem ») (e.g., (Capobianco et al., 1993)). Les coefficients de partage des éléments sidérophiles entre métal et silicate dépendent de la pression, la température, les compositions du silicate et du métal, et la fugacité d'oxygène. Le calcul à haute pression (HP) et haute température (HT) de coefficients de partage de certains éléments sidérophiles montre un appauvrissement qui se superpose à celui observé. Ces études montrent qu'un équilibre métal-silicate à HP-HT permettrait d'expliquer les teneurs des éléments sidérophiles actuellement observées dans le manteau supérieur et sont consistentes avec l'hypothèse d'une accrétion homogène de notre planète (Righter and Drake, 1997).

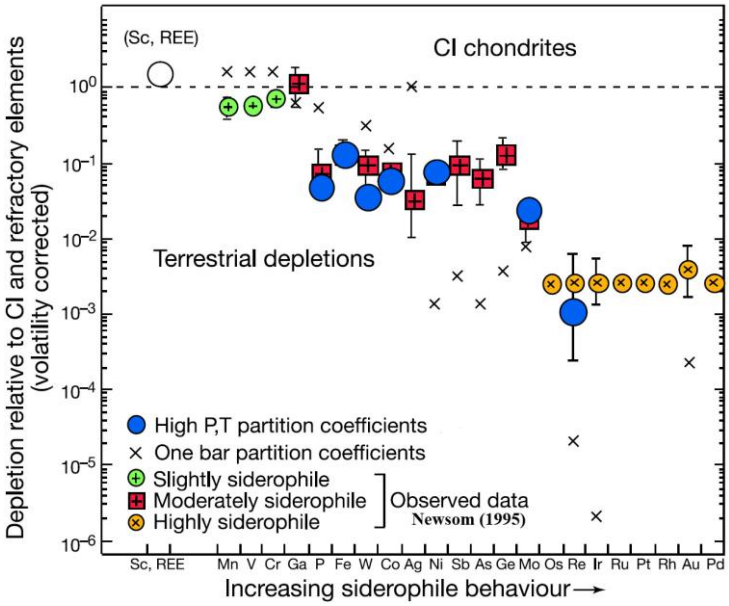


Figure 1.10. D'après Drake and Righter (2002). Les abondances (normalisées aux chondrites CI et aux éléments réfractaires) des éléments sidérophiles dans le manteau supérieur primitif terrestre (PUM) après formation du noyau. On observe une distribution en escalier. Sur ce diagramme sont représentés les appauvrissements observés en éléments sidérophiles dans le PUM (Newsom, 1995) par comparaison aux appauvrissements calculés à partir des coefficients de partage à 1 bar (croix) et à ceux calculés à partir des coefficients de partage à haute pression et haute température (cercles pleins).

Par ailleurs, guidé par cette distribution en escalier, Wänke (1981) et Wänke and Dreibus (1988) proposèrent que les premiers 80 à 90% de la Terre se seraient accrétés à partir de matériaux très réduits, avec un degré de réduction comparable à celui des chondrites à enstatite. Au cours de cette étape d'accrétion, de hautes températures sont atteintes (Safranov, 1978), conduisant à la ségrégation du métal, qui a lieu simultanément tout au long de l'accrétion. Le manteau silicaté croissant se trouve alors dépourvu presque totalement de FeO et d'éléments sidérophiles. La seconde étape consiste en l'accrétion de 20 à 10% de matériau de plus en plus oxydé. Enfin, 1% environ de vernis tardif serait ajouté, riche en volatiles (comètes (Javoy, 2005)), et si oxydé que le fer métallique ne peut exister (seules les chondrites CI et Tagish Lake, une chondrite carbonée non groupée de type C2, ne contiennent pas de métal). Tous les éléments sidérophiles délivrés par ce vernis tardif ont alors été forcés de rester dans le manteau. Ce scénario permet d'expliquer les abondances, dans le manteau supérieur, des éléments hautement sidérophiles, qui ont des coefficients de partage en faveur du métal liquide de 10^3 à 10^5 (e.g., les éléments du groupe du platine Os, Ir, Pt, Pd, Re, Ru, Rh) (Chou et al., 1983). L'épisode de vernis tardif permettrait également d'expliquer la composition en eau de notre planète (Delsemme, 1997).

Les matériaux candidats au vernis tardif seraient donc les chondrites CI, ou CM, et les comètes, car tous trois sont riches en eau (Javoy, 2005). Cependant, les mesures isotopiques de l'Os de matériaux chondritiques montrent que le candidat le plus probable au vernis tardif serait un matériau relativement réduit tel qu'une chondrite ordinaire ou à enstatite (Meisel et al., 2001). Javoy (2005) proposa également un vernis tardif composé à 80% de chondrite à enstatite type EH, fondé sur son modèle intégral de formation de la Terre à partir d'une EH (Javoy, 1995), et à 20% de comètes qui contiennent ~50% d'eau.

1.4.1.3. Un océan magmatique sur la Terre primitive ?

La proposition que la Lune se soit formée à partir d'un impacteur géant de la taille de Mars (e.g. Righter, 2006) a mené à l'hypothèse de la présence d'un océan de magma sur la Terre primitive (Figure 1.11). De plus, l'étude systématique à HP-HT des coefficients de partage du Ni et du Co a montré que leur excès pourrait être résolu par un scénario d'océan de magma de composition péridotitique hydratée, de profondeur correspondant à une pression comprise entre 25 et 50 GPa et une température dans la gamme 2000-3500 K (Li and Agee,

2001; Righter and Drake, 1999; Righter et al., 1997). Les éléments peu sidérophiles, Mn, V, et Cr, fournissent également des contraintes sur les conditions de formation du noyau terrestre (e.g. Chabot et Agee, 2003 ; Gessmann et al, 2000). Cependant, leur volatilité pourrait également jouer un rôle, et par conséquent ces 3 éléments doivent être traités avec précaution (e.g., (Drake et al., 1989)).

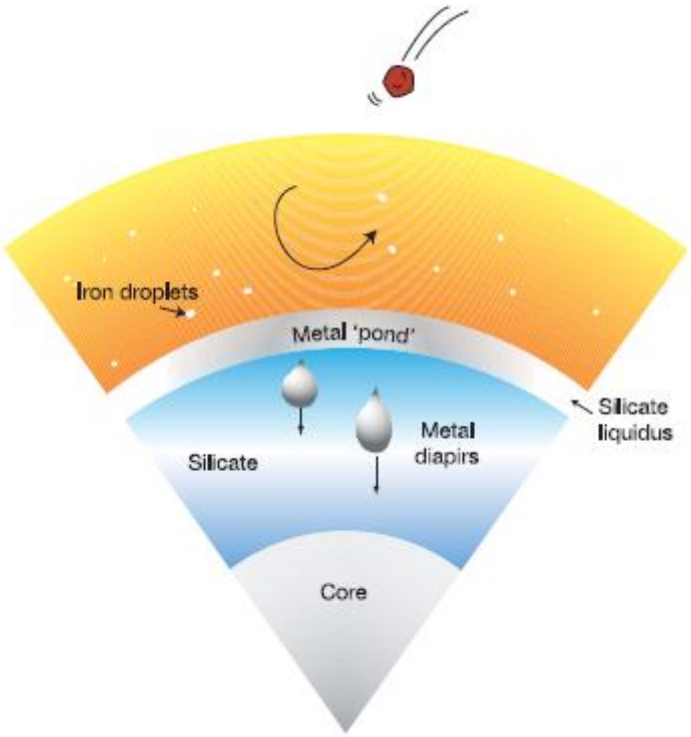


Figure 1.11. Illustration schématique du modèle d'océan magmatique (Wood et al., 2006). Les gouttelettes de métal descendent lentement dans le manteau liquide, se rééquilibrant avec le silicate, jusqu'à ce qu'elles atteignent une région de haute viscosité (solide), où elles s'accumulent en une couche. La couche croissante et dense de métal devient alors instable et se brise en large gouttes (diapirs), qui descendent rapidement au noyau sans intéraction ultérieure avec le silicate.

Par ailleurs, le comportement des éléments Mo, W, et P n'est pas en accord avec un équilibre à très HP-HT (Righter and Drake, 2001). McDonough and Brenan (2009) montrent que le partage métal-silicate des éléments Os et Au est irréconciliable dans le contexte des modèles de formation du noyau supposant un équilibre métal-silicate. Cette étude propose que le manteau supérieur actuel ne serait pas en équilibre avec le noyau et que la différenciation métal-silicate a suivi des changements séculiers dans les conditions d'équilibre (McDonough and Sun, 1995; O'Neill et al., 1995; Wade and Wood, 2005; Wood et al., 2006). Malgré la publi-

cation de nombreux résultats expérimentaux sur le partage métal-silicate d'un grand nombre d'éléments, il subsiste un manque de données expérimentales pour des systèmes chimiques cohérents à des conditions élevées de P et de T. Récemment, certaines études tentent des modélisations thermodynamiques des partages métal-silicate en s'aidant de toutes les données expérimentales de la littérature (e.g. (Chabot and Agee, 2003; Corgne et al., 2008)). La conclusion principale de ces études est de montrer que l'accrétion terrestre a pu s'effectuer par l'intermédiaire d'un océan magmatique, mais surtout sous des conditions d'oxydo-réduction variables.

Afin de mieux comprendre le scénario d'accrétion et de différenciation de la Terre, un travail expérimental additionnel couplé à des calculs reste nécessaire. Des données expérimentales nouvelles à HP-HT pour la plupart des éléments (hautement et modérément sidérophiles), dont les appauvrissements dans le manteau sont bien définis reste un objectif scientifique fort.

1.5. Conclusions et objectifs de ce projet de recherche:

Nous constatons qu'il existe toujours des zones d'ombres sur la façon exacte dont la Terre s'est accrétée, d'où la nécessité d'obtenir des données expérimentales et théoriques additionnelles afin de comprendre en détail le partage de ces éléments à HP-HT. Nous n'avons que peu de données expérimentales pour certains éléments modérément sidérophiles clés, tels que Ge, Ag, Sb, et As. Nous avons besoin davantage de données expérimentales pour les HSE afin d'estimer leur correspondance avec les scénarios d'océan de magma à HP-HT. Pour finir, les éléments sidérophiles et volatiles, tels que In, Te, Se, Bi, Pb, et Cd, ne sont que pauvrement intégrés dans les différents modèles d'accrétion et de formation du noyau.

La pression, la température, la fugacité d'oxygène, la composition du silicate liquide (nbo/t) et du métal, le contenu en eau ou encore les coefficients d'activité de chaque élément dans chaque phase, sont autant de paramètres qui influencent le comportement de partage des éléments entre le silicate et le métal (Righter and Drake, 2001).

Afin de mieux comprendre les processus de différenciation planétaire et spécifiquement ceux impliquant la formation de la Terre, il est indispensable d'étudier une variété de matériaux ayant pu former notre planète, d'examiner leurs relations de phases et le comportement de partage des éléments à des pressions, températures et fugacités d'oxygène variables. Les équilibres de phases P-T des compositions péridotitiques et chondritiques de type carbonées ont

été beaucoup étudiées expérimentalement jusqu'à des pressions et températures représentatives de la zone de transition et du manteau inférieur (Agee et al., 1995; Asahara et al., 2004; Herzberg and Zhang, 1996; Ito et al., 2004; Ito and Takahashi, 1987; McFarlane et al., 1994; Ohtani et al., 1995; Takahashi, 1986; Tronnes and Frost, 2002; Zhang and Herzberg, 1994). Alors que des expériences de fusion partielle ont été conduites à pression ambiante sur la chondrite à enstatite de type EH4, nommée Indarch (McCoy et al., 1999), les météorites à enstatite n'ont jamais été testées expérimentalement à HP-HT.

Le travail lié à cette thèse représente la première étude systématique à HP-HT d'une source chondritique à enstatite. Suite aux données connues à pression ambiante (McCoy et al., 1999), nous avons choisi d'étudier la chondrite Indarch en particulier. Dans le chapitre 4, nous présentons en détail cette météorite. Les objectifs de cette thèse se concentrent sur les relations de phase de la météorite et l'évolution du partage de certains éléments, majeurs et mineurs, sur une gamme de pressions allant de 1 GPa à 25 GPa et une gamme de températures allant de 1200°C à 2500°C. L'influence de la f_{O2} sur les relations de phase de cette chondrite est également étudiée.

1.6. Références bibliographiques:

Agee C. B., Li J., Shannon M. C., and Circone S. (1995) Pressure-temperature phase diagram for the Allende meteorite. *Journal of Geophysical Research* **100**(B9), 17725-17740.

Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 197-214.

Asahara Y., Kubo T., and Kondo T. (2004) Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**, 421-432.

Bischoff A., Palme H., Ash R. D., Clayton R. N., Schultz L., Herpers U., Stöffler D., Grady M. M., Pillinger C. T., Spettel B., Weber H., Grund T., Endre M., and Weber D. (1993) Paired Renazzo-type (CR) carbonaceous chondrites from the Sahara. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**, 1587-1603.

Brearley A. J. and Jones R. H. (1998) Chondritic meteorites. In *Planetary Materials*, Vol. 36 (ed. J. J. Papike).

Brett R. (1984) Chemical equilibration of the Earth's core and upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **48**, 1183-1188.

Capobianco C. J., Jones J. H., and Drake M. J. (1993) Metal-silicate thermochemistry at high temperature: magma oceans and the "excess siderophile element" problem of the Earth's upper mantle. *Journal of Geophysical Research* **98**(E3), 5433-5443.

Chabot N. L. and Agee C. B. (2003) Core formation in the Earth and Moon: new experimental constraints from V, Cr, and Mn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(11), 2077.

Chou C. L., Shaw D. M., and Crocket J. H. (1983) Siderophile trace elements in the Earth's oceanic crust and upper mantle. *Journal of Geophysical Research and of Atmosphere* **88**(Supplement), 507-518.

Clayton R. N. (1993) Oxygen isotopes in meteorites. *Annual Review Earth & Planetary Science* **21**, 115-149.

Clayton R. N. (2004) Oxygen isotopes on meteorites. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. 1 (ed. H. D. Holland and K. K. Turekian), pp. 129-142. Elsevier Science.

Clayton R. N., Onuma N., Grossman L., and Mayeda T. K. (1977) Distribution of the presolar component in Allende and other carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **34**, 209-224.

Corgne A., Keshav S., Wood B. J., McDonough W. F., and Fei Y. (2008) Metal-silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(2), 574-589.

Delsemme A. (1997) The origin of the atmosphere and the oceans. In *Comets and the evolution of Life* (ed. P. J. Thomas, C. F. Chyba, and C. P. McKay), pp. 29-67. New York: Springer-Verlag.

Drake M. J., Newsom H. E., and Capobianco C. J. (1989) V, Cr, and Mn in the Earth, Moon, EPB, and SPB and the origin of the Moon: Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(8), 2101.

Drake M. J. and Righter K. (2002) Determining the composition of the Earth. *Nature* **416**, 39-44.

Eucken A. (1944) Physikalisch-chemische Betrachtungen uber die fruheste Entwicklunsgeschiste der Erde. *Nachr. Akad. Wiss. Gottingen, Math-Phys.* **1**, 1-15.

Greenwood R. C., Franchi I. A., Jambon A., and Buchanan P. C. (2005) Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early Solar System. *Nature* **435**, 916-918.

Grevesse N. and Sauval A. J. (1998) Standard solar composition. *Space Science Reviews* **85**, 161-174.

Herzberg C. and Zhang J. Z. (1996) Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1: Compositions of magmas in the upper mantle and transition zone. *Journal Of Geophysical Research-Solid Earth* **101**(B4), 8271-8295.

Holweger H. (2001) Photospheric abundances: problems, updates, implications. In *Solar and Galactic Composition* (ed. R. F. Wimmer-Schweinsgruber), pp. 23-30. American Institute of Physics.

Ito E., Kubo A., Katsura T., and Walter M. J. (2004) Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. *Physics of The Earth and Planetary Interiors* **143-144**, 397.

Ito E. and Takahashi E. (1987) Melting Of Peridotite At Uppermost Lower-Mantle Conditions. *Nature* **328**(6130), 514-517.

Jagoutz E., Palme H., Baddenhausen H., Blum K., Cendales M., Dreibus G., Spettel B., Lorentz V., and Wänke H. (1979) The abundances of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules. *Proceedings of the 10th Lunar Planetary Science Conference* **10**, 2031-2050.

Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics and Planetary Science* **25**, 323-337.

Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters* **22**(no. 16), 2219-2222.

Javoy M. (2005) Where do the oceans come from? *Comptes Rendus Geoscience* **337**, 139-158.

Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research* **73**(22), 6945-6976.

Krot A. N., Fegley B., Palme H., and Lodders K. (2000) Meteoritical and astrophysical constraints on the oxidation state of the solar nebula. In *Protostars and planets IV* (ed. A. P. Boss, V. Manning, and S. S. Russell), pp. 1019-1055. University of Arizona Press, Tucson.

Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D., and Weisberg M. K. (2004) Classification of meteorites. In *Treatise on Geochemistry Volume 1*, Vol. 1 (ed. A. M. Davis), pp. 83-128. Elsevier Science.

Li J. and Agee C. B. (2001) The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: Implications for the Earth's core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(11), 1821-1832.

MacPherson G. J., Heinrich D. H., and Karl K. T. (2007) Calcium-Aluminum-Rich Inclusions in Chondritic Meteorites. In *Treatise on Geochemistry*, pp. 1. Pergamon.

McCoy T. J., Dickinson T. L., and Lofgren G. E. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics and Planetary Science* **34**, 735-746.

McDonough W. F. and Brenan J. M. (2009) Core formation, HSE partitioning and non-equilibrium processes. *abstract 1371, 40th LPSC.*

McDonough W. F. and Sun S. s. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**(3-4), 223.

McFarlane E. A., Drake M. J., and Rubie D. C. (1994) Element partitioning between Mg-perovskite, magnesiowustite, and silicate melt at conditions of the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(23), 5161.

Meisel T., Walker R. J., Irving A. J., and Lorand J.-P. (2001) Osmuim isotopic compositions of mantle xenoliths: a global perspective. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**, 1311-1323.

Newsom H. E. (1995) Composition of the Solar System, planets, meteorites, and major terrestrial reservoirs. In *Global earth physics a handbook of physical constants*, Vol. 1 (ed. T. J. Ahrens), pp. 159. Washington, DC American Geophysical Union.

Newsom H. E. and Sims K. W. W. (1991) Core formation during early accretion of the Earth. *Science* **252**, 926-933.

O'Neill H. S. C. (1987) Quartz-fayalite-iron and quartz-fayalite-magnetite equilibria and the free energy of formation of fayalite (Fe_2SiO_4) and magnetite (Fe_3O_4). *American Mineralogist* **72**, 67-75.

O'Neill H. S. C. (1991) The origin of the moon and the early history of the earth--A chemical model. Part 2: The earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(4), 1159.

O'Neill H. S. C., Dingwell D. B., Borisov A., Spettel B., and Palme H. (1995) Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle's early history. *Chemical Geology* **120**(3-4), 255.

O'Neill H. S. C. and Palme H. (1998) Composition of the silicate Earth: implications for accretion and core formation. In *The Earth's mantle* (ed. I. Jackson), pp. 592. Cambridge University Press.

Ohtani E., Yurimoto H., Segawa T., and Kato T. (1995) Element partitioning between MgSiO3 peroskite, magma, and molten iron: constraints for the earliest processes of the Earth-Moon system. In *The Earth's Central Part: its structure and dynamics* (ed. T. Yukutake), pp. 287-300.

Palme H. and Nickel K. G. (1986) Ca/Al ratio and composition of the Earth's primitive upper mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**, 2123-2132.

Palme H. and O'Neill H. S. C. (2004) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. 2 (ed. R. W. Carlson), pp. 1-38. Elsevier Science.

Poirier J.-P. (1999) *Ces pierres qui tombent du ciel*. Le Pommier-Fayard.

Righter K. and Drake M. J. (1997) Metal-silicate equilibrium in a homogeneously acreting earth: new results for Re. *Earth and Planetary Science Letters* **146**, 541-553.

Righter K. and Drake M. J. (1999) Effect of water on metal-silicate partitioning of siderophile elements: a high temperature and temperature terrestrial magma ocean and core formation. *Earth and Planetary Science Letters* **171**, 383-399.

Righter K. and Drake M. J. (2001) Constraints on the depth of an early terrestrial magma ocean. *Meteoritics and Planetary Science* **36**, A173.

Righter K., Drake M. J., and Scott E. (2006) Compositional relationships between meteorites and terrestrial planets. In *Meteorites and the Early Solar System II*, Vol. 2 (ed. D. S. Lauretta and H. Y. M. Jr.), pp. 803-828. The University of Arizona Press.

Righter K., Drake M. J., and Yaxley G. (1997) Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800°C: the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **100**, 115- 134.

Ringwood A. E. (1979) *Origin of the Earth and Moon*. Springer.

Rubin A. E., Fegley B., and Brett R. (1988) Oxidation state in chondrites. In *Meteorites and the early solar system*, Vol. 1 (ed. J. F. Karridge and M. S. Matthews), pp. 488-511. University of Arizona Press, Tucson.

Safranov V. S. (1978) The heating of the Earth during its formation. *Icarus* **33**, 3-12.

Safronov V. S. (1969) Evolution of the protoplanetary cloud and formation of Earth and the planets. NASA TTF-677.

Schulze H. S., Bischoff A., Palme H., Spettel B., Dreibus G., and Otto J. (1994) Mineralogy and chemistry of Rumuruti: the first meteorite fall of the new R-chondrite group. *Meteoritics* **29**, 275-286.

Scott E. R. D., Barber D. J., Alexander C. M., Hutchison R., and Peck J. A. (1988) Primitive material surviving in chondrites: matrix. In *Meteorites and the Early Solar System*, Vol. 1 (ed. J. F. Kerridge and M. S. Matthews), pp. 718-745. UIniversity of Arizona Press, Tucson.

Sears D. W. G. and Dodd R. T. (1988) Overview and classification of meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System*, Vol. I (ed. J. F. Kerridge and M. S. Matthews), pp. 3-31.

Takahashi E. (1986) Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *Journal of Geophysical Research* **91**(B9), 9367-9382.

Trinquier A., Birck J.-L., and Allegre C. (2007) Widespread ^{54}Cr heterogeneity in the inner solar system. *The Astrophysical Journal* **655**(1), 1179-1185.

Tronnes R. G. and Frost D. J. (2002) Peridotite melting and mineral-melt partitioning of major and minor elements at 22-24.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters* **197**(1-2), 117.

Urey H. C. and Craig H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 36-82.

VanSchmus W. R. and Wood J. A. (1967) A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**, 747-765.

Wade J. and Wood B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 78-95.

Wänke H. (1981) Constitution of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. London* **A 303**, 287-302.

Wänke H. and Dreibus G. (1988) Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. London* **A 325**, 545-557.

Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. (1988) Compositions of chondrites. *Phil. Trans. R. Soc. London* **A 325**, 535-544.

Wetherill G. W. (1986) Accumulation of the terrestrial planets and implications concerning lunar origin. In *Origin of the Moon* (ed. W. K. Hartmann, R. J. Phillips, and G. J. Taylor), pp. 519-550. Lunar and Planetary Institute, Houston.

Wood B. J., Walker M. J., and Wade J. (2006) Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* **441**, 825-833.

Zhang J. Z. and Herzberg C. (1994) Melting Experiments On Anhydrous Peridotite KLB-1 From 5.0 To 22.5 GPa. *Journal Of Geophysical Research-Solid Earth* **99**(B9), 17729-17742.

Zolensky M. E. and McSween H. Y. J. (1988) Aqueous alteration. In *Meteorites and the Early Solar System*, Vol. 1 (ed. J. F. Kerridge and M. S. Matthews), pp. 114-143. University of Arizona, Tucson.

CHAPITRE 2: APPROCHE EXPERIMENTALE ET ANALYTIQUE

2.1. Expériences à haute pression et haute température :

Les échantillons ont été synthétisés dans des presses hydrauliques de gros volumes : piston-cylindre et multi-enclumes. Ces presses permettent l'application de hautes pressions (HP) et hautes températures (HT) stables sur de longues périodes (de plusieurs heures à plusieurs jours), et l'obtention d'échantillons de relativement grandes tailles (de plusieurs centaines de micromètres à plusieurs millimètres).
Le bon contrôle de la pression et de la température des presses gros volumes, ainsi que l'obtention de gradients thermiques très limités au centre des échantillons permettent d'atteindre l'équilibre thermodynamique des systèmes étudiés et de mesurer leurs propriétés physiques.

2.1.1. Piston-cylindre :

La presse piston-cylindre est un instrument de laboratoire pour lequel une pompe hydraulique comprime un échantillon cylindrique entre un bloc support de base et un piston, tous deux en carbure de tungstène (WC), au sein d'une cavité cylindrique dans un noyau en WC (Boyd and England, 1960). La pression est mesurée directement par le rapport force sur surface de la section transversale du piston.

Deux types de piston-cylindres existent : celui à double vérin (« end-loaded ») et celui à vérin unique (« non-end-loaded »). Par comparaison avec les piston-cylindres à vérin unique, les piston-cylindres à double vérin sont constitués d'un cylindre hydraulique additionnel. Ce dernier applique une charge verticale supplémentaire à l'assemblage contenant l'échantillon, lui permettant de supporter de plus fortes pressions. En effet, les piston-cylindres à vérin unique peuvent atteindre des pressions entre 0.5 et 2.5 GPa, alors que les piston-cylindres à double vérin peuvent atteindre des pressions jusqu'à 5.5 GPa.

Les expériences HP-HT de ce travail conduites en presse piston-cylindre ont été effectuées au laboratoire de pétrologie expérimentale au Johnson Space Center de la NASA à Houston, Texas, USA (Figure 2.1.1). Il s'agit d'un piston-cylindre à vérin unique calibré en pression et

température d'après le point de fusion du diopside et l'équilibre fer-ferrosilite-fayalite (Musselwhite et al., 2006; Filiberto et al., 2008). L'assemblage se compose d'une cellule de pression en carbonate de barium $BaCO_3$, d'un four en graphite, de pièces internes en MgO, et pour toutes les expériences de ce travail, le matériel de départ est contenu dans une capsule en graphite de dimensions Øext=3.7 mm, Øint=1.3 mm, longueur=5 mm. La température au sein de l'échantillon est contrôlée par un thermocouple $W_5Re/W_{26}Re$, séparé de la capsule par un disque en alumine. Les détails de cet assemblage sont illustrés sur la Figure 2.1.2.

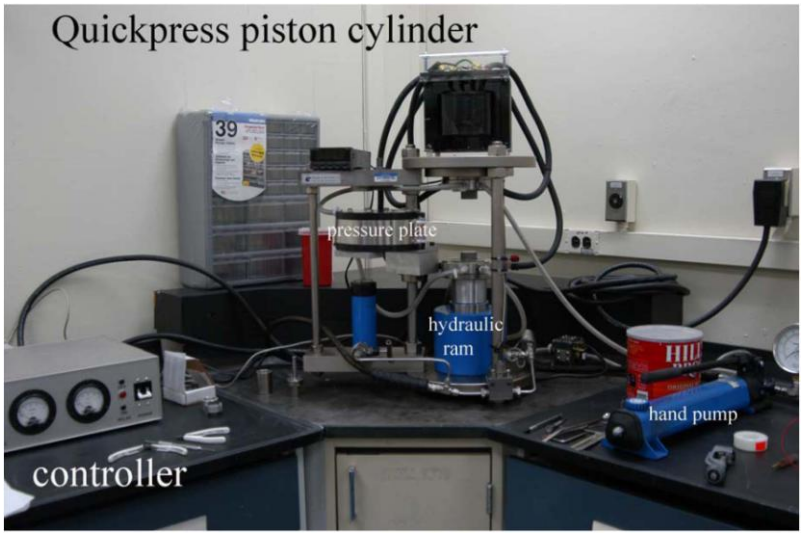


Figure 2.1.1. Photographie de la presse piston-cylindre du laboratoire de pétrologie expérimentale au Johnson Space Center de la NASA. On peut voir le régulateur (controller), le noyau en WC dans lequel une cavité cylindrique contient l'assemblage prêt à être comprimé (pressure plate), la pompe hydraulique (hydraulic ram), et la pompe manuelle (hand pump). Le noyau peut devenir chaud lors du chauffage de l'échantillon, par conséquent, un système de refroidissements l'entoure pour éviter une surchauffe au cours de l'expérience.

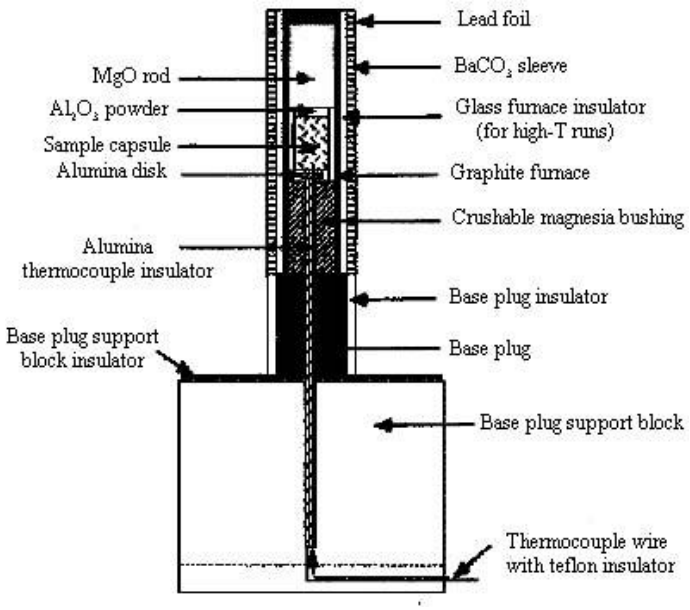


Figure 2.1.2. Schéma de l'assemblage expérimental utilisé au Johnson Space Center de la NASA montrant le bloc support de base (base plug support block), le four en graphite (graphite furnace), les pièces en MgO, les fils du thermocouple et la capsule contenant l'échantillon.

Pour chaque expérience, l'échantillon est tout d'abord mis sous pression à température ambiante, puis celui-ci est chauffé à une valeur choisie pendant une durée déterminée. On estime que l'incertitude en pression est de ± 0.02 GPa (Filiberto et al., 2008) et comme aucune correction n'a été faite pour un effet possible de la pression sur la variation de la force électromotrice (e.m.f.) du thermocouple, on estime que l'incertitude maximum en température est de ± 10°C pour les expériences à plus haute température. Les gradients de température à l'intérieur de la capsule restent inférieurs à 10°C à moins de ~3 mm du thermocouple (Musselwhite et al., 2006), ce qui est dans les limites de la longueur de la capsule. A la fin de chaque expérience, l'assemblage est trempé de façon isobare en coupant le courant électrique.

2.1.2. Presse multi-enclumes :

Les presses multi-enclumes permettent de générer des pressions allant jusqu'à 28 GPa en chauffant simultanément à des températures pouvant atteindre 3000 K. Le volume des échantillons est compris entre 1 et 20 mm^3 (Frost, Poe et al. 2004) suivant les pressions atteintes et les assemblages utilisés.

Les expériences de HP-HT de ce travail ont été conduites en presse multi-enclumes au Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth, Allemagne (Figure 2.1.3a) et au Geophysical Laboratory de la Carnegie Institution à Washington, DC, USA (Figure 2.1.3b). Une expérience a également été conduite au laboratoire de pétrologie expérimentale du Johnson Space Center à la NASA.

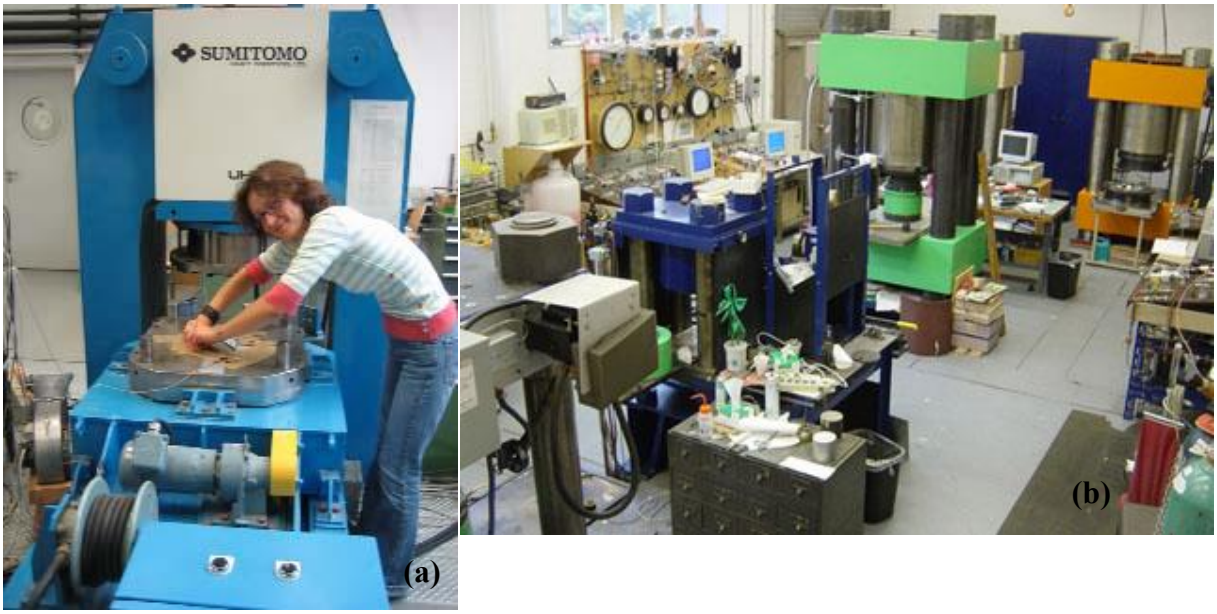


Figure 2.1.3 (a) Photo de la presse Sumitomo, 1200 tonnes, utilisée au cours de cette étude à Bayreuth, Allemagne. Je suis en train de mettre en place un assemblage en vue d'une expérience HP-HT **(b)** Photo du laboratoire de haute pression de la Carnegie Institution, USA. On distingue les deux presses multi-enclumes, 1500 tonnes, utilisées au cours de cette étude.

La presse multi-enclumes tire son nom des deux étages d'enclumes utilisés comme intensificateurs de pression. La première chaîne de compression est assurée par une géométrie cubique dotée de six enclumes externes en acier. La seconde chaîne de génération de pression est assurée par huit enclumes internes en WC. Ces dernières sont chacune tronquées sur les coins en forme de triangle, et laissent ainsi place à une cellule de compression de géométrie octaédrique dans laquelle se situe l'assemblage contenant l'échantillon (Figure 2.1.4(a)). Des joints de pyrophillite sont placés entre les faces latérales des enclumes internes (Figure 2.1.4(a)) pour permettre le bon confinement de la pression générée dans la cellule. Certains laboratoires de HP tel que celui au Bayerisches Geoinstitut à Bayreuth utilisent également du carton, qui est placé à la surface des cubes derrière les joints, pour fournir un appui supplémentaire. La pression uniaxiale est transmise de façon quasi-hydrostatique sur l'assemblage

octaédrique. La force uniaxiale transmise par l'intermédiaire de la presse hydraulique peut aller d'environ 600 tonnes à 5000 tonnes. Les pressions atteintes dépendent de la taille de la cellule de compression octaédrique (CEL : cell edge length) et de la taille de la troncature des cubes (TEL : troncature edge length). Au cours de notre étude, nous avons utilisé divers assemblages. Le choix de ces derniers dépend de la pression à atteindre. Ainsi, les assemblages suivants ont été choisis : 18/11 (CEL/TEL) pour les pressions comprises entre 3 et 8 GPa, 14/8 entre 8 et 10 GPa, 10/5 entre 15 et 20 GPa, 10/4 pour 25 GPa, et également 8/3 entre 20 et 23 GPa. La cellule de compression octaédrique est composée de MgO, un matériau qui est un bon isolant thermique et permet donc d'éviter la surchauffe des enclumes. L'octaèdre peut également être dopé avec de l'oxyde de chrome (5%) afin de réduire la porosité inhérente de la magnésie. Pour améliorer l'isolement thermique, une pièce de zircone (ZrO_2) est également placée dans la cavité de l'octaèdre, autour de l'élément chauffant. Une description schématique d'un assemblage octaédrique utilisé à Bayreuth est présentée sur la figure 2.1.4(b). Sur la figure 2.1.4(c) sont illustrés les assemblages octaédriques utilisés à Washington.

En presse multi-enclumes, les plus hautes températures sont produites par une résistance cylindrique, i.e., un four, en chromite de lanthane ($LaCrO_3$) dont la résistance est inversement proportionnelle à la température. Ce composé présente un point de fusion à environ 2500°C et 1 atm ainsi qu'une structure pérovskite le rendant stable au-delà de 20 GPa. Pour les plus basses pressions étudiées, un four en graphite est utilisé, sous la pression où la transition graphite-diamant se produit. Un four en Re ou en $LaCrO_3$ a été utilisé pour les plus hautes pressions (Figure 2.1.4(c)). Le contact électrique du four est assuré par deux anneaux de molybdène situés aux extrémités de l'assemblage octaédrique. La température de l'échantillon est contrôlée par un thermocouple $W_3Re/W_{25}Re$, inséré de façon axiale dans l'assemblage octaédrique, au-dessus de la capsule. Les gradients thermiques mesurés avec des assemblages expérimentaux similaires aux nôtres sont estimés à ± 50°C/mm (Canil, 1994; Walter et al., 1995). Des gradients supérieurs sont à prévoir pour les plus hautes températures, au-delà de 2000°C (Walter et al., 1995). De plus, aucune correction pour l'effet de la pression sur l'e.m.f. du thermocouple n'a été appliquée, ce qui ajoute une incertitude supplémentaire sur la détermination de la température. Dans cette étude, nous avons globalement estimé l'incertitude sur la température à environ ± 100°C.

Une calibration en pression est effectuée pour chaque type d'assemblage à basse et haute température, puisque l'effet de pression thermique modifie sensiblement la pression. La pres-

sion est alors calibrée à partir des transitions de phases coésite-stishovite, α-β-γ Mg_2SiO_4, et ilménite-pérovskite $MgSiO_3$. Les détails liés à ces calibrations sont donnés dans des études précédentes (Fei and Saxena, 1990; Rubie, 1999; Tronnes and Frost, 2002). En accord avec les estimations courantes (Rubie, 1999; Frost et al., 2004), basées sur la reproductibilité des expériences, nous considérons une incertitude de 1 GPa sur la pression de nos expériences.

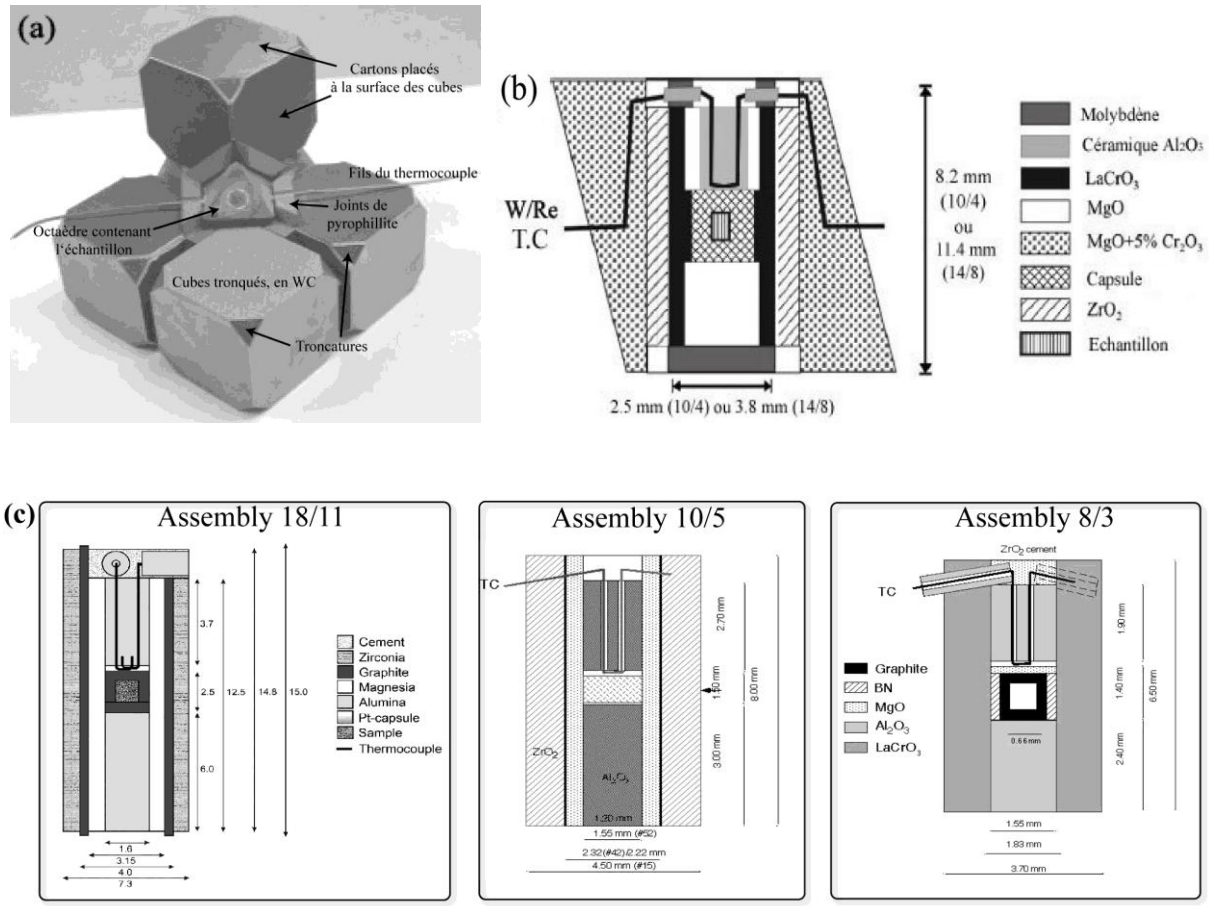


Figure 2.1.4.(a) Photo illustrant l'assemblage des cubes tronqués en WC dans lequel se trouve l'octaèdre contenant l'échantillon, les joints en pyrophillite et les fils du thermocouple. **(b)** Schéma d'un assemblage octaédrique typique utilisé pour nos expériences à Bayreuth (les dimensions sont données pour deux types d'assemblage utilisés). On distingue principalement la pièce en ZrO_2 au contact d'un four en $LaCrO_3$, une capsule contenant l'échantillon, et un thermocouple tungstène/rhénium (W/Re). **(c)** Schémas des trois assemblages octaédriques utilisés pour nos expériences à la Carnegie Institution de Washington. La capsule est toujours en graphite, le four est en graphite pour l'assemblage 18/11, en Re ou $LaCrO_3$ pour les assemblages 10/5 et 8/3. On distingue également le thermocouple W/Re.

Pour toutes les expériences, l'échantillon a tout d'abord été porté à la pression requise, puis chauffé à la température T choisie au rythme de ~100°C/min. Après une durée déterminée par l'expérimentateur, les assemblages sont trempés par l'extinction du courant. Une décompression lente fait suite, sur une durée allant de 12 à 30 heures de façon à préserver le bon état des cubes.

Le choix de la durée de l'expérience à la température T, pour atteindre l'équilibre chimique, dépend des matériaux de départ utilisés, mais surtout de la valeur de T. Par exemple, une expérience dont le but est d'atteindre le liquidus du matériel de départ, ne durera pas plus de 1 à 5 minutes, alors qu'une expérience restant dans le domaine du solidus durera de 15 minutes à plusieurs jours. Nos conditions expérimentales sont détaillées dans les chapitres 5 et 6.

2.2. Techniques analytiques :

La caractérisation des échantillons de hautes pressions requiert des techniques analytiques de haute résolution spatiale pour permettre l'observation et l'analyse des microstructures. Dans cette étude, on a utilisé plusieurs outils analytiques. Les échantillons recouvrés après décompression ont été montés dans de la résine puis polis pour analyses. Les échantillons doivent être plans et être polis comme un miroir pour optimiser l'analyse.

2.2.1. Microscopie à balayage :

Dans ce travail, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) JEOL LV5910, équippé d'un analyseur de rayons X dispersif en énergie (Energy Dispersive X-ray analyser : EDX), au Johnson Space Center de la NASA, USA.

Le principe du MEB est le suivant :

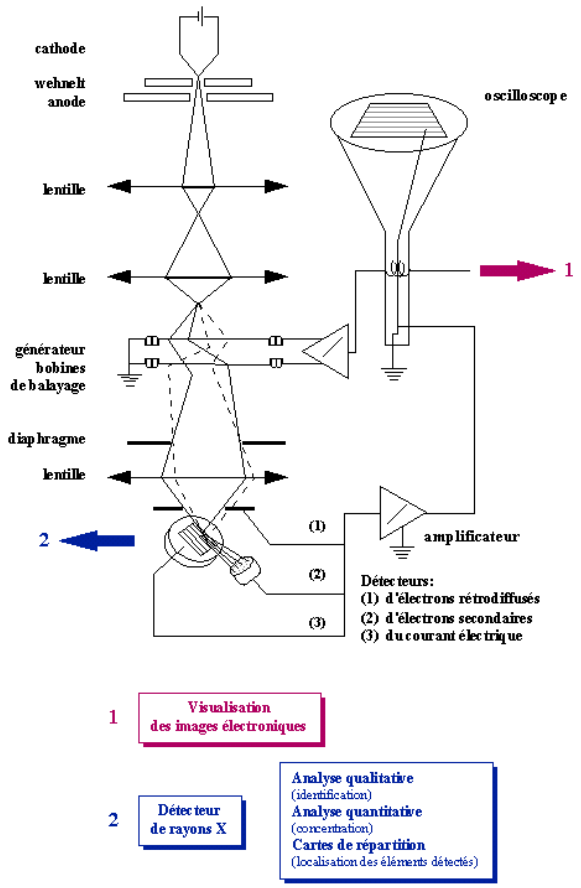


Figure 2.2.1. Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage équipé d'un système de microanalyse de rayons X.

La colonne est constituée d'une source de rayonnement, de lentilles électromagnétiques et diaphragmes, d'un système de balayage, d'une platine porte-objet et de détecteurs d'électrons. La source de rayonnement, qui est un canon à filament de tungstène parcouru par un courant électrique, émet spontanément un faisceau d'électrons primaires. Ces électrons sont accélérés par un champ électrique, qui leur confère une certaine énergie. Les diaphragmes et les lentilles électromagnétiques permettent la réduction du diamètre du faisceau et la focalisation sur l'objet à analyser. Le système de balayage est composé de bobines déflectrices qui commandent le point d'impact des électrons sur l'échantillon. La platine porte-objet permet un déplacement de l'échantillon selon trois directions, la rotation dans son plan et l'inclinaison (i.e., variation de l'angle d'incidence). Les détecteurs d'électrons sont reliés à un écran de visualisation et à un système de prises de vues photographiques.

Le MEB utilise trois détecteurs différents suivant l'étude effectuée (Fig.2.2.1):

- un détecteur de rayons X
- un détecteur d'électrons rétrodiffusés (i.e., électrons primaires)
- un détecteur d'électrons secondaires

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, ces détecteurs recueillent les différents électrons émis par l'échantillon (Fig.2.2.2) et transmettent un signal à un écran cathodique.

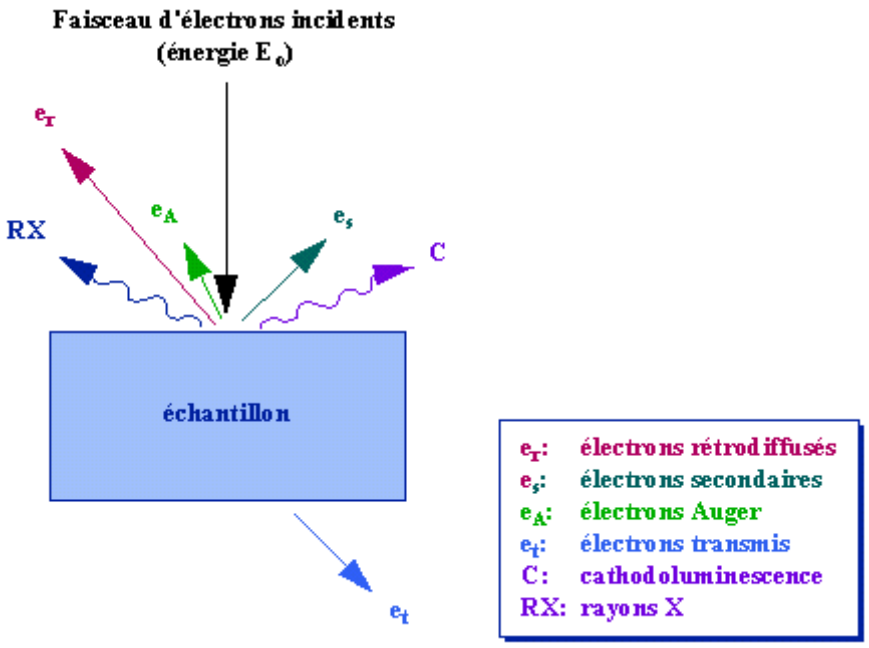


Figure 2.2.2. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction, la poire de diffusion (Fig.2.2.3), dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'élément analysé.

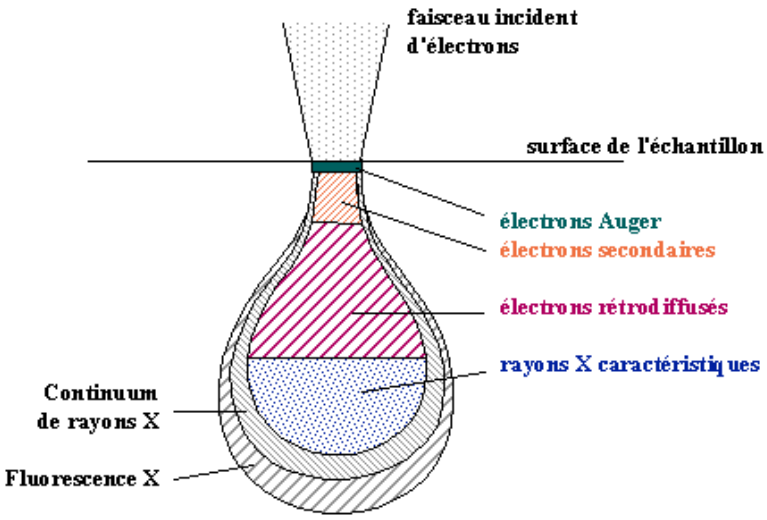


Figure 2.2.3. Poire de diffusion

Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. La résolution spatiale d'analyse X sur le MEB est dépendante du volume excité, donc de la diffusion des électrons dans la cible, et donc de l'énergie des rayonnements. On estime couramment cette résolution de l'ordre du micromètre ce qui permet l'obtention d'images de qualité pour les textures d'échantillons.

Enfin, l'échantillon étant non-conducteur, il dévie le faisceau d'électrons. Il faut donc le rendre conducteur, et pour cela une couche fine de carbone est déposée à la surface de l'échantillon. Le carbone étant un élément léger, il ne perturbe ni le système d'analyse, ni l'image.

Les images obtenues par MEB présentées dans cette étude sont essentiellement des images en électrons rétrodiffusés qui permettent d'obtenir un contraste chimique en fonction du numéro atomique. En effet, la probabilité d'une interaction entre les électrons et la matière croît avec le numéro atomique. Les conditions opératoires du MEB pour cette étude sont une tension accélératrice de 20 kV, un courant de 0,5 nA, et un temps de calcul de 100 s.

2.2.2. Microsonde électronique :

La microsonde électronique (Electron Probe Micro Analysis : EPMA) équipée d'un analyseur de rayons X dispersif en longueur d'onde (Wavelength Dispersive X-ray analyser : WDX) constitue un outil adapté pour l'analyse quantitative d'échantillons de multi-enclumes. En effet, l'analyse par WDX permet l'obtention d'une meilleure résolution spectrale et d'un meilleur rapport signal/bruit par comparaison avec l'analyse par EDX.

2.2.2.1. Principe de la microanalyse X :

La microsonde électronique analyse l'émission X produite par l'interaction entre des électrons incidents et les éléments constituant le matériau à analyser (Fig.2.2.3). L'étude de la distribution spectrale du rayonnement X émis au point d'impact d'un faisceau électronique à la surface d'un échantillon renseigne sur la nature des éléments présents dans le volume où diffusent ces électrons (volume d'interaction électrons-matière).

Il existe deux processus de perte d'énergie des électrons du faisceau : (i) l'ionisation des niveaux de cœur atomiques résultant en l'émission d'un photon X ou d'un électron Auger, caractéristique de l'atome ionisé, (ii) un rayonnement de freinage des électrons du faisceau par les atomes de la cible (continuum de rayons X, Fig.2.2.3). Ce rayonnement continu vient se superposer au rayonnement X caractéristique et constitue un signal parasite qu'il faudra éliminer du spectre mesuré. La figure 2.2.4 illustre un spectre de rayonnement X, comprenant les émissions caractéristiques, ou « pics », de tous les éléments constitutifs de l'échantillon analysé. Le nombre de photons engendrés dans la cible est proportionnel à la concentration massique de l'élément mesuré. Cette dernière grandeur est inaccessible expérimentalement et seule l'intensité du rayonnement qui émerge à la surface de la cible peut être mesurée.

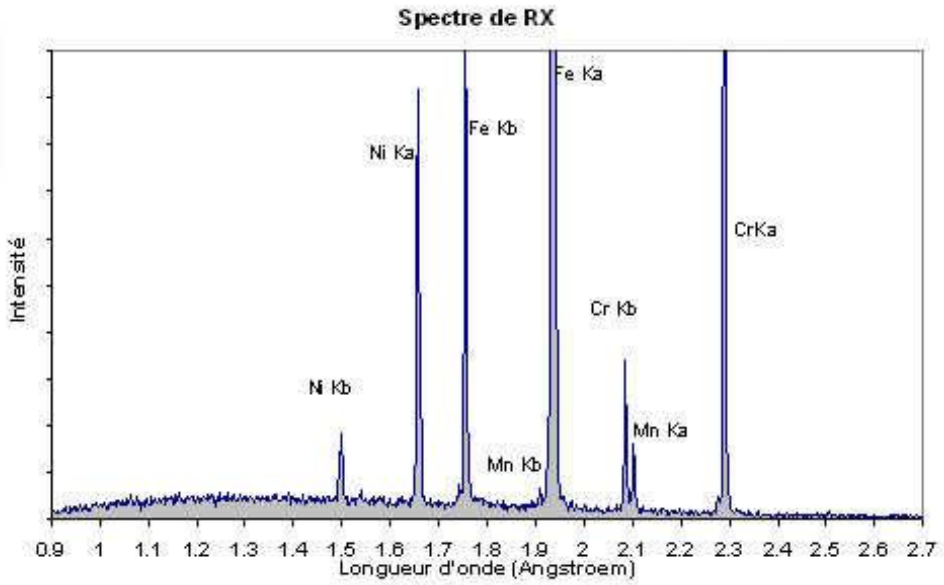


Figure 2.2.4. Exemple de spectre de rayonnement X

L'analyse quantitative consiste à mesurer successivement l'intensité du rayonnement (ou « pic ») considéré émis par l'échantillon et une cible de référence (que l'on appellera « standard ») de composition connue. Pour cela on dispose d'un ensemble de minéraux homogènes, de composition chimique bien déterminée, et également de métaux purs. (cf. description analytique publication Chapitre 5). L'expression de la concentration massique de l'élément mesuré dans l'échantillon est alors le produit du rapport des intensités des pics mesurés sur l'échantillon inconnu et le standard, et de termes correctifs. Ces derniers prennent en compte les mécanismes de génération du rayonnement X dans la cible (i.e., correction de numéro atomique « Z »), l'absorption des photons X depuis le centre d'émission jusqu'à la surface de la cible (i.e., correction d'absorption « A »), et la correction de fluorescence « F » qui a lieu lors de l'émission des photons X (Fig. 2.2.3). On parle alors du modèle de correction « ZAF ». Depuis une vingtaine d'années, ce modèle a été supplanté par un modèle plus performant, en particulier pour le traitement des émissions de faible énergie (< 1 keV), connu sous la dénomination de modèles « phi-rho-z ». Le modèle de correction PAP est un de ces derniers et il s'agit de celui que nous avons utilisé au cours de cette étude.

Outre l'émission X, d'autres rayonnements sont également exploités par la microsonde, en sorte qu'elle peut également produire des images de MEB, i.e., des images de contraste topographique grâce aux électrons secondaires, et des images de contraste de nombre

atomique générées par les électrons rétrodiffusés (Fig.2.2.4).

2.2.2.2. Dispositif analytique :

Un ensemble de trois à cinq spectromètres WDS permettant l'analyse de l'émission X issue du matériau sont répartis autour d'une colonne électronique, qui représente en général la partie physique d'une microsonde électronique. Le schéma de principe de l'appareil est présenté sur la Fig. 2.2.5. La colonne électronique est composée d'un canon à électrons produisant une pré-focalisation des électrons extraits d'un filament de tungstène chauffé à 2700°K. Pour assurer la production d'un faisceau de qualité, la colonne électronique est placée sous vide secondaire (de l'ordre de 10^{-6} Torr). Les courants transportés par le faisceau électronique ainsi produit peuvent varier de 10^{-9} à quelques 10^{-6} ampères. Le faisceau électronique, accéléré sous des tensions variant de quelques keV à 50 keV, pénètre dans la cible sur une profondeur de l'ordre du μm, en produisant ainsi la micro-source de rayons X analysée par les WDS. Chaque spectromètre est équipé de jusqu'à trois cristaux monochromateurs, d'un compteur proportionnel à flux gazeux et d'une chaîne de comptage. Chacun des cristaux a une distance inter réticulaire différente, adaptée à une gamme de longueurs d'onde caractéristiques d'un nombre limité d'éléments. Pour une longueur d'onde donnée, la meilleure sensibilité du montage est obtenue si la micro-source de rayons X, le cristal monochromateur et la fente d'entrée du compteur proportionnel sont exactement situés sur le cercle de focalisation ou cercle de Rowland (Fig.2.2.6). Tout écart à cette disposition géométrique entraîne des pertes de sensibilité. Compte tenu de l'importance du positionnement sur le cercle de Rowland, l'appareil est doté d'un dispositif précis de positionnement trois axes de l'échantillon, accompagné d'un microscope optique à grandissement fixe (x400 en général), permettant l'observation de la surface de l'échantillon et le repérage des zones à analyser.

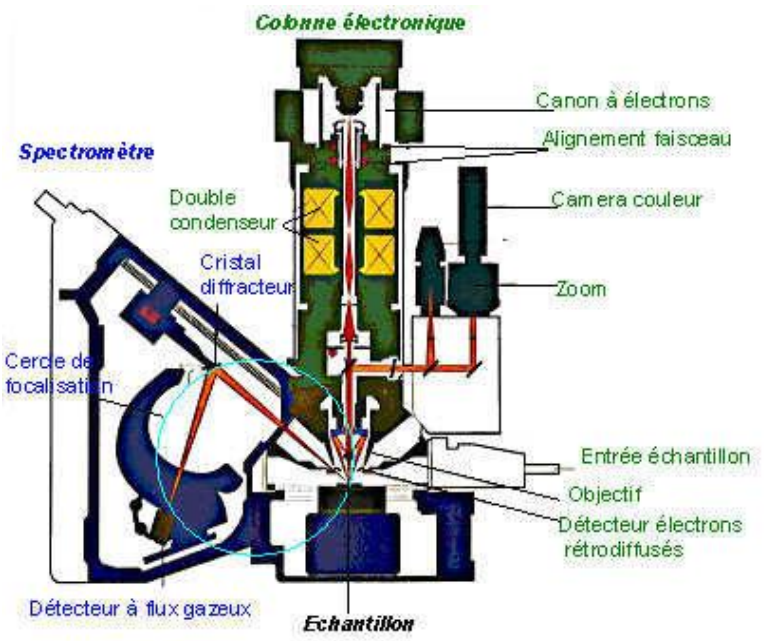


Figure 2.2.5. Schéma de principe de la microsonde électronique

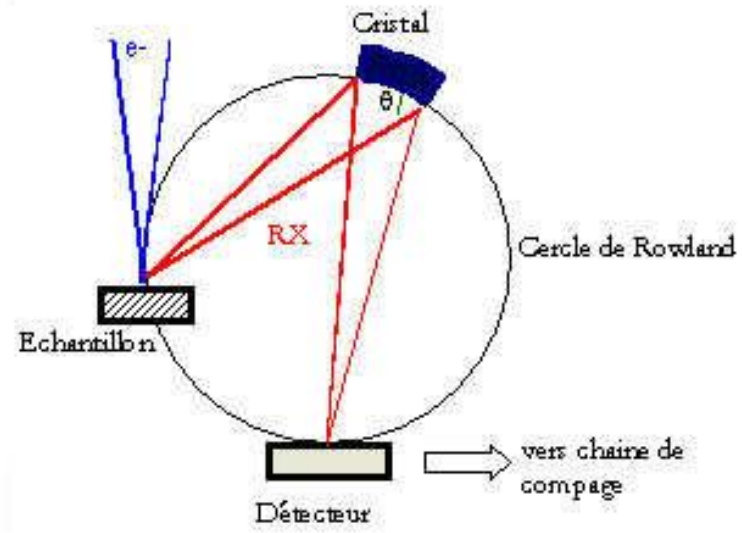


Figure 2.2.6. Disposition sur le cercle de Rowland

Dans ce travail, nous avons utilisé au Johnson Space Center de la NASA (USA) une microsonde électronique CAMECA SX-100 équipée de cinq spectromètres WDS permettant l'analyse de l'émission X issue du matériau. Les cinq WDS, chacun équipé de trois cristaux, permettent de collecter et mesurer les rayonnements X de plusieurs éléments à la fois.

2.2.2.3. Avantages et inconvénients de la méthode analytique :

Le principal avantage de la microsonde électronique est sa grande sensibilité alliée à une résolution comprise entre 5 et 60 eV. Ces qualités permettent une bonne détectabilité des pics (i.e., bon rapport pic-fond continu) sur une large gamme d'énergie (100 eV- 10 keV) avec des limites de détection de quelques ppm dans le meilleur des cas. La mesure de l'intensité d'un pic avec un WDS consiste à emmener le cristal analyseur au maximum d'émission, à compter ensuite le nombre de photons émis de la cible, puis à déplacer le cristal de part et d'autre du pic pour mesurer l'intensité du fond continu afin de la soustraire au premier comptage effectué. Le résultat de cette opération permet de connaître le nombre de photons effectivement émis par l'élément analysé. Le dosage des éléments se fait donc de manière séquentielle, ce qui pénalise en terme de durée le déroulement d'une séquence analytique. Le nombre d'éléments analysés doit donc être réparti au mieux entre les WDS disponibles afin de minimiser le temps d'analyse (quelques minutes en général). Enfin, la résolution spatiale est limitée par le volume d'interaction entre les électrons du faisceau et la cible. Ce volume est d'environ 1 μm^3 pour la microanalyse X.

La microsonde électronique reste un des seuls instruments capable d'effectuer des dosages chimiques ponctuels avec grande précision, justesse et reproductibilité, et ce, sur une large plage d'éléments (du Béryllium à l'Uranium) et de compositions (quelques ppm à 100%). Dans les conditions usuelles d'utilisation, qui sont typiquement des faisceaux de 15 keV et 10 à 40 nA pour le dosage des éléments majeurs ou mineurs, la microanalyse X est non destructive pour la plupart des minéraux et verres. Pour la recherche des éléments en traces, la puissance du faisceau est telle qu'elle impose des changements fréquents de pointé d'analyse au cours d'une même mesure afin de préserver l'intégrité de l'échantillon. La microsonde électronique autorise également des changements fréquents d'échantillon avec des durées de remise sous vide très brèves.

2.3. Références bibliographiques :

Boyd, F. R. and J. L. England (1960). Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. *Journal of Geophysical Research* **65**: 741-748.

Canil, D. (1994). Stability of clinopyroxene at pressure-temperature conditions of the transition zone. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **86**: 25-34.

Fei, Y. and S. K. Saxena (1990). Internally consistent thermodynamic data and equilibrium phase relations for compounds in the system MgO-SiO_2 at high pressure. *Journal of Geophysical Research* **95**(B5): 6915-6928.

Filiberto, J., A. Treiman, et al. (2008). Crystallization experiments on a Gusev Adirondack Basalt Composition. *Meteoritics and Planetary Science* **43**: 1137-1146.

Frost, D. J., B. T. Poe, et al. (2004). A new large-volume multianvil system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**: 507-514.

Messenger, S., L. P. Keller, et al. (2003). Samples of Stars beyond the Solar System: silicate grains in interplanetary dust. *Science* **300**(5616): 105-108.

Musselwhite, D. S., H. A. Dalton, et al. (2006). "Experimental petrology of the basaltic shergottite Yamato -980459: Implications for the thermal structure of the Martian mantle. *Meteoritics and Planetary Science* **41**(9): 1271-1290.

Rubie, D. C. (1999). Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments. *Phase Transitions* **68**: 431-451.

Tronnes, R. G. and D. J. Frost (2002). Peridotite melting and mineral-melt partitioning of major and minor elements at 22-24.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters* **197**(1-2): 117.

Walter, M. J., Y. Thibault, et al. (1995). Characterizing experimental pressure and temperature conditions in multi-anvil apparatus. *Canadian Journal of Physics* **73**: 273-286.

CHAPITRE 3 : THERMODYNAMIQUES DES PHASES DE HAUTE PRESSION

Dans ce chapitre, nous passons en revue les détails du formalisme thermodynamique utilisé pour modéliser les équilibres de phases des systèmes chimiques étudiés expérimentalement en fonction de la pression, la température et la composition globale.

3.1. Energie de Gibbs et potentiels chimiques :

Dans cette étude, la pression et la température sont fixées de façon externe et maintenues constantes. Le système étudié est soumis à des changements de composition du fait de changements de phase ou de réactions chimiques.

Pour un système à composition variable, i.e., qui n'est pas à l'équilibre chimique, contenant i composants et soumis à un échange réversible de matière, on relie la variation de son énergie interne aux variations d'entropie, de volume et de composition par l'équation de Gibbs :

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (3.1.1)$$

avec U : énergie interne du système (J)

S : entropie du système (J/K)

V : volume du système (m^3)

n_i : nombre de moles du composant i présent dans le système

T : température du système (K)

P : pression du système (Pa)

μ_i : potentiel chimique du composant i (J/mol)

L'équation (3.1.1) permet d'exprimer l'enthalpie libre de Gibbs G :

$$G = H - TS \text{ et } H = U - PV$$

d'où

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i \qquad (3.1.2)$$

et à P et T constantes, on a :

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i \qquad (3.1.3)$$

Le potentiel chimique μ_i d'une espèce chimique se définit aussi à partir de la dérivée partielle de la fonction d'état de Gibbs en fonction de la composition :

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{P,T,n_j \neq n_i} \tag{3.1.4}$$

Il peut s'exprimer en fonction de la pression, la température et de la composition :

$$\mu_i(P,T,n_i) = \mu_i^0(P,T) + RT \ln a_i(P,T,n_i) \tag{3.1.5}$$

Où $\mu_i^0(P,T)$ est le potentiel chimique à l'état de référence à une pression P et une température T, du constituant i référence, a_i est l'activité chimique du constituant i référence, et R est la constante universelle des gaz parfaits et vaut environ 8.314472 $J.mol^{-1}.K^{-1}$.
Un système thermodynamique qui évolue spontanément vers son état d'équilibre verra sa fonction G diminuer à pression et température constante. L'état d'équilibre correspond à un minimum de la fonction G soit:

$$(dG)_{P,T} = \sum \mu_i dn_i = 0 \tag{3.1.6}$$

3.2. Activité thermodynamique :

Le calcul des potentiels chimiques des phases considérées (3.1.3) dans les réactions chimiques dépend de l'activité chimique d'une espèce *i* dans une phase Φ liquide ou solide. On définit l'activité comme une fonction non linéaire des concentrations chimiques des autres espèces présentes dans le mélange :

$$a_{i,P,T}^{\Phi} = f_{\Phi}(x_i^{\Phi}, P, T)$$

avec x_i^{Φ} la fraction molaire de l'espèce *i* dans la phase Φ soit $x_i^{\Phi} = \frac{n_i}{\sum_{j \in \Phi} n_j}$. La fonction f_{Φ} dépend de la structure de la phase et des interactions entre les différentes espèces chimiques mélangées.

Lorsqu'une espèce ne forme pas un mélange, on parle de corps pur, et son potentiel chimique est égal à son potentiel chimique de référence. Son activité est alors égale à 1 (3.1.5).

L'activité chimique d'une espèce *i* dans une phase, à une pression et une température données, est définie de la façon suivante :

$$a_{i,P,T} = \gamma_i(P,T,x_i) * x_i \qquad (3.2.1)$$

avec γ_i le coefficient d'activité. Pour un mélange idéal, $a_i = x_i$ et $\gamma_i = 1$.

3.3. Calcul de la fugacité d'oxygène (f_{O_2}) :

3.3.1. Cas général :

Dans les systèmes étudiés, on caractérise les conditions d'oxydoréduction avec le paramètre de fugacité d'oxygène f_{O_2}. Dans un système fermé à l'équilibre thermodynamique, l'état d'oxydation est caractérisé par la quantité totale d'oxygène contenue dans la composition chimique du système. Ainsi, la fugacité d'oxygène est directement quantifiée avec la pression partielle d'oxygène. En revanche, si le système ne contient pas d'oxygène exprimé, on définit la fugacité d'oxygène comme la pression partielle de l'oxygène gazeux dans un réservoir virtuel infini qui englobe le système chimique et qui est en équilibre thermodynamique avec lui. Ce cas correspond à celui des systèmes étudiés au cours de cette étude. La fugacité d'oxygène exprime donc l'état redox présent pendant les réactions métal-silicates à haute pression et haute température.

Le calcul de la fugacité d'oxygène s'effectue à partir d'équilibres chimiques dans lesquels on considère une phase oxydée et sa phase réduite associée suivant :

$$MO_x \Leftrightarrow MO_y + \frac{x-y}{2} O_2 \qquad (3.3.1)$$

avec MO_x la phase oxydée et MO_y la phase réduite.

A l'équilibre, avec (3.1.6), on a :

$$\mu_{MO_x}(P,T) - \mu_{MO_y}(P,T) - (\frac{x-y}{2})\mu_{O_2}(P,T) = 0$$

soit :

$$(\frac{x-y}{2})(\mu^0_{O_2}(P,T) + RT\ln a_{O_2}(P,T)) = \mu^0_{MO_x}(P,T) + RT\ln a_{MO_x} - \mu^0_{MO_y}(P,T) - RT\ln a_{MO_y}$$

soit :

$$\frac{x-y}{2}RT\ln f_{O_2} = \mu^0_{MO_x}(P,T) - \mu^0_{MO_y}(P,T) - \frac{x-y}{2}\mu^0_{O_2}(P,T) + RT\ln(\frac{\gamma_{MO_x} * x_{MO_x}}{\gamma_{MO_y} * x_{MO_y}})$$

d'où :

$$\ln f_{O_2} = \frac{2}{x-y}\left[\frac{\Delta G^0_{r(3.3.1)}(P,T)}{RT} + \ln(\frac{\gamma_{MO_x} * x_{MO_x}}{\gamma_{MO_y} * x_{MO_y}})\right]$$

Ou encore :

$$\log f_{O_2} = \frac{2}{x-y}\left[\frac{\Delta G^0_{r(3.3.1)}(P,T)}{2.303RT} + \log(\frac{\gamma_{MO_x} * x_{MO_x}}{\gamma_{MO_y} * x_{MO_y}})\right] \quad (3.3.2)$$

3.3.2. Réactions métal-silicate :

Le partage d'un élément M entre le métal et sa phase oxydée s'écrit :

$$M + \frac{x}{4}O_2 \Leftrightarrow MO_{x/2} \quad (3.3.3)$$

avec x la valence de l'élément M dans la phase oxydée.

D'après l'équation (3.3.2), la fugacité d'oxygène absolue liée à cette réaction s'exprime alors :

$$\log f_{O_2} = \frac{4}{x}\left[\frac{\Delta G^0_{r(3.3.3)}(P,T)}{2.303RT} + \log(\frac{\gamma_{MOx/2} * x_{MOx/2}}{\gamma_M * x_M})\right] \quad (3.3.4)$$

Dans un diagramme $\log f_{O_2}$ versus composition, la pente $\frac{x}{4}$ donne alors la valence x de l'élément M dans la phase oxydée.

3.4. Etat d'oxydation appliqué à notre étude :

3.4.1. Différents tampons :

3.4.1.1. Tampon Fer-Wüstite (IW) :

L'état d'oxydoréduction de la Terre primitive est imposé par un équilibre supposé entre le fer métal et le fer oxydé. Ainsi, l'état redox du fer contrôle l'état redox de la Terre primitive.

Le tampon Fer-Wüstite (IW) décrit l'équilibre entre le Fe^0 et le Fe^{2+} :

$$Fe + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow FeO \tag{3.4.1}$$

Avec Fe et FeO purs, la fugacité d'oxygène du tampon IW s'écrit donc, d'après (3.3.4) :

$$\log f_{O_2}^{IW} = 2\frac{\Delta G^0_{r(3.4.1)}(P,T)}{2.303RT} \tag{3.4.2}$$

Pour les expériences métal-silicates, la fugacité d'oxygène est couramment contrainte par rapport au tampon IW. D'après (3.3.4), on obtient la f_{O_2} absolue suivant :

$$\log f_{O_2}^{\exp} = 2\left[\frac{\Delta G^0_{r(3.4.1)}(P,T)}{2.303RT} + \log\frac{a_{FeO}}{a_{Fe}}\right] \tag{3.4.3}$$

soit :

$$\log f_{O_2}^{\exp} = \log f_{O_2}^{IW} + \Delta IW \tag{3.4.4}$$

avec

$$\Delta IW = 2 * \log\frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} \tag{3.4.5}$$

ΔIW représente donc la f_{O_2} relative au tampon IW. Idéalement, le calcul de ΔIW doit être effectué dans le cadre d'un équilibre métal-magnésiowüstite. Hors, la plupart des échantillons présentés dans cette étude ne contiennent pas de magnésiowüstite en équilibre avec des phases métalliques et l'estimation de ΔIW est faite à partir de l'équilibre métal-silicates, en particulier le silicate liquide lorsque les conditions de nos expériences sont sub- et super-liquidus.

Si on considère une concentration de FeO dans le manteau terrestre d'environ 8 wt% et une concentration de Fe dans le noyau de 80 wt% (Allègre et al., 1995; McDonough and Sun, 1995), la réaction (3.4.1) implique que le noyau s'est séparé du manteau primitif à une fugacité d'oxygène d'environ 2 log f_{O_2} en dessous du tampon IW (Wade and Wood, 2005).

3.4.1.2. Tampon Fer-Fayalite-Ferrosilite (Fe-Fa-Fs) :

La présence de fer, enstatite et olivine dans certains de nos échantillons permet également l'estimation de l'état d'oxydoréduction grâce à l'équilibre :

$$Fe + FeSiO_3 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow Fe_2SiO_4 \qquad (3.4.6)$$

La f_{O_2} absolue des expériences métal-silicates s'écrit alors d'après (3.3.2) et (3.3.4):

$$\log f_{O_2}^{\exp} = 2\left[\frac{\Delta G^0_{r(3.5.6)}(P,T)}{2.303RT} + \log(\frac{a_{Fe_2SiO_4}}{a_{Fe} * a_{FeSiO_3}})\right] \qquad (3.4.7)$$

De même que pour l'équilibre IW, avec Fe, Fa et Fs purs, la fugacité d'oxygène du tampon Fe-Fa-Fs s'écrit, d'après (3.4.7) :

$$\log f_{O_2}^{\exp} = 2\left[\frac{\Delta G^0_{r(3.5.6)}(P,T)}{2.303RT}\right] \qquad (3.4.8)$$

3.4.1.3. Tampon Si-SiO₂ :

La présence de Si dans le métal et de SiO_2 dans nos échantillons aux conditions d'oxydoréduction les plus réduites permet l'estimation de la f_{O2} grâce à l'équilibre :

$$Si + O_2 \Leftrightarrow SiO_2 \qquad (3.4.9)$$

De la même manière que pour l'équilibre Fe-Fa-Fs, on obtient la f_{O_2} absolue d'après (3.3.2) et (3.3.4) selon :

$$\log f_{O_2}^{\exp} = \left[\frac{\Delta G^0_{r(3.5.8)}(P,T)}{2.303RT} + \log \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si}} \right] \quad (3.4.10)$$

La figure 3.1 illustre également la f_{O_2} de différents tampons à pression ambiante (1 bar) en fonction de la température. On observe ainsi la position relative des différents tampons par rapport, par exemple, au tampon IW.

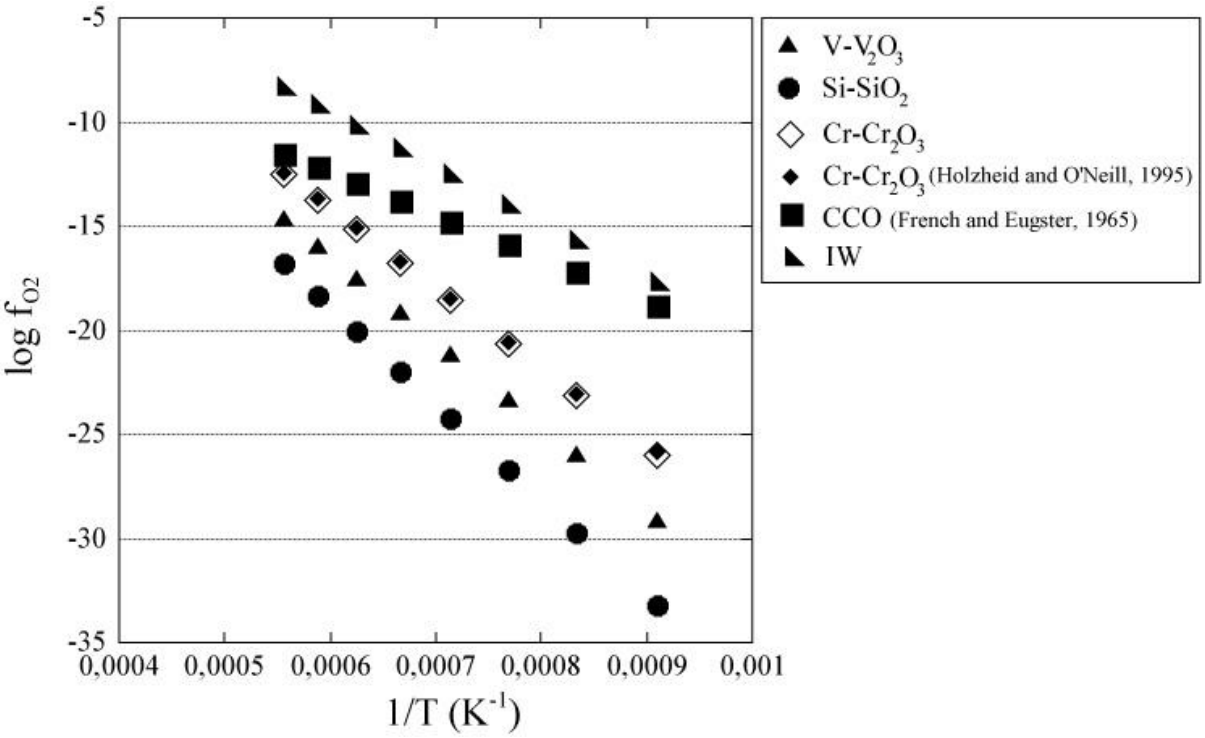


Figure 3.1. Evolution de la f_{O_2} de différents tampons en fonction de la température à 1 bar.

3.4.2. Correction de l'effet de la pression :

L'évaluation des conditions d'oxydoréduction de systèmes naturels ou synthétiques dépend de calibrations précises des tampons standards aux diverses conditions de pression et température (Eugster and Wones, 1962; Haas and Robie, 1973; Myers and Eugster, 1983; Richardson and Jeffes, 1948). En effet, les variations de pression impliquent des changements de volume des solides, ce qui contribue à des variations d'énergie libre des réactions, et donc de la f_{O_2}. Pour chaque tampon, les valeurs de la f_{O_2}, fonctions de P et T, peuvent aussi être exprimées par la relation :

$$\log f_{O_2} = -\frac{A}{T} + B + C\frac{(P-1)}{T} \tag{3.4.11}$$

(Eugster and Wones, 1962), pour laquelle A, B, et C sont en relation, respectivement, avec l'enthalpie standard, l'entropie standard, et le changement de volume de la réaction considérée, T est en Kelvin et P est en bar. Les valeurs de A et B sont déterminées par une combinaison des données d'équilibre de phase et de calculs thermodynamiques (Eugster and Wones, 1962; Myers and Eugster, 1983). La valeur C vaut : $\frac{-\Delta V}{2.303R}$ avec ΔV le changement de volume molaire de la réaction (Eugster and Wones, 1962). Ainsi, ce terme peut être calculé pour divers tampons et être utilisé comme facteur de correction pour l'effet de la pression. A 1 GPa, la Figure 3.2 nous permet, par exemple, d'observer les conséquences de ce terme de pression sur le calcul de la f_{O_2} (par comparaison à la Figure 3.1)

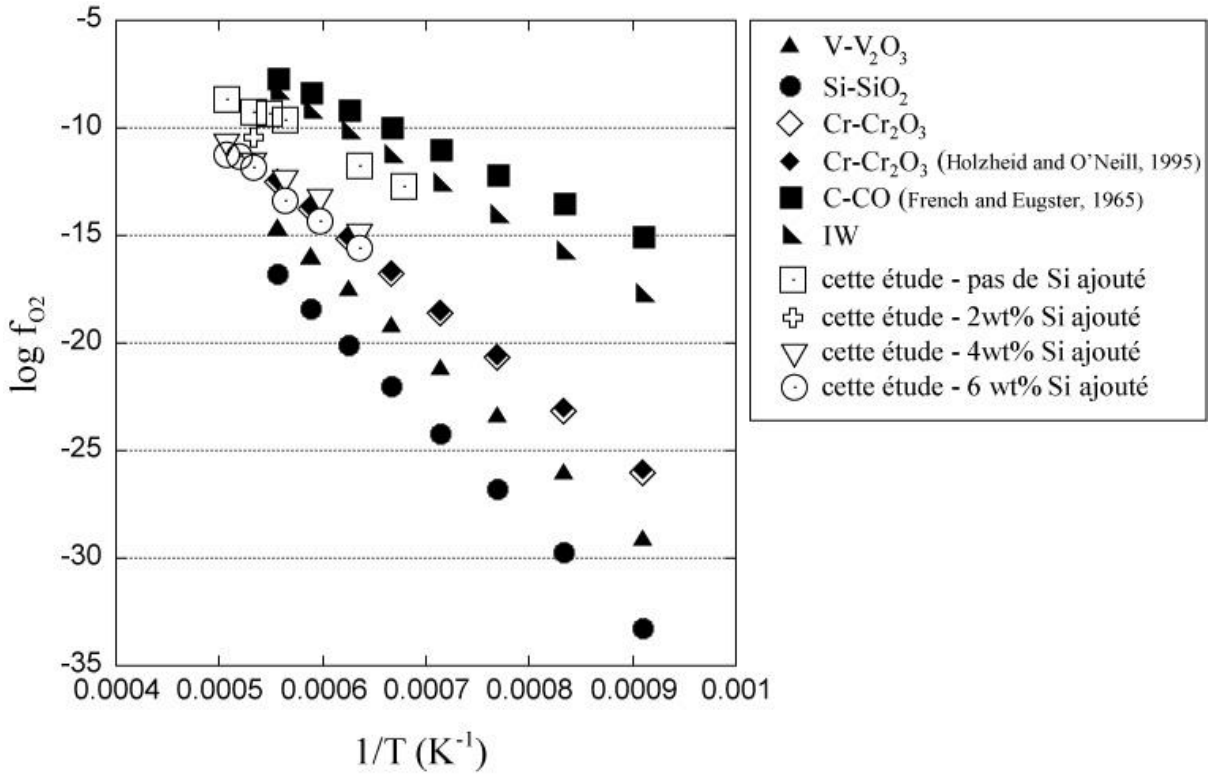


Figure 3.2. Evolution de la f_{O_2} de différents tampons en fonction de la température à 1 GPa. Nos expériences réalisées à cette pression sont reportées sur ce graphe.

3.4.3. Données thermodynamiques utilisées :

3.4.3.1. Etude à 1 GPa :

Du silicium métal a été ajouté au matériel de départ Indarch, en différentes proportions, afin de faire varier la f_{O_2}. Les échantillons obtenus ont alors mis en évidence la présence de silice, olivine et enstatite, selon les conditions expérimentales. Ainsi, nous avons effectué différents calculs de f_{O_2} en utilisant les différents équilibres présentés ci-dessus et en appliquant le terme de correction pour la pression.

Pour tous ces calculs de f_{O_2}, les données thermodynamiques de Berman (1988) et Robie et al. (1978) ont été utilisées.

Puis, pour l'équilibre Fe-Fa-Fs, le modèle de relations activité-composition de Guillermet (1989) a été utilisé pour le calcul de l'activité du fer dans le métal. Ce dernier fait intervenir la composition en Co et en Ni de la phase métallique de l'échantillon. Les modèles de Sack and Ghiorso (1989) ont été utilisés pour les calculs d'activité de la fayalite et de la ferrosilite dans les phases olivine et enstatite respectivement.

A partir de ces modèles, nous obtenons l'expression suivante :

$$\gamma_{Fe} = \exp\left[\frac{\begin{array}{l} 2*(x_{Fe}*x_{Ni}*(-12054.355+3.27412*T+11082.1315-4.45077*T) \\ +x_{Fe}*x_{Co}*(-8471+1181-1.6544*T)+x_{Ni}^2*(-12054.355+3.27412*T-11082.1315) \\ +x_{Co}^2*(-8471-1181+1.6544*T)-2*G_{xs} \end{array}}{RT}\right]$$

(Guillermet, 1989), où G_{xs} est l'énergie libre de Gibbs molaire d'excès pour le mélange considéré et T est en degrés Celsius.

$$\left.\begin{array}{l} \text{et : } a_{Fa} = \exp\left[2(\ln x_{Fa} + \frac{4860}{RT}(1-x_{Fa})^2)\right] \\ a_{Fs} = \exp\left[2(\ln x_{Fs} + \frac{4860}{RT}(1-x_{Fs})^2)\right] \end{array}\right\} \begin{array}{l} \text{T est en degrés Kelvin} \\ \text{(Sack and Ghiorso, 1989)} \end{array}$$

Les données utilisées et les résultats obtenus par ces calculs sont présentés dans la Table 3.1.

Echantillons	G_{xs} (J.mol-1) (1)	γ_{Fe} (1)	a_{Fa} (2) (mol)	a_{Fs} (2) (mol)
192	-207,427	1,024	0,020	0,014
206	-226,170	1,027	0,054	0,026
221	-188,508	1,025	0,064	0,043
173	-284,952	1,038	0,076	0,059
220	-270,805	1,038	0,072	0,072

Table 3.1. Données utilisées pour le calcul de la f_{O_2} de nos échantillons, non dopés au Si, par rapport à l'équilibre Fe-Fa-Fs. *Références : (1)(Guillermet, 1989) (2) (Sack and Ghiorso, 1989)*

Pour le tampon Si-SiO_2, nous avons déterminé le coefficient d'activité du silicium dans l'alliage FeNi par une extrapolation linéaire des données publiées par Vogel et al. (2006) (Figure 3.3 et Table 3.2).

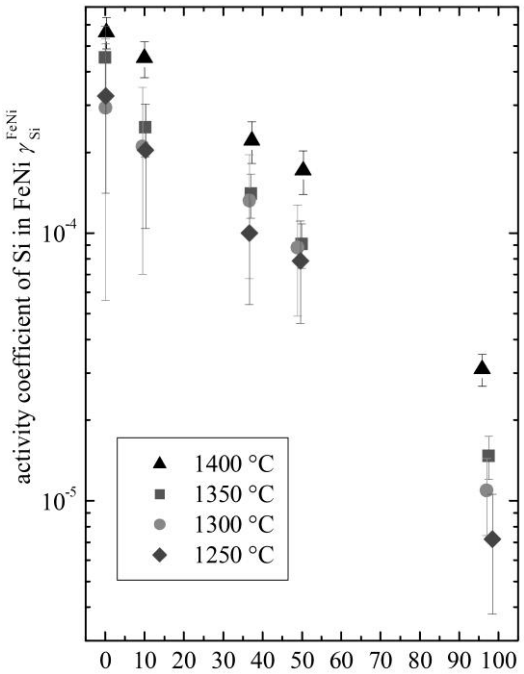


Figure 3.3. Coefficient d'activité du Si dans des alliages Fe-Ni (γ_{Si}^{FeNi}) à diverses températures (Vogel et al., 2006).

Echantillon	wt% Si ajouté	γ_{Si}
240	6	0,0012
209		0,0012
186		0,001
313		0,001
171		0,0007
315		0,00045
207		0,0002
314	4	0,001
239		0,0007
316		0,0004
211		0,0002

Table 3.2. Valeurs du coefficient d'activité du Si dans l'alliage FeNi, extrapolées linéairement des données de Vogel et al. (2006), utilisées pour le calcul de la f_{O_2} des expériences dopées au Si, dont les échantillons obtenus présentent la phase SiO_2.

Tous nos calculs de f_{O_2} ont été normalisés par rapport aux f_{O_2} du tampon IW correspondantes (i.e. même température et pression) (ΔIW) grâce à l'équation (3.4.4).

3.4.3.2. Etude entre 3 et 25 GPa :

La f_{O2} des expériences de multi-enclumes a été calculée par rapport au tampon IW. Deux calculs ont été effectués par considération de :

(1) un comportement idéal de Fe dans la phase métallique et de FeO dans les diverses phases silicatées. ΔIW peut alors être estimé grâce aux concentrations mesurées en Fe et en FeO dans les échantillons.

(2) un comportement non idéal dans les phases silicatées et métalliques :

- l'influence du soufre sur l'activité du fer dans l'alliage métallique FeNiS (Lee and Morita, 2002) a été prise en considération. Les valeurs de γ_{Fe}^{FeNiS} utilisées pour nos calculs ont été choisies d'après la teneur en soufre de la phase métallique de nos échantillons, se rapprochant au plus près des valeurs déterminées par Lee and Morita (2002) présentées dans la Table 3.3.

Masse de soufre poids%	log γ_{Fe}^{FeNiS}	γ_{Fe}^{FeNiS}
6,9	0,023	1,02
15	0,097	1,10
22	0,197	1,22
26,4	0,265	1,30
29,1	0,308	1,36
31	0,333	1,40

Table 3.3. Valeurs déterminées par l'étude de Lee and Morita (2002).

- le coefficient d'activité de Fe dans le grenat, γ_{gt}^{Fe}, a été calculé d'après l'équation décrivant le cas simple d'une déviation symétrique d'un mélange idéal :

$$RT \ln \gamma_{gt}^{Fe} = W_{FeMg}^{gt}(1 - X_{Fe}^{gt})^2$$

avec W_{FeMg}^{gt} le paramètre d'interaction de Margulès, égal à 300 J/mol (Frost, 2003).

Ces calculs donnent un résultat pour γ_{gt}^{Fe} très proche de l'unité, à 0,1 près.

3.5. Références bibliographiques :

Allègre C. J., Poirier J.-P., Humler E., and Hofmann A. W. (1995) The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **134**, 515-526.

Berman R. G. (1988) Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na_2O-K_2O-CaO-MgO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-SiO_2-TiO_2-H_2O-CO_2. *Journal of Petrology* **29**, 445-522.

Eugster H. P. and Wones D. R. (1962) Stability relations of the ferruginous biotite annite. *Journal of Petrology* **3**, 82-125.

Frost D. (2003) Fe^{2+}-Mg partitioning between garnet, magnesiowüstite, and $(Mg,Fe)_2SiO_4$ phases of the transition zone. *American Mineralogist* **88**, 387-397.

Guillermet A. F. (1989) Assessing the thermodynamics of the Fe-Ni-Co system using a calphad predictive technique. *Calphad* **13**, 1-22.

Haas J. L. and Robie R. A. (1973) Thermodynamic data for wüstite,magnetite and hematite. *Trans American Geophysical Union*, 483.

Lee J. and Morita K. (2002) Evaluation of surface tension and adsorption for liquid Fe-S alloys. *Iron and Steel Institute of Japan International* **42**(6), 588-594

McDonough W. F. and Sun S. s. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**(3-4), 223.

Myers J. and Eugster H. P. (1983) The system Fe-Si-O: Oxygen buffer calibrations to 1500K. *Contribution to Mineralogy and Petrology* **82**, 75-90.

Richardson F. D. and Jeffes J. H. E. (1948) The thermodynamics of substances of interest in iron and steel making from 0°C to 2,000°C. *Journal of the Iron and Steel Institute* **160**, 261-270.

Robie R. A., Hemingway B. S., and Fisher J. R. (1978) *Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures*. Geological Survey Bulletin 1452.

Sack R. O. and Ghiorso M. (1989) Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: thermochemistry of minerals in the system Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4-SiO_2. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **102**, 41-68.

Vogel I. A., Pack A., Spettel B., and Palme H. (2006) Constraints on iron meteorite formation from lithophile element abundances. *Abstract 2150, 37th LPSC*

Wade J. and Wood B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 78-95.

CHAPITRE 4 : ETUDE D'UNE CHONDRITE A ENSTATITE

Bien que de précédents modèles géochimiques aient proposé les chondrites à enstatite comme possible matériaux participant partiellement (Wänke, 1981; Wänke and Dreibus, 1988) ou intégralement (Javoy, 1995) à la construction de notre planète Terre (voir également Chapitre 1 : Introduction de cette thèse), ces modèles n'ont jamais été testé expérimentalement. Rappelons que cette thèse représente la première étude à HP-HT d'une chondrite à enstatite, nommée Indarch. Cette dernière a précédemment été étudiée à pression ambiante (McCoy et al., 1999). Nous avons donc choisi de l'étudier à HP-HT.

4.1. Description de la météorite Indarch :

4.1.1. Composition minéralogique et chimique globale :

La météorite Indarch est une chondrite à enstatite de type EH, i.e., riche en fer, et de type pétrologique 4, ce qui signifie que son corps parent n'a pas subi d'altération aqueuse (voir Chapitre 1), mais fut soumis à un certain degré de métamorphisme thermique avec des températures métamorphiques entre 600°C et 700°C (VanSchmus and Wood, 1967).

Indarch, comme de nombreuses météorites à enstatite, consiste majoritairement d'enstatite ($MgSiO_3$), mais contient également du pyroxène contenant un peu de FeO, du plagioclase essentiellement sous forme d'albite $NaAlSi_3O_8$ (Keil, 1968), et de la trydimite pure (SiO_2) (Mason, 1966). L'olivine reste un minéral rare dans les chondrites à enstatite (Binns, 1967) avec une composition moyenne $Fa_{0.5}$ dans Indarch (Brearley and Jones, 1998). Le minéral opaque le plus abondant est la kamacite (i.e., métal Fe, Ni), qui est très riche en Si dans les chondrites à enstatite (Ringwood, 1961). La kamacite dans Indarch contient 3.5 wt% de Si en moyenne (Keil, 1968). Des sulfures variés sont présents tels que la troilite (FeS), la niningerite ((Mg,Fe,Mn)S), l'oldhamite (CaS), la daubreelite ($FeCr_2S_4$), ainsi que certains phosphures tel que la schreibersite ($(Fe,Ni)_3P$) en association très proche avec les grains de kamacite. Indarch contient aussi du graphite, que l'on trouve soit en association proche avec la kamacite, soit en tant qu'inclusions dans cette phase métallique (Keil, 1968). Le contenu total en carbon dans Indarch est de 0.41 wt% (Moore and Lewis, 1966). L'analyse modale d'une lame mince

d'Indarch (Keil, 1968) est donnée dans la Table 4.1, ainsi que la composition chimique globale de la météorite (Wiik, 1956) dans la Table 4.2.

Table 4.1. Composition modale en poids pourcents wt% d'Indarch (Keil, 1968)

Silicates	72,60
Kamacite riche en Si	17,50
Troilite	7,30
Niningerite	1,00
Oldhamite	0,39
Daubreelite	0,05
Schreibersite	1,10
Graphite	0,04

Table 4.2. Composition de la météorite Indarch en wt%

Analyse globale[a]		Oxydes			
			Wiik[c]	Cette étude[d]	Cette étude[e]
SiO_2	35.26	SiO_2	61.26	54,8	65.25
TiO_2	0.06	TiO_2	0.10	b.d.	0.05
Al_2O_3	1.45	Al_2O_3	2.52	2,7	2.12
Cr_2O_3	0.47	Cr_2O_3	0.82	0,08	0.09
FeO*	0.00	FeO	0.00*	3,6	0.42
MnO	0.25	MnO	0.43	b.d.	0.25
MgO	17.48	MgO	30.37	32,9	26.92
CaO	0.95	CaO	1.65	0,87	1.43
Na_2O	1.01	Na_2O	1.75	2,1	1.02
K_2O	0.11	K_2O	0.19	0,33	0.11
P_2O_5	0.52	P_2O_5	0.90	b.d.	n.d.
H_2O	1.17	S	n.d.	1,1	3.64
Fe(m)	24.13	Total	100.00	98,48	101.30
Ni	1.83				
Co	0.08				
FeS	14.20				
C	0.41[b]				
Other					
Total	98.97				
Fe total	33.15				

a) (Wiik, 1956), Fe(m)=Fe métal
* Une valeur de 0 est obtenue, cependant la teneur en fer n'est pas zéro, même si elle reste faible. Dans cette étude, le contenu en FeO n'a pas été mesuré directement mais a été calculé par soustraction du fer métallique et du fer contenu dans la troilite (FeS)
b) (Moore and Lewis, 1966)
c) Normalisé à 100%
d) Analyse moyenne de la portion silicate de la lame mince d'Indarch obtenue à partir d'une cartographie EDX élémentaire effectuée.
e) Analyse moyenne de sonde électronique du silicate liquide présent dans l'expérience super-liquidus #179 obtenue à conditions réduites (ΔIW= -4.3, P=1GPa, T=1700°C, cf. Tables 2 and 3.4, Publication Chapitre 5), proches de celles prévalant lors de la formation de la météorite Indarch (ΔIW= -5.9 (McCoy et al., 1999))

4.1.2. Histoire thermique de la météorite : analogies avec les échantillons HP-HT :

Deux lames minces de la chondrite Indarch ont été obtenues, l'une grâce au Dr. Meenakshi Wadhwa, alors conservateur de météorites au Field Museum of Natural History, à Chicago, IL (USA), l'autre grâce au Dr. Brigitte Zanda, conservateur de la collection de météorites au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris. Leurs observations fines suggèrent une histoire thermique complexe pour cette météorite. En effet, une vue globale (Figure 4.1) permet de juger de la taille des grains représentatifs de la météorite avant broyage, et permet également d'observer la présence de chondres et des différents minéraux cités précédemment (métal, sulfures, silicates). Les chondres sont plus ou moins déformés et leurs contours sont plutôt bien définis. Ces textures complexes sont soit en relation : (i) avec la formation des chondres de la météorite, (ii) avec le métamorphisme thermique survenu sur le corps parent, (iii) avec les possibles effets de choc.

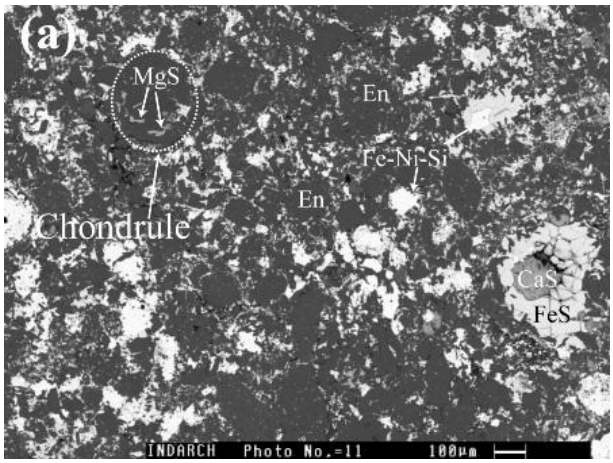


Figure 4.1. Image en électrons rétrodiffusés d'une zone d'une lame mince d'Indarch. On peut observer la présence de chondres, du silicate enstatite, de sulfures (oldhamite (CaS), troilite (FeS), niningerite (MgS)), et de métal (kamacite Fe-Ni riche en Si).

De telles textures ont ainsi été obtenues lors d'expériences réalisées à 1 GPa et chauffées à 1000°C. En effet, différentes morphologies de monosulfures d'oldhamite ou de niningérite montrent certaines similarités avec des échantillons HP-HT, comme cela est reporté dans la Table 4.3. Le détail de ces échantillons de piston cylindre sont donnés dans Malavergne et al (2007) mis en annexe. Le point important à souligner est qu'ils ont été obtenus à

partir de matériaux synthétiques (mélange d 'un verre ayant la composition d'une CI avec du métal).

(i) **Première ligne de la Table 4.3 :** La première photo représente un assemblage « niningérite+enstatite+kamacite » présent aux bords d'un chondre d'Indarch. La taille des phases, leur organisation spatiale, ainsi que leur minéralogie présentent une forte similarité à l'assemblage obtenu avec l'échantillon #ENS145 (cf. Annexe 2, Malavergne et al. (2007)), chauffé à 1000°C pendant 6 jours.

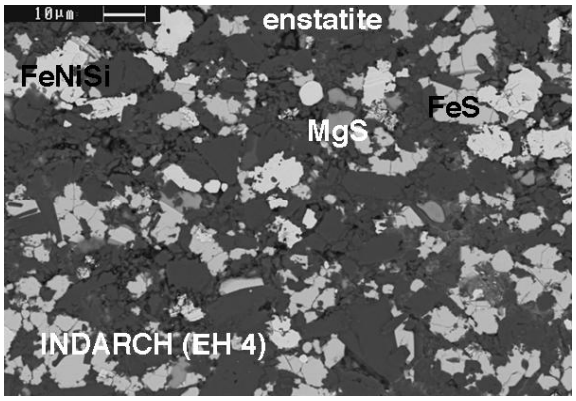
(ii) **Deuxième et troisième ligne de la Table 4.3 :** Indarch a connu une histoire thermique complexe. Nous venons de constater une similitude texturale entre Indarch et un échantillon HP-HT impliquant des températures relativement basses (1000°C). La photo (c) présentée dans la deuxième ligne du tableau possède des textures comparables à celles provoquées par la trempe d'un silicate fondu, similaires à #160 chauffé à 1500°C avec des cristaux de SiO_2 et d'enstatite. Pour finir, la texture dans un chondre d'Indarch a tous les signes d'une activité thermique plus intense (photo € de la troisième du tableau). Le chondre de cette photo possède de gros cristaux de niningérite contenus dans une matrice silicatée non homogène qui est un mélange d'enstatite et de verre. Aucun cristal de SiO_2 n'est observé dans cet assemblage. Ainsi, il est fort probable que cette niningérite ait cristallisé à partir d'un silicate fondu (même partiellement) se refroidissant doucement sous des conditions réductrices. L'organisation spatiale des cristaux de MgS dans ce chondre, ainsi que l'assemblage silicaté présentent de fortes similitudes avec l'échantillon #242, refroidi doucement jusqu'à 1300°C.

(iii) Nous aimerions présenter d'autres types de textures qui n'ont pas pu être reproduites (Fig.4.2). Tout d'abord, une oldhamite entourée de FeS et deux grains de kamacite dans Indarch. La taille des phases présentes est comparable à celles que nous avons observées dans nos échantillons de piston cylindre, mais l'assemblage des grains de FeS autour de cette oldhamite reste très différent de toutes les structures observées, se rapprochant sans doute plus des échantillons HP-HT les moins chauds (entre 1000°C et 1300°C). De plus, des veines riches en chrome et soufre traversent la zone FeS. Pour finir, toujours dans Indarch, certains grains de niningérite présents dans le chondre de la photo (e) (Table 4.3, ligne 3) possèdent des exsolutions lamellaires octaédriques de troilite. De telles exsolutions ont déjà été observées dans le

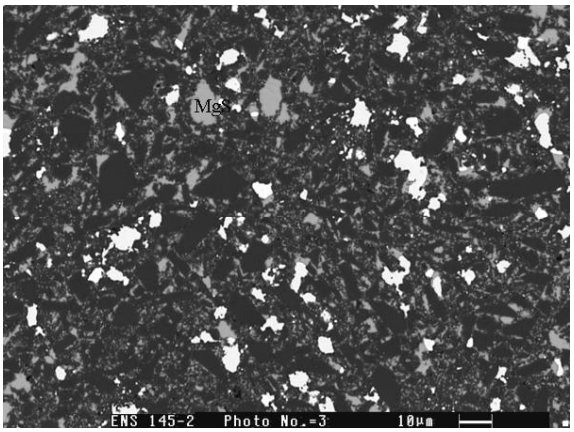
passé (Ramdohr, 1973) ainsi que dans la météorite Abee. Ces exsolutions pourraient être dues à un choc ou à un refroidissement complexe du monosulfure. Dans l'avenir, il sera important de comprendre comment ces défauts plans peuvent se produire.

Table 4.3 : Images MEB en électrons rétro diffusés comparant les distributions typiques, morphologies et minéralogie de monosulfures de type MgS-CaS-FeS-MnS dans Indarch (à gauche) à nos échantillons HP-HT obtenu par Malavergne et al (2007)(à droite).

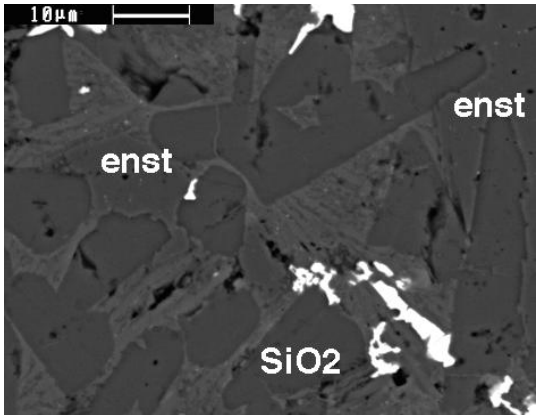
Les météorites à enstatite **Les échantillons HP-HT**



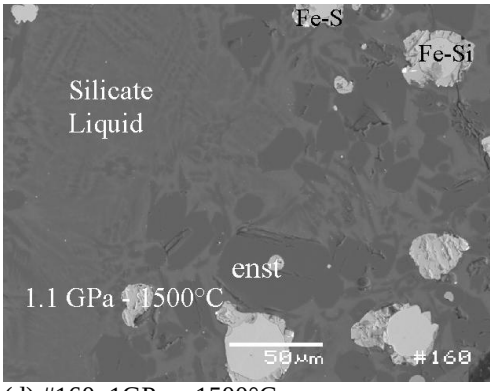
(a) une chondrite EH 4 (Indarch). Aux bords d'un chondre : assemblage de MgS, FeS, kamacite, et enstatite et SiO2.



(b) ENS 145 : 1GPa – 1000°C

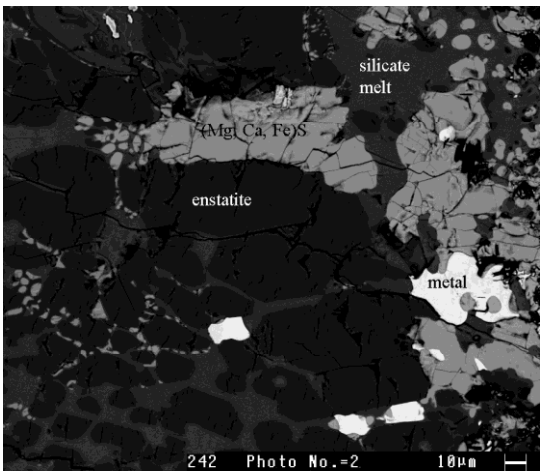


(c) une chondrite EH 4 (Indarch). Dans la matrice : texture de silicate fondu trempé entre des cristaux d'entatiteet de SiO_2,.

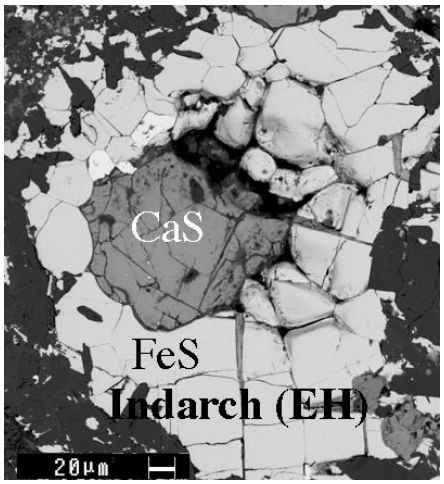


(d) #160: 1GPa – 1500°C

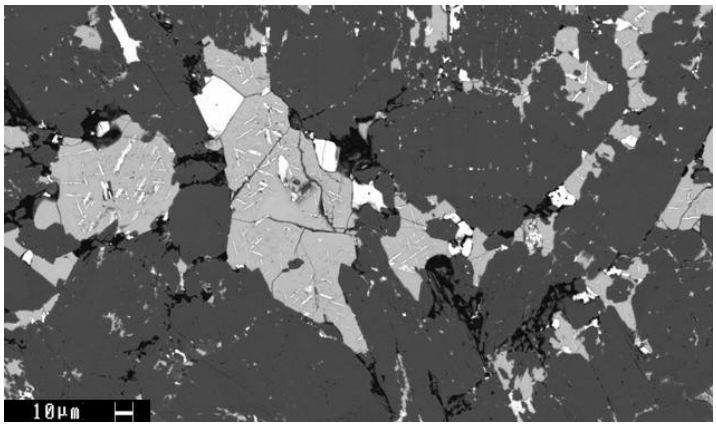
(e) une chondrite EH 4 (Indarch). Dans un chondre : mélange d'enstatite et de verre silicaté, gros grains de MgS avec présence de kamacite (met)



(f) #242: 1GPa – refroidi doucement à 1300°C



(a)



(b)

Fig. 4.2: images MEB montrant des microstructures fines observées dans Indarch (a) grain d'oldhamite entouré de troilite ainsi que de quelques grains de kamacite (blanc), (b) exsolutions lamellaires de troilite dans la niningérite du chondre. Ces microstructures n'ont jamais été observées dans nos expériences.

4.2. Etude à pression ambiante :

McCoy et al. (1999) ont étudié expérimentalement les relations de phase de la météorite Indarch à pression ambiante et sur une gamme de températures allant des conditions sub-solidus à 1000°C aux conditions super-liquidus à 1500°C. Un résumé des résultats des expériences de cette étude est donné dans la Table 4.4. Aucun sulfure présent dans la composition

de départ (oldhamite, niningerite, et troilite) n'a été observé dans les charges à quelque température que ce soit. Cependant, à toutes les températures sauf 1450°C, les échantillons contiennent un liquide trempé riche en S mais aussi en Fe, Mn, Mg, Ca, Cr. Nous annotons ce liquide par l'abbréviation « ms » pour monosulfure. McCoy et al. (1999) justifie l'absence de sulfures dans la charge à 1450°C par une volatilisation excessive de S dont les causes ne sont pas connues. L'enstatite est présente dans toutes les expériences aux conditions sub-liquidus. Le SiO_2 libre est une phase stable aux températures inférieures à 1300°C, puis disparait lorsque l'olivine apparait. La charge à 1000°C ne présente aucune indication de fusion partielle du silicate. A 1100°C, la fusion partielle débute en très petite quantité puis augmente jusqu'à 1500°C, température à laquelle la totalité de la charge est fondue. Ainsi, à pression ambiante, la température du solidus se situe entre 1000°C et 1100°C, et la température du liquidus se trouve entre 1450°C et 1500°C. La f_{O2} relative est exprimée en unités log en-dessous du tampon IW. La formation des différents sulfures, de métal riche en Si, et de SiO_2 pur, dans le matériel de départ et au cours des expériences de McCoy et al. (1999) ne peut avoir lieu que dans des conditions très réduites, qui sont effectivement entre IW-5 et IW-6 (Table 4.4).

Table 4.4. Résultats des expériences effectuées à 1 bar sur Indarch (McCoy et al., 1999). Les températures s'étendent sur une gamme allant des conditions sub-solidus (1000°C) aux conditions super-liquidus (1500°C). en, enstatite; oliv, olivine; plag, plagioclase ; sm, silicate liquide trempé (melt); mm, liquide métallique trempé (metallic melt); ms, monosulfures.

T (°C)	Relations de phase	Si dans mm (wt%)	ΔIW
1000	en, plag, minor SiO_2, mm, ms	1,48	
1100	en, rare fo and SiO_2, sm, mm, ms	3,04	-4,6
1200	en, SiO_2, sm, mm, ms	3,25	-4,6
1300	en, SiO_2, sm, mm, ms	2,73	-4,7
1400	en, oliv, sm, mm, ms	3,77	-5,1
1425	en, oliv, sm, mm, ms	2,96	-5,3
1450	en, oliv, sm, mm	5,33	-6,1
1500	sm, mm,ms	11,89	-5,9

4.3. Conditions expérimentales de notre étude :

Dr. Meenakshi Wadhwa nous a procuré un fragment d'Indarch pour la réalisation de cette étude. Nous avons ensuite réduit ce fragment en poudre fine (< 5μm) dans un mortier en agate, sous acétone.

Nous rappelons que les conditions de pression et de température explorées au cours de cette étude varient de 1 à 25 GPa et de 1200°C à 2500°C.

4.3.1. Composition de départ :

Dans l'objectif d'étudier le partage d'une sélection d'éléments trace, nous avons légèrement dopé Indarch avec un choix de deux poudres différentes. Cet ajout ne dépasse jamais 1 wt% de la masse totale du matériau de départ.

- Dopants 1 : mélange des éléments suivants, soit sous forme d'oxydes, soit sous forme métallique pure : Pd, Au, Pt, Mo, WO_3, Yb_2O_3, Nd_2O_3, Sc_2O_3, V_2O_3, ZrO_2.

Puis, des difficultés d'analyses de ces éléments traces, liées notamment à la présence de pépites de phase métallique de taille nanométrique à micrométrique dans le silicate liquide, nous ont amené à réduire le nombre de dopants. Nous avons alors choisi la seconde série de dopants :

- Dopants 2 : mélange des éléments suivants: V_2O_3, ZrO_2, Sc_2O_3, Nd_2O_3, WO_3 et Mo métallique.

Les analyses des éléments trace grâce à la sonde électronique ont été rendues difficiles par la structure de certains échantillons, et ne font pas partie de ce travail de thèse. En effet, les échantillons obtenus aux plus basses températures (i.e., 1200°C et 1300°C) contiennent des grains de taille comprise entre 5 et 10 μm (Figure 4.2). Le nanoSIMS constitue la seule machine capable d'analyser les éléments trace à ces très petites échelles et nous présentons quelques résultats préliminaires obtenus sur cet outil d'analyses disponible au centre de la NASA, à Houston (Chapitre 7). Pour les échantillons présentant des phases de plus grosse taille, tels que ceux obtenus aux températures proches du liquidus, un travail complémentaire sur un « Laser Ablation - Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer » (LA-ICPMS) est requis du fait de la très faible concentration de certains éléments dans les silicates ou métaux.

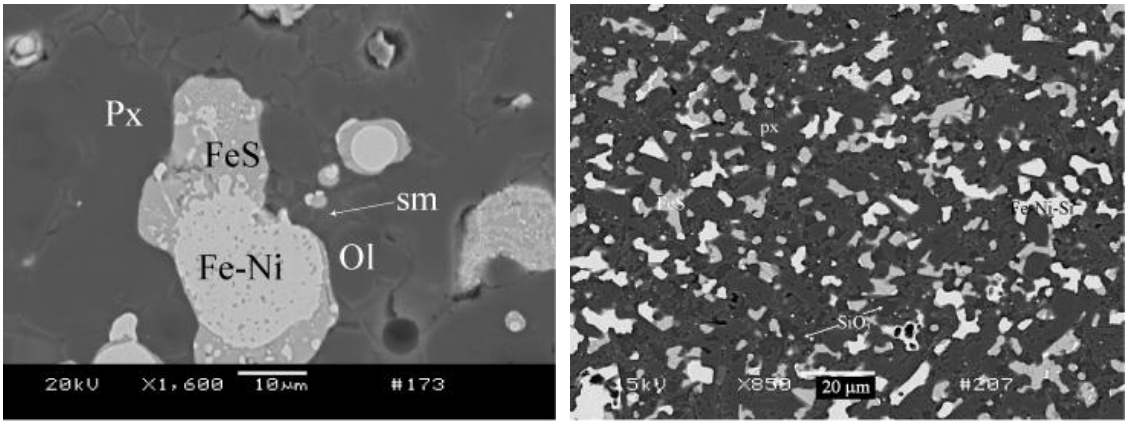


Figure 4.2. (a) Photo MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon #173- Indarch + dopants 2- 1 GPa- 1300°C- 8h 25 min. On note la petite taille des grains de cet échantillon, l'échelle étant représentative de 10 µm. **(b)** Photo MEB en électrons rétrodiffusés de l'échantillon #207- Indarch + dopants 2 + 6 wt% Si- 1 GPa- 1300°C- 16h 35 min. On observe la petite taille des grains ainsi que leur forme irrégulière rendant les analyses de sonde très compliquées.

4.3.2. Variations de la f_{O2} :

Au cours des expériences de HP-HT, il est important d'estimer et, si possible, de contrôler la fugacité d'oxygène. En effet, les variations de l'état d'oxydation au sein d'un échantillon peuvent changer de façon importante la chimie et la minéralogie des phases présentes. Par ailleurs, nos premières expériences ont montré que les conditions réductrices initiales de formation de la chondrite Indarch, entre IW-5 et IW-6 (Table 4.4) (McCoy et al., 1999), n'avaient pas été conservées. L'un des objectifs de ce travail de thèse étant de déterminer les relations de phase à HP-HT d'Indarch, en fonction des conditions oxydo-réductrices, nous avons donc fait varier la f_{O2} de nos expériences. Pour cela, nous avons effectué trois séries différentes d'expériences à 1 GPa, pour lesquelles du silicium métal a été ajouté au matériel de départ à différentes doses : 2 wt%, 4 wt%, et 6 wt% de Si métal. Nous avons pu obtenir un état d'oxydation proche de celui qui a prévalu lors de la formation de la météorite (cf publication chapitre suivant).

4.3.3. Variations de la durée des expériences : travail test préliminaire :

Afin d'obtenir l'équilibre chimique au sein de nos échantillons, nous avons effectué quelques expériences « tests » aux mêmes conditions de pression et de température, mais ayant des durées différentes. Ces échantillons contiennent des grains dont la taille varie de 5 à 10 μm environ, pouvant parfois être inférieure à 5 μm (Figure 4.2).

Dans l'objectif de former de plus gros cristaux, nous avons tenté une expérience à 1 GPa avec un chemin thermique particulier. L'échantillon a tout d'abord subi un chauffage au-delà du liquidus à 1600°C, suivi d'un refroidissement lent, au rythme de 4°C par minute, jusqu'à 1300°C. La formation de gros grains a effectivement été obtenue mais la durée choisie de l'expérience, 18 heures et 10 minutes, n'a pas permis l'atteinte de l'équilibre de l'assemblage, ce que l'on observe par un zonage important des cristaux (Figure 4.4). Nous n'avons pas poursuivi dans cette direction car le temps d'équilibre de minéraux avec de telles tailles (plus de 100 μm en moyenne) devenait trop long (i.e., plus de 15 jours) pour notre système expérimental.Ainsi, la durée des expériences réalisées au cours de ce travail a été ajustée au mieux afin d'obtenir un équilibre au sein des échantillons avec un temps minimum.

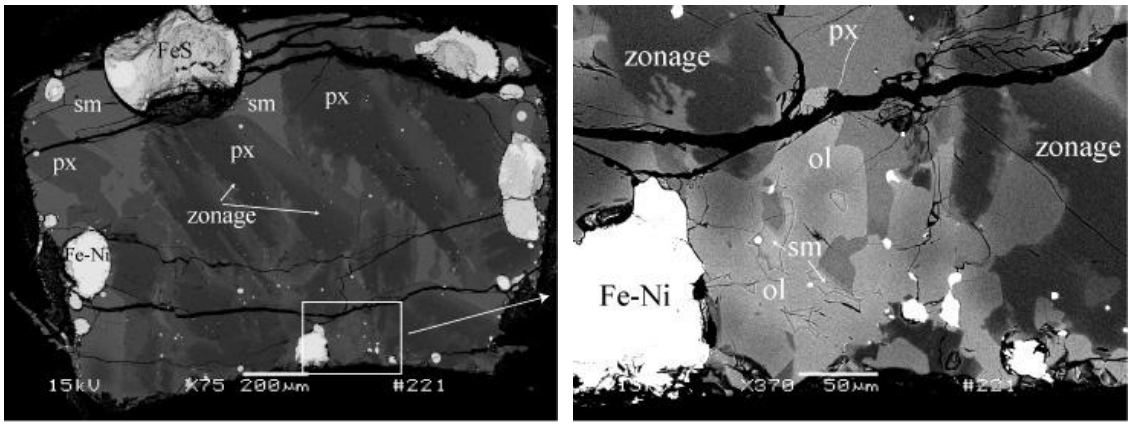


Figure 4.4. #221- Indarch+dopants 2- 1 GPa- refroidi lentement de 1600°C à 1300°C- 18h10 min à 1300°C. De gros cristaux de pyroxène et d'olivine ont été formés. Par ailleurs, un zonage important des cristaux est observé, lié à un temps d'équilibrage trop court. L'équilibre n'a donc pas été atteint. Pour atteindre l'équilibre de cristaux de cette taille, une durée inconsidérable aurait été nécessaire.

4.4. Références bibliographiques :

Binns R. A. (1967) Olivine in enstatite chondrites. *American Mineralogist* **52**, 1549-1554.

Brearley A. J. and Jones R. H. (1998) Chondritic meteorites. In *Planetary Materials*, Vol. 36 (ed. J. J. Papike).

French B. M. and Eugster H. P. (1965) Experimental control of oxygen fugacities by graphite-gas equilibrium. *Journal of Geophysical Research* **70**, 1529-1539.

Holzheid A. and O'Neill H. S. C. (1995) The Cr---Cr2O3 oxygen buffer and the free energy of formation of Cr2O3 from high-temperature electrochemical measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**(3), 475.

Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics and Planetary Science* **25**, 323-337.

Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters* **22**(no. 16), 2219-2222.

Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research* **73**(22), 6945-6976.

Mason B. (1966) The enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **30**, 23-39.

McCoy T. J., Dickinson T. L., and Lofgren G. E. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics and Planetary Science* **34**, 735-746.

Moore C. B. and Lewis C. F. (1966) The distribution of total carbon content in enstatite chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **1**(6), 376.

Ringwood A. E. (1961) Silicon in the metal phase of enstatite chondrites and some geochemical implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **25**, 1-13.

Takahashi E. (1986) Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *Journal of Geophysical Research* **91**(B9), 9367-9382.

VanSchmus W. R. and Wood J. A. (1967) A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**, 747-765.

Wänke H. (1981) Constitution of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. London* **A 303**, 287-302.

Wänke H. and Dreibus G. (1988) Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. London* **A 325**, 545-557.

Wiik H. B. (1956) The chemical composition of some stony meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **9**, 279-289.

CHAPITRE 5 : FUSION D'INDARCH A 1 GPa ET FUGACITE D'OXYGENE VARIABLE

Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons l'évolution d'Indarch à 1 GPa, à HT, et sous des fugacités d'oxygène variables. Quatre séries d'expériences représentatives de quatre états d'oxydation différents ont été conduites en piston-cylindre, sur une gamme de températures comprises entre 1200°C et 1700°C, afin de contraindre l'effet de la fugacité d'oxygène (f_{O2}) sur la stabilité des assemblages minéralogiques et leurs structures mais aussi sur le partage d'éléments entre métal et silicate.

Nos résultats montrent que la température et les conditions redox variables ont des effets importants sur les équilibres de phase de la météorite : les températures du solidus et du liquidus de la portion silicate augmentent avec une f_{O2} décroissante et les champs de stabilité de diverses phases sont modifiés. L'olivine et le pyroxène sont des phases stables autour de 1.5 unités f_{O2} log en-dessous du tampon Fer-Wüstite (IW) (i.e, IW-1.5), alors que le quartz et le pyroxène constituent l'assemblage stable sous les conditions les plus réduites, entre IW-5.0 et IW-4.0.

Des sulfures contenant les éléments (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr) sont également observés à f_{O2} inférieure à IW -4. La phase métallique de nos échantillons est toujours liquide et comprend deux phases immiscibles : l'une pauvre en S et riche en C, et l'autre riche en S et pauvre en C. La phase riche en C est également riche en Si aux f_{O2} les plus réduites.

Les conditions d'oxydoréduction influencent également de façon significative les coefficients de partage métal - silicate représentatifs des processus de différenciation planétaire se produisant sur un corps parent de composition chondritique. En effet, les partages métal liquide - silicate liquide du Si et du S, deux éléments légers susceptibles de résider dans les

noyaux planétaires, ainsi que du Cr et du Mn, deux éléments légèrement sidérophiles sont très affectés : le comportement lithophile du S augmente avec une f_{O2} décroissante, le Si devient de plus en plus sidérophile, et le Cr et le Mn deviennent tous deux très sidérophiles et chalcophiles. Nos expériences donnent également l'opportunité d'isoler et de quantifier l'effet du Si sur le partage d'éléments tels que le Mo et le Ni entre les liquides riches en S et en C, dans le système Fe-Ni-S-C-Si. Le Ni préfère la phase métallique riche en Si et en C alors que le Mo préfère l'alliage riche en S.

Cette étude apporte de nouvelles contraintes pour comprendre plus en détail l'histoire de la différenciation de petits corps planétaires soumis à des conditions réductrices. Par ailleurs, nous mettons en évidence la nécessité de quantifier l'effet de Si et de C sur le comportement de partage d'éléments mineurs et traces, en particulier dans le but de tester les modèles qui proposent une teneur en Si significative dans le liquide métallique lors de la formation du noyau terrestre.

Melting of the Indarch meteorite (EH4 chondrite) at 1 GPa and variable oxygen fugacity: Implications for early planetary differentiation processes

S. Berthet[1,2], V. Malavergne[1,2]*, K. Righter[3]

[1]Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas 77058, USA

[2]Université Paris-Est, Laboratoire des Géomatériaux, Champs-sur-Marne, 77454 Cedex, France malavergne@univ-mlv.fr

[3]Mail Code KT, NASA Johnson Space Center, Houston, Texas 77058, USA

*corresponding author

Abstract= 281 words

Main text= 7473 words

6 Tables

10 Figures

Submitted to GCA, June 2008

Re-submitted, March 2009

Accepted, July 2009

Abstract:

In order to derive constraints on planetary differentiation processes, and ultimately the formation of the Earth, it is required to study a variety of meteoritic materials and to investigate their melting relations and elemental partitioning at variable pressures, temperatures, and oxygen fugacities (f_{O2}). This study reports the first high pressure (HP) and high temperature (HT) investigation of an enstatite chondrite (Indarch). Four series of experiments exploring various f_{O2} conditions have been carried out at 1 GPa in a piston-cylinder apparatus using the EH4 chondrite Indarch. We show that temperature and redox conditions have important effects on the phase equilibria of the meteorite: the solidus and liquidus temperatures of the silicate portion increase with decreasing f_{O2}, and the stability fields of various phases are modified. Olivine and pyroxene are stable around 1.5 log f_{O2} unit below the iron- wüstite buffer (IW-1.5), whereas quartz and pyroxene is the stable assemblage under the most reducing conditions, between IW-5.0 and IW-4.0, due to reduction of the silicate. While these changes are occurring in the silicate, the metal gains Si from the silicate, (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-bearing sulfides are observed at f_{O2} less than IW-4, and the partitioning of Ni and Mo are both affected by the presence of Si in Fe-S-C liquids. The f_{O2} has also a significant effect on the liquid metal-liquid silicate partitioning behavior of Si and S, two possible light elements in planetary cores, and of the slightly siderophile elements Cr and Mn. With decreasing f_{O2}, S becomes increasingly lithophile, Si becomes increasingly siderophile, and Cr and Mn both become strongly siderophile and chalcophile. The partitioning behavior of these elements places new constraints on models of core segregation for the Earth and other differentiated bodies.

1. INTRODUCTION

What are the building blocks of the telluric planets Mercury, Venus, Earth, and Mars? Although there is yet no definite answer to this question, the materials that accreted to form the terrestrial planets were probably similar to the materials that are still being delivered to Earth in the form of meteorites. The latter derive mainly from the asteroid belt, which separates the inner planets from the outer ones, between Mars at 1.52 AU and Jupiter at 5.2 AU. The chondritic meteorites are materials that are as old as the solar system itself (Amelin et al., 2002). Their bulk chemical compositions, oxidation state, and bulk oxygen isotopic compositions, are among the primary parameters used to classify the chondrites into three major classes: carbonaceous chondrites, ordinary chondrites and enstatite chondrites (Krot et al., 2003). The Earth's mantle composition for the major elements (i.e. Si, Mg, Fe, S, Al, Ca) derived from upper mantle rocks is in good agreement with the assumption of solar abundances in the bulk Earth (Palme and O'Neill, 2003). CI carbonaceous chondrites, which are the least depleted in the highly volatile elements H, C, N, O, He and Li, are the only class of meteorites that have elemental abundances (normalized to Si) comparable to the average solar system abundances (Anders and Grevesse, 1989; Palme and Jones, 2003). Thus, they are commonly considered the most primitive in terms of composition and used as a reference for many solar system materials.

The oxidation state of solar system materials is a function of oxygen fugacity f_{O2}, and a critical parameter in determining the nature and processes of differentiation of planetary materials in the early solar system. It controls the relative proportions of FeO and Fe_2O_3, and the stability of metallic Fe. Furthermore, a large range of f_{O2} is defined by meteoritic materials from -8 to +7 log f_{O2} unit relative to the iron-wüstite (IW) buffer (Righter et al., 2006a). This illustrates the diversity of materials found in the solar nebula. These variations in f_{O2} may

change the chemical features and the phase equilibria of the planet-forming materials. Consequently, these changes may have a profound impact on the differentiation pathways that the planetary materials undergo during accretion. For the chondritic meteorites, Urey and Craig (1953) showed that the redox state of Fe spans a range from the metal-rich high-Fe (EH) enstatite chondrites, which are among the most reduced natural assemblages with a total iron content of 29 wt% (Wasson and Kallemeyn, 1988), and negligible amounts of FeO in silicates (<1wt%, (Keil, 1968)), to CI carbonaceous chondrites that appear to be the most oxidized with very little metal and FeO-rich silicates (Jarosewich, 1990). Enstatite chondrites mainly consist of nearly FeO-free enstatite ($MgSiO_3$). They also contain silicon-rich kamacite (FeNi-metal), various sulfides such as troilite (FeS), oldhamite (CaS), alabandite ((Mn,Fe)S), niningerite ((Mg,Fe,Mn)S), and daubreelite ($FeCr_2S_4$), and some contain free silica (SiO_2) (Brearley and Jones, 1998; Kallemeyn and Wasson, 1986; Keil, 1968; Sears et al., 1982). The presence of these various sulfides, Si in the metal and free SiO_2, indicates that the conditions of formation of enstatite chondrites were reduced.

A striking characteristic of these highly reduced meteorites is their bulk oxygen isotopic compositions, which plot along the terrestrial fractionation line close to the inferred bulk oxygen composition of the Earth and Moon (Clayton, 1993). Moreover, by considering bulk oxidation states, Wänke and Dreibus (1988) and Javoy (1995) proposed the EH meteorites as potential primary materials participating in the formation of the Earth. When studying other stable isotope compositions of solar system materials, the terrestrial $^{62}Ni/^{58}Ni$, $^{54}Cr/^{52}Cr$, and $^{144}Sm/^{152}Sm$ are indistinguishable from the enstatite chondrites, but different from the other meteorite groups (Bizzarro et al., 2007; Carlson et al., 2007; Trinquier et al., 2007). Thus, from an isotopic point of view, the enstatite meteorites could represent possible building blocks of the Earth-Moon system. However, enstatite chondrites are depleted in refractory elements (Al, Sc, Ca, …) and their bulk major element composition is not compatible with

that inferred for Earth's primitive upper mantle (Drake and Righter, 2002; Palme and O'Neill, 2003). This would support the idea that they cannot be building blocks of the inner planets, unless they would have been modified by oxidation or pressure (Righter et al., 2006a).

More generally, 'fingerprinting' of meteoritic materials has shown that no known meteoritic class corresponds to a hypothetical bulk Earth composition in every aspect (Drake and Righter, 2002; Righter et al., 2006a). Hence, Earth might have accreted from either (i) a mixture of the known meteoritic classes, consistent with the substantial radial mixing in the protoplanetary disk that is expected to have occurred during terrestrial planet formation (Canup and Agnor, 2000; Chambers, 2001; Wetherill, 1994); (ii) unsampled meteorites (Drake and Righter, 2002); or (iii) differentiated planetesimals modified by collisions in the early solar system. A significant erosion of the outer layers of differentiated asteroids (i.e., basaltic crust with low Mg/Si) might have some implications for the bulk composition of the planet formed by their accretion such as the high Mg/Si ratio of the Earth compared to chondrites (Greenwood et al., 2005).

To derive constraints on planetary differentiation processes and the formation of the Earth, investigation of the melting relations and elemental partitioning behavior at variable pressures, temperatures, and oxygen fugacities is required. The pressure-temperature phase equilibria of peridotites and carbonaceous chondrites have been extensively studied experimentally up to pressures and temperatures corresponding to the Earth's transition zone and lower mantle (Agee et al., 1995; Asahara et al., 2004; Herzberg and Zhang, 1996; Ito et al., 2004; Ito and Takahashi, 1987; McFarlane et al., 1994; Ohtani et al., 1995; Takahashi, 1986; Tronnes and Frost, 2002; Zhang and Herzberg, 1994). While partial melting experiments have been conducted at ambient pressure on the type EH4 chondrite Indarch (McCoy et al., 1999), enstatite meteorites have never been experimentally investigated at high pressures (HP) and temperatures (HT). This work is the first systematic HP-HT study of an enstatite

meteorite (Indarch) and focuses on the effect of the f_{O2} on: (i) phase relations and (ii) the partitioning behavior of S, Si, Cr, and Mn between liquid metal and liquid silicate.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL PROCEDURES

2.1. Starting material

A natural starting material, prepared from the EH4 chondrite Indarch (Keil, 1968; Leitch and Smith, 1982; McCoy et al., 1999), was used for the experiments. An aliquot (several grams) and a thin section of the meteorite were obtained from the Field Museum of Natural History, in Chicago, IL (USA). The original grain size of the starting material varies from 10-20 μm for the matrix grains to as coarse as 300-400 μm for the chondrules. The bulk sample was then ground to fine powder (< 5 μm) under acetone using an agate mortar and a pestle. The bulk chemical composition of the Indarch meteorite is given in Table 1. In order to study the partitioning of a selection of trace elements, the starting material was doped with 1.1 wt% total of: V_2O_3, ZrO_2, Sc_2O_3, Nd_2O_3, WO_3 and Mo metal. Except for Mo, these partitioning data will be discussed in another contribution.

2.2. Experimental details

The experiments were all performed at a pressure of 1 GPa using a non-end loaded 12.7 mm piston-cylinder apparatus at the NASA Johnson Space Center, Houston, Texas (USA), calibrated for pressure and temperature using the diopside melting point and the iron-ferrosilite-fayalite equilibrium (Filiberto et al., 2008; Musselwhite et al., 2006). For all the experiments, the assembly comprised a $BaCO_3$ pressure cell, a graphite furnace, and MgO

internal parts, and the starting material was contained in a graphite capsule ($Ø_{ext}$=3.7 mm, $Ø_{int}$=1.3 mm, length=5 mm). The temperature was monitored with a $W_5Re/W_{26}Re$ thermocouple, separated from the capsule by an alumina disc. To vary the f_{O2} conditions of the experiments, and create reducing conditions appropriate for these reduced meteorites, Si metal was added at different weight percent levels to the starting material - 2 wt%, 4 wt% and 6 wt% - creating four different series of experiments at different oxygen fugacities. The series 1 corresponds to 0 wt% Si added to the starting material, the series 2 corresponds to 2 wt% Si added, the series 3 to 4 wt% Si added, and the series 4 to 6 wt% Si added. The range of oxygen fugacities resulting from addition of Si is described in more detail in section 3.2 and 3.3. The viability of this approach has been demonstrated by Gessmann et al. (1999), Malavergne et al. (2004), Rubie (1999), and Siebert et al. (2004), for example, who obtained oxygen fugacities in their experiments between IW-3 and IW-6.

The phase relations of the Indarch meteorite were thus investigated at 1 GPa, in the temperature range from 1200°C to 1700°C and at various redox conditions. In each experiment, the sample was first pressurized at room temperature, and then heated to the target value for durations varying from 1 to 42 hours. The uncertainty on pressure, based on fixed point calibrations, is estimated to be ± 0.02 GPa (Filiberto et al., 2008), and as no correction was made for possible effect of pressure on the emf of the thermocouple, the maximum uncertainty on temperature is estimated to be ± 10°C for the highest temperature experiments. Temperature gradients inside the capsule have been determined to be less than 10 °C within ~3 mm of the thermocouple (Musselwhite et al., 2006). At the end of each run, the assembly was quenched isobarically by switching off the electrical power. After decompression, the charges were mounted in epoxy resin, sectioned and polished for analyses.

2.3. Analytical details

Samples were characterized with a JEOL LV5910 scanning electron microscope (SEM) equipped with an energy dispersive X-ray analyzer (EDX). Large scale BSE images of the run products were used to determine the modal abundances of silicate, sulfide and metal phases in the run products by counting grids of 450 to 800 points. Silicate, metal and sulfide phases were analyzed quantitatively with a CAMECA SX-100 electron probe micro analyzer (EPMA), equipped with five wavelength dispersive X-ray spectrometers (WDX). Different operating conditions were employed for analyses of the silicate phases depending on their sizes. For phases with a size ranging from 5 to 10 μm, a 1 μm focused electron beam with a current of 20 nA and an accelerating voltage of 15 kV was used for calibrations and analyses of major and minor elements. For phases larger than 20 μm, a rastered electron beam of 10 μm with a current of 20 nA and an accelerating voltage of 20 kV was used for calibrations and analyses of the same elements. Elemental concentrations measured in the silicate phases were calibrated against well characterized natural minerals and oxides standards: oligoclase for Na; periclase for Mg; hematite for Fe; wollastonite for both Ca and Si; chromite for Cr; corundum for Al; tephroite for Mn. The counting times were 20s for major elements and 60s to 120s for minor elements. The metallic phases in the run products were analyzed using a 1 μm focused electron beam with a current of 20 nA and an accelerating voltage of 15 kV for both major and minor elements. Elemental concentrations measured in the metallic phases were calibrated against oxides and pure metal standards: hematite for Fe, bunsenite for Ni, diopside for Si, pyrophanite for Mn, escolaite for Cr, pyrite for S, Co metal for Co, Mo metal for Mo. The counting times were 20s for major elements and 60s to 120s for minor elements. The PAP correction scheme was applied to the collected data (Pouchou and Pichoir, 1991). For the silicate phases, difficulties to obtain good totals could be explained by the small size

(sometimes < 5 μm) (e.g., Fig.1a. and 1b.) and the unknown thickness of the phases. For the metallic phases, the same issues could partly be explained by the small size of the grains (Fig.1a. and 1b.) and by the presence of carbon because graphite capsules were used in this work. The addition of the elements (V, Zr, Sc, Nd, W and Mo) at trace level in the starting material may also account for the low totals in the run products. Indeed, some of these elements would strongly partition in either silicate (Zr, Sc, Nd) or metal (V, W, Mo) at the conditions of the experiments.

Direct C measurements were performed on the metallic phase of some samples using a nuclear microprobe at the Laboratoire Pierre Süe, CEA Saclay (France) (Khodja et al., 2001). The $^{12}C(d,p)^{13}C$ nuclear reaction analysis allows to determine the carbon distribution with depth and to detect any possible deep-seated or surface C contamination due to external contributions. This analytical method uses the spectrometry of products from this nuclear reaction due to a micro-beam of deuterons. This type of interactions produces particles and γ rays, which are detected. Samples were irradiated with an incident deuteron focused beam of 1.8 MeV, with a beam current of 600-1000 pA intensity and a spatial resolution of 5x5 μm. The scanning rate ranged from 500 to 1000 Hz and the acquisition time was around 30 minutes (Malavergne et al., 2008). All the details of this analytical procedure are given in Varela and Metrich (2000), Rouchon et al. (2005) and Khodja et al. (2001).

3. RESULTS

The experimental conditions, the run numbers, the range of oxygen fugacities, as well as the modal estimates of the phases in the run products for the four different series are summarized in Table 2. Compositions of the silicate and metallic phases for the four series (corresponding to four different fO_2s) of experiments are detailed in Tables 3 and 4. The preliminary

direct C measurements done on the metallic phase of a few samples of this study are reported in the Tables 4 and in Malavergne et al. (2008). They show that the Fe-Ni alloy contains between 2.6 and 4.5 wt% C. We also used phase equilibria data on C in Fe-Ni alloys given by Gustafson (1985) in order to assess the C content of the metal in all run products. The differences between the estimates from the Fe-Ni-C system and the direct C measurements may be attributable to the effect of S contained in the Fe-Ni alloy (Wang et al., 1991).

3.1. Equilibrium

The run durations of the experiments were chosen to be between 1 and 42 hours depending on the target temperature (Table 2). In nearly all experiments, the run products did not reveal any crystal zonation showing that the run durations were long enough to attain equilibrium. However, some chemical zoning was observed in the crystals of the samples obtained at the lowest temperatures (1200°C and 1300°C) (#220-42h15min, #173-8h25min, #207-16h35min, #211-17h20min) (Table 2 and Fig.1a.). Even though equilibrium was not achieved completely during these latter experiments, the phases observed in these run products are still representative of the phase relations of the meteorite. No relic sulfides from the starting composition (oldhamite, niningerite) are observed in the charges at any temperature.

3.2. Oxygen fugacity control and calculations

As mentioned in the experimental detail section, the run products comprising the series 1 of experiments made with the natural starting material Indarch, i.e. 0wt% Si added to the starting material, were systematically oxidized and they are also the most oxidized samples as it is shown in Table 2. The consequence of this oxidation is that during the experimen-

tal run, the sample underwent important chemical changes such as production of high FeO-contents in silicates, Si-free kamacites, and the loss of the sulfides oldhamite, or niningerite. Thus, the fO_2 was controlled by adding Si metal to the starting material, in order to produce, in particular, metals with a range of FeSi similar to that of reduced chondrites.

To calculate the f_{O2} of the experiments, three alternative approaches were applied depending on the phases present in the samples. In all cases, the f_{O2} relative to the IW buffer is expressed as $\Delta IW = \log f_{O2\ experiment} - \log f_{O2\ IW} = 2 * \log \left(\frac{a_{FeO}}{a_{Fe}}\right)$ with $a_{FeO} = \gamma_{FeO}\, x_{FeO}$ (activity of FeO in the silicate melt), and $a_{Fe} = \gamma_{Fe}\, x_{Fe}$ (activity of Fe in the Fe-rich metallic alloy). The values at 1 GPa of the IW buffer are from Ulmer and Barnes (1987) .

First, for run products that contain metallic and silicate melts, the f_{O2} can be defined by the iron-silicate melt equilibrium: $2Fe + O_2 \Leftrightarrow 2FeO$. For Fe in iron-rich alloys, the Raoult's law generally applies (e.g., (Hultgren et al., 1973)). Hence, we assume that the activity of Fe in the metal is equal to its mole fraction. For FeO in the silicate melt, an ideal behavior was considered, i.e., γ_{FeO}=1, for all run products, except the most oxidized ones, since the concentration of FeO is so low in the reduced melts. For the most oxidized runs (experiments #173, #206, #192, and #175), the value of the activity coefficient γ_{FeO} is equal to 1.70 (Holzheid et al., 1997), since it was shown to be nearly constant in the f_{O2} range from IW+1.5 to IW-3, the temperature range 1300°C-1600°C, and for a FeO content from 0 to 12 wt% and a MgO content from 4 to 20 wt%. Considering ideal behavior for these experiments would lead to values approximately 0.5 log f_{O2} units lower than those calculated with the activity coefficients.

Second, for samples containing both crystals of olivine and pyroxene, the iron-ferrosilite-fayalite equilibrium $Fe + FeSiO_3 + \frac{1}{2}O_2 \Leftrightarrow Fe_2SiO_4$ was considered. Absolute f_{O2}'s were cal-

culated using the activity-composition relations of Fe_2SiO_4 in olivine and $FeSiO_3$ in orthopyroxene as proposed by Sack and Ghiorso (1989) and the thermodynamic data from Robie et al. (1978) and Smyth and Bish (1988). Pressure corrections were applied according to Ulmer and Barnes (1987).

Third, when Si in the metallic phase and free-silica SiO_2 were present, the equilibrium $Si + O_2 \Leftrightarrow SiO_2$ was used. Absolute f_{O2}'s were calculated using the thermodynamic data from Robie et al. (1978) and the activity coefficient of Si in the metal was extrapolated from the studies by Siebert et al. (2005) and Vogel et al. (2006).

The oxygen fugacities of the run products ranged from IW-1 to IW-5 and the results of the calculations using the different approaches are given in Table 2. The uncertainty on the calculations is estimated to be ± 0.3 log f_{O2} units based on error in the thermodynamic data. Similar results are obtained in most cases. For the most reduced run products (starting material doped with 6 wt% Si), we note some discrepancies, greater than the f_{O2} uncertainty (± 0.3 log f_{O2} units), between the results of the two calculations (using the Fe-FeO and the Si-SiO_2 equilibria). This may be justified by the fact that at these reduced conditions, the amount of FeO in the silicate melt was difficult to measure and could be below 0.01 wt% (Table 3.4.). Thus, the use of the Fe-FeO equilibrium in this case is not adequate and the results of the f_{O2} calculations using the Si-SiO_2 equilibrium are considered more reliable.

3.3. Phase equilibria: textural and chemical changes during melting with variable fO_2

Eighteen experiments were performed to constrain the evolution of the phase equilibria of Indarch with variable T and f_{O2} at 1 GPa (Table 2).

The metallic phase is always liquid and composes of two immiscible phases in agreement with previous studies (Corgne et al., 2008b; McCoy et al., 1999; Sanloup and Fei, 2004). One

is S-poor and C-rich and the other one is S-rich and C-poor (Fig.1c. and Fig.1(Corgne et al., 2008b)).

Concomitantly, the silicate portion undergoes significant changes. First, the solidus and liquidus temperatures of the silicate portion increase with decreasing f_{O2}, in the range of 50°C to 100°C between the most oxidized run products and the most reduced ones (Fig.2(a)). Second, the FeO content of the silicate melt is reduced to nearly zero at the lowest f_{O2}'s (Fig.2(b)).

3.3.1. Series 1: pure Indarch (~IW-1.5)

Silicates: silicate partial melting varies from ~7 % at 1200 °C to completely molten at 1600 °C (55% molten at 1550 °C) (Table 2). The silicate melt at low temperatures was too small (1 to 2 μm in size) for reliable quantitative analyses (Fig.1a). At the high temperatures of the liquidus, the melt quenched to either a glass or crystals with a quench structure (Fig.1d.). Both olivine and pyroxene are stable at super-solidus conditions and near the liquidus (e.g., Fig.1a. and 1d.). Thus, we assume that 1 GPa and 1550°C are very close to the olivine-pyroxene cotectic. The crystals of pyroxene are characterized by higher FeO concentrations (between 6 and 11.5 wt% (Table 3.1.)) than those in the original Indarch (ppm level (Table 1)), which reflects the oxidation of some Fe metal to FeO.

Metal and sulfide: At 1200°C and 1300°C, the opaque phases (S-poor and S-rich Fe-rich phases) occur as distinct, highly irregular grains of a few micrometers in size distributed throughout the volume of the charge (Fig.1a.). Micrometric to sub-micrometric metallic (Fe,Ni,S) liquid alloy spheres are disseminated within the silicate melt at all super-solidus conditions (Fig. 1d.). The original Si-rich Fe-Ni alloy present in natural Indarch is absent in all charges of this series of experiments.

The relative f_{O2}'s of these experiments are between 1.2 and 2.1 log units below the IW buffer (Table 2), more oxidizing than those that prevailed during Indarch formation, estimated to be around IW-6 (McCoy et al., 1999).

Summary: (i) the solidus temperature is below 1200°C; (ii) the liquidus temperature is between 1550°C and 1600°C; (iii) at 1550°C, the experimental conditions are close to the olivine-pyroxene cotectic.

3.3.2. Series 2: Indarch doped with 2 wt% Si (~IW-2.8)

We ran one experiment at 1600°C with the addition of 2 wt% Si to the starting material. In contrast to all other series, pyroxene is the only stable liquidus phase at this temperature (Table 2). Thus, the liquidus temperature is above 1600°C. The concentration of FeO in the crystals of pyroxene and in the silicate melt is around 2 wt%, which is lower than in Series 1, but still higher than the other series and the natural Indarch. The Fe-Ni alloy does not contain Si in major concentration. The relative f_{O2} is equal to IW-2.8.

3.3.3. Series 3: Indarch doped with 4 wt% Si (~IW-4.4)

Silicates: At 1300 °C, the silicate phase consists only of crystals of silica SiO_2 and pyroxene. Based on the phase diagram for SiO_2 (Wenk and Bulakh, 2003), any free silica present in these experiments at 1 GPa and between 1200 to 1700 ˚C, will be high quartz. Melt fraction varies from 17% at 1400 °C to totally molten at 1700 °C. No olivine is observed in this series. The silicate phases contain less than 1 wt% FeO.

Metal and sulfides: The Fe-Ni alloy contains up to 5 wt% Si. Grains of (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-bearing sulfides are present in close association with grains of silica SiO_2 and Fe-rich alloys

(Fig. 1b.). In addition, the rimming Fe-rich sulfide (FeS) often contains stringers of Fe-Ni rich metal and skeletal complex (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-bearing sulfides (Fig.1b.). These textures may have partially formed upon cooling of the experimental charges (McCoy et al., 1999). The composition of the sulfides contained in this series 3 is given in Table 5. The relative f_{O2} of the run products is between 4.2 and 4.6 log units below the IW buffer (Table 2).

Summary: (i) the solidus temperature is between 1300 °C and 1400 °C; (ii) the liquidus temperature is between 1600 °C and 1700 °C; (iii) free-SiO_2 (quartz) and pyroxene are stable silicate phases up to 1600 °C; (iv) (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-bearing sulfides characteristic of strongly reducing conditions are present.

3.3.4: Series 4: Indarch doped with 6 wt% Si (~IW-4.5)

Silicates: Silicate partial melting varies from ~16% at 1300 °C to totally molten at 1700 °C (Table 2). At all temperatures below 1700 °C, nearly FeO-free pyroxene and quartz are stable (Fig.1b). At 1700°C, the charge is totally molten and quenched to either a glass or crystals with a quench structure similar to the one observed in the series 1 and 3 (Fig. 1d.).

Metal and sulfide: The Fe-Ni alloy contains up to 9.5 wt% Si. Grains of (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-bearing sulfides are similarly observed (Fig.1b). Their compositions are reported in Table 5.

The addition of 6 wt% Si to the starting material allows the achievement of the most reduced run products of this study. The relative f_{O2} of the run products spans a range from IW-4.2 to IW-5.2, close to the relative f_{O2} prevailing during the formation of the chondrite Indarch.

Summary: (i) the solidus temperature is between 1300°C and 1400°C; (ii) the liquidus temperature is between 1650°C and 1700°C; (iii) free-SiO_2 (quartz) and pyroxene are stable silicate phases up to 1650°C; (iv) (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-bearing sulfides are present: (v) metallic

liquids produced in this study at conditions between IW-1.5 and IW-4.5, contained 0 to 9.5 wt% Si, as desired, bracketing the range of Si contents observed in natural enstatite meteorites (Keil, 1968; Leitch and Smith, 1982; McCoy et al., 1999).

4. DISCUSSION

4.1. Reduction and phase relations

Changes in both metal and silicate are evident with variable fO_2. The modal percentage of metal increases with decreasing f_{O2} (Table 2 and Fig.3). This is evidence of the reduction of FeO to Fe in the metal as the f_{O2} decreases. Moreover, our study on the natural material Indarch is characterized by the presence of two immiscible metallic liquids, one S-poor C-rich and one S-rich C-poor (Fig.1c). The immiscibility may be attributed to the presence of carbon as it is observed in both the Fe-S-Si-C (reduced) and the Fe-S-C (oxidized) systems (at the P and T conditions of our experiments) (e.g. Wang et al., 1991; Corgne et al., 2008; Nakajima et al., 2009). In addition, there is a known major immiscibility gap in the Fe-S-C ternary system at both low pressures and elevated pressure (Corgne et al., 2008b).

The presence of monosulfides has been observed in other reduced experimental studies (Malavergne et al., 2007; McCoy et al., 1999; Siebert et al., 2004). Malavergne et al. (2007) and Siebert et al. (2004) showed that it is indeed possible at very low f_{O2} (between IW-4 and IW-7) to form (Ca,Mg,Cr,Mn,Fe)-S through the reaction:

$$2FeS+2MgSiO_{3_{pyroxene}}+Si_{metal} \leftrightarrow 2MgS+3SiO_2+2Fe_{metal}$$

We notice that the mode of sulfides decreases with increasing temperature from 1300 °C to 1600 °C (Table 2). McCoy et al. (1999) also noticed a decrease in sulfide abundance with temperature, consistent with an increase in S abundance in the silicate melt.

Even though the presence of SiO_2 in the most reduced run products could be interpreted as due to the oxidation of Si metal added to the experimental starting material, our interpretation is that the SiO_2 forms in response to changes in composition of metal and silicate during reduction, and we cite several lines of evidence to support this. First, the formation of silica as the system becomes more reduced can be explained by the breakdown of $FeSiO_3$ contained in pyroxene (or Fe_2SiO_4 contained in olivine) to metal and silica:

$$FeSiO_3 \Leftrightarrow Fe + SiO_2 + 0.5\ O_2$$

The breakdown of FeO-bearing silicates (olivine or pyroxene) into Fe metal and SiO_2 is a known phenomenon, which has been studied previously in synthetic systems (Holmes et al. 1983), but this study is the first work on these equilibria in a natural composition at high pressures. Second, the silicate melts become more SiO_2 rich as reduction proceeds, and FeO is lost to the metal phase (Fig.2(b)). Such silica-rich liquids are observed in nature, also in very reduced systems such as the basaltic vitrophyre lithology in aubrites (Fogel, 2005). Third, in experiments in which SiO_2 is present, there is also Si dissolved in the metallic liquid as desired, making the oxidation argument counter intuitive; the Si was not in the metal originally, so the system has become more reduced with its addition. And fourth, the reduced enstatite chondrites also contain free SiO_2, so its presence in these reduced experiments is fully consistent with expected and observed equilibria.

4.2. Silicon and S liquid metal-liquid silicate partitioning and implications for early planetary processes

The nature of the light elements in the outer core is an open issue in understanding the processes of Earth's accretion and core-mantle differentiation. Two likely candidates for the light elements are Si (Allègre et al., 1995; Birch, 1952; Georg et al., 2007; Javoy, 1995; McDonough and Sun, 1995; Ringwood, 1979) and S (Murthy and Hall, 1970; Murthy and Hall, 1972). Redox conditions have important effects on the solubility of Si in metal (Gessmann et al., 2001; Kilburn and Wood, 1997; Li and Agee, 2001; Malavergne et al., 2004). These previous studies explored various starting compositions (natural and synthetic), relative f_{O2}'s from IW to IW-6, and a wide range of P and T conditions from 2 to 25 GPa and 1600 to 2350°C respectively. Liquid metal-liquid silicate partitioning studies of S have also been carried out on natural and synthetic materials, at relative f_{O2}'s from IW to IW-6, and P and T conditions varying from 2 to 25 GPa and 1750 to 2350°C respectively (Kilburn and Wood, 1997; Li and Agee, 2001). Here, we investigate the effect of the f_{O2} on Si and S solubilities in S-poor C-rich liquid metal at 1 GPa and HT for the natural enstatite chondrite Indarch.

At constant P, the Si content of the S-poor C-rich metallic phase increases with decreasing f_{O2} of the run products (Fig. 4). Our results are in agreement with the study at ambient pressure on Indarch (McCoy et al., 1999), and with the previous studies of the solubility of Si in the binary system Fe-Si at HP (Gessmann et al., 2001; Kilburn and Wood, 1997; Malavergne et al., 2004; McCoy et al., 1999). Our work confirms that at a pressure of 1 GPa, in a natural system where S and Si are both present as major elements, the presence of small amounts of S in Fe-Si liquids does not alter significantly the solubility of Si in metal.

The solubility of S in the silicate melt depends strongly on the f_{O2} of the samples (Fig.5a.). It increases significantly with decreasing f_{O2} until about 5 log units below the IW buffer and then seems to be constant up to about 7 log units below the IW buffer. These results, in combination with previous studies (Holzheid and Grove, 2002; Malavergne et al.,

2007; McCoy et al., 1999), suggest a saturation limit at f_{O2} conditions more reduced than IW-5, for systems that contain 15-20 wt% FeS. We notice that the S solubility in the silicate melt increases with increasing temperature, between 1200 and 1500 °C, in the low pressure experiments of Fogel et al. (1996) and McCoy et al. (1999) (Fig.5b.). This behavior is due, in those experiments, to the destabilization of sulfides at high temperatures, and the increasing solubility of S with temperature such that even sulfide under-saturated melts at high temperature will contain higher S contents than sulfide saturation values at lower temperatures. At temperatures higher than 1500°C, however, the S content of the silicate melt is decreasing, which is due to the changing composition of the metallic liquid (S is decreasing in the alloy) at higher and higher temperatures (Fig. 5b). Thus, these results suggest that although S can complex effectively with Ca and Mg in silicate melts in reduced systems (Fig. 5c), the S content is limited by the metallic liquid S content at temperatures higher than 1500 °C.

Our experiments performed at 1 GPa simulate the evolution of the phase relations at the scale of a planetesimal. As the f_{O2} is reduced, Si becomes increasingly more siderophile (Fig.6(a)) while S becomes increasingly more lithophile and enters the coexisting ultramafic liquid (Fig.6(b)). Such a small differentiated planetary body (with a radius of around hundreds of km) made from chondritic materials under reduced conditions (around IW-3) could contain: (i) several wt% of S in its silicate part, (ii) two immiscible metallic liquids, which could eventually be located in its center and form the core: an Fe-Si-rich metal, which could reach up to 9 wt% of Si, surrounded by an Fe-rich sulfide.

Furthermore, for the Earth, which is large compared to small planetary bodies, the S budget of its upper mantle could not be explained by a low pressure (0 to 5 GPa) single-stage metal-silicate equilibrium under very reducing conditions (Kilburn and Wood, 1997). Two possible models could be proposed as alternatives to this single-stage core formation event: (i) the segregation of the core initiated at low pressure in multiple stages with the accreting

material of the planet becoming progressively more oxidized with time (Corgne et al., 2008a; O'Neill, 1991; Wade and Wood, 2005; Wood et al., 2008); (ii) the core segregated in a single stage at the base of a magma ocean at HP (Righter and Drake, 1997). The partitioning behavior of S between liquid metal and liquid silicate has been studied at pressures up to 25 GPa and relative f_{O2}'s between IW+0.4 and IW-0.9 (Li and Agee, 2001). However, some data on the solubility of S in silicate melt at pressures greater than 5 GPa and more reducing conditions are still missing and would be required in order to test all these models of core formation.

4.3 Effect of Si and C on partitioning of minor and trace elements

The light element in Earth's core is unlikely to be a single element, and more likely to be a combination of several elements in lower concentrations (e.g., Si, S, C, O, P or H) (e.g., Righter, 2003; Walter et al., 2000). Although Si has been recognized as a possible light element in the core (Allègre et al., 1995; Birch, 1952; Georg et al., 2007; Javoy, 1995; McDonough and Sun, 1995; Ringwood, 1979), there have been very few experiments carried out with Si, or with Si as a component in the metallic alloy with other elements. Furthermore, the partitioning behavior of the siderophile elements between metal and silicate depends strongly on intensive parameters such as P, T, f_{O2} and composition. Hence, in order to reconstruct chemically the history of core formation, one must accurately understand how siderophile elements will partition between metal and silicate over a wide range of conditions.

Our experiments demonstrate the potential importance of including and quantifying the effect of Si on trace element partitioning between metal and silicate melt. In particular, the presence of two metallic liquid alloys – one S-rich and one C-rich – has been noted and studied previously (Corgne et al., 2008b; Jana and Walker, 1997), and they are both present

in the experiments of our study. However, the difference in our study is that the C-rich metallic liquids also contain a significant amount of Si – up to 9.5 wt% (Table 4.4). Our experiments provide an opportunity to isolate the effect of Si on the partitioning of Ni and Mo between S-rich and C-rich liquids in the Fe-Ni-S-C-Si system. The distribution coefficient $D^{S\text{-rich/C-rich}}$(Ni) is strongly affected by the Si content of the C-rich and S-poor liquid alloy. Ni prefers the C- and Si-rich melt as can be seen by the 6-fold decrease in (Fig. 7a.). On the other hand, Mo is enriched in the S-rich alloy and is "silicophobic", being concentrated by a factor of ~4 in the S-rich phase (Fig.7b.). These are large changes in the Fe-S-Si-C system compared to the Si-free one. The effect of Si clearly needs to be quantified for Ni, Mo, and other elements, especially since such effects are not well quantified in models that argue for significant amount of Si in the metallic liquid during core formation (e.g., Wade and Wood, 2005).

4.4. Partitioning of the elements Cr and Mn between metal, sulfide, and silicate phases

4.4.1 Metal/silicate partitioning

Chromium and manganese are two transition elements, which are slightly depleted in the Earth's mantle relative to CI chondrites (Ringwood, 1966). They are nominally lithophile but may develop slightly siderophile tendencies at some conditions relevant to core formation. In particular, they have been shown to become more siderophile at elevated temperature and pressure (Drake et al., 1989; Ringwood et al., 1990). Here, we evaluate the effect of the f_{O2} on the partitioning behavior of Cr between metallic melt and silicate melt at 1 GPa. Chromium exhibits substantial changes in chemical behavior as the f_{O2} decreases (Fig. 8). At

around ΔIW= -1.5, Cr is lithophile, while at ΔIW< -5.9, it becomes quite strongly siderophile (Fig.8). Our data are consistent with those obtained in previous studies that explore a range of P and T from 0 GPa to 3 GPa and from 1300°C to 1800°C respectively (Chabot and Agee, 2003; Kilburn and Wood, 1997; McCoy et al., 1999). Hence, the metallic phase becomes a significant host for Cr at f_{O2} below IW-4 under all pressure conditions (Fig.8).

The slope of a partition coefficient with changing oxygen fugacity is equal to the valence of the cation M in the silicate melt, i.e., (n)/4, according to the general equilibrium: $M + n/4\ O_2 = M^{n+}O_{n/2}$ (e.g., Capobianco et al., 1993). Because the slope of our partitioning results for D(Cr) vs. fO_2 is nearly 0.5, this is consistent with dissolution as dominantly Cr^{2+} over the range of f_{O2}'s explored (Fig. 8). The silicate melt compositions of our experiments change with reduction, and one can naturally wonder if the changes in D(Cr) could be due in part to changing melt composition as well as changing oxygen fugacity. Several previous studies have found no compositional dependence to Cr partitioning (Chabot and Agee, 2003; Corgne et al., 2008a; Wood et al., 2008) or solubility (O'Neill and Berry, 2006), and a fifth study has also found that Cr is present as 2+ at reduced conditions based on Cr X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectra in silicate glasses (Berry and O'Neill, 2004). Similarly, variations in D(Cr) could be due to activity variation of Cr in the metallic liquid. However, the variation of γ_{Cr} (in metal) is relatively small in the range of metal compositions studied here (e.g., Corgne et al., 2008a; 0.56 to 0.70). And, parameterizations of Righter (2008), which account for S and C contents of metallic liquids, also result in no silicate melt compositional dependence, and a valence 2+ for Cr. In summary, our resulting slope of D(Cr) versus log fO_2 thus confirms the presence of Cr^{2+} in our experiments on natural chondritic systems, across a wider fO_2 range, and for conditions relevant to core formation in terrestrial planets.

Our most reduced runs suggest that the depletions of the Earth's mantle in Cr relative to chondrites could be explained by an equilibrium core separation at low pressure (0-5 GPa) under strongly reducing conditions (< IW-4) and with a Si content in the metal on the order of 4 to 9 wt% (Table 4.3 and 4.4). These conditions are consistent with previous cosmochemical estimates (Allègre et al., 2001; Javoy, 1995; McDonough and Sun, 1995) and some recent Si isotopic measurements (Georg et al., 2007), although there is not yet consensus on the latter (e.g., (Fitoussi et al., 2007)). Kilburn and Wood (1997) and Wood et al. (2008) showed that at 2.5 GPa and 1750°C the apparent Mn and Cr contents of the core could be explained by equilibrium core segregation under f_{O2} conditions below IW-6 with a Si content in the metal on the order of 8 wt%. This value of Si in the core is also consistent with the Si content of the metallic phase of our most reduced runs (Table 4.4). Alternatively, if the Earth's core contains little to no Si, Cr and Mn could reside in deep mantle phases, such as magnesiowüstite, Mg-perovskite, spinel-structured silicates, or majoritic garnet. Righter et al. (2006b) proposes the sequestration at moderate f_{O2} of the transition elements Cr, Mn and V in the deep mantle instead of the metallic core. Vanadium is for example compatible in Mg-perovskite and magnesiowüstite, prominent phases of the lower mantle (McFarlane et al., 1994; Ohtani and Yurimoto, 1996).

4.4.2 Sulfide (FeS)/silicate melt partitioning

Sulfides, and particularly troilite, are important phases of meteorites participating in the formation of planets. They are also present in our most reduced runs in close association with the S-poor metallic phase. It has been suggested that troilite has two main mechanisms of formation in the nebula: (i) FeS condensed below 380°C by reaction of nebular gas with Fe-Ni alloys, (ii) FeS crystallizes from Fe-Ni-S melts in chondrules, or during secondary

processing in asteroids (Scott and Krot, 2003). Furthermore, S is easily mobilized during high temperature reactions. Then, it is important to have criteria that distinguish nebular condensates from igneous sulfides in chondritic components for example. Finally, as troilite is a major phase in many chondrites, it may play a significant role during the formation of a small chondritic planetary body. Partition coefficients of Cr and Mn could give new clues about differentiation processes occuring inside such planetesimals. Hence, we also need to understand how the transition elements Cr and Mn behave in the presence of troilite, metal and silicate melt at the scale of a protoplanet.

The distribution coefficients of Cr and Mn between the S-rich liquid phase (FeS) and the silicate melt (sm) have been determined for the first time at high pressure and high temperature. They are given in Table 6. The evolution of the partitioning behavior of Cr and Mn between FeS and the silicate melt with the f_{O2} of the experiments is illustrated on Fig.9 (a) and (b). We also plotted the data for Cr and Mn that were either minima or maxima (see Table 6). Both Cr and Mn distribution coefficients increase strongly with decreasing f_{O2}. This strong dependence reveals that Cr and Mn become strongly chalcophile under very reducing conditions ($\Delta IW < -4$). Moreover, we see that Cr is more chalcophile than Mn. Then, during the formation of a small planetary body from chondritic materials, which would contain silicate, metal and sulfides, Cr would partition in troilite rather than metal or silicate as soon as the conditions are reduced. Finally, temperature has a strong influence on $D^{FeS/sm}Mn$ (Fig.10). Even if more data are needed to provide a better dependency of $D^{FeS/sm}Cr$ with temperature, this coefficient depends slightly on temperature compared to $D^{FeS/sm}Mn$. These dependencies may partly explain the slight scattering in the distribution coefficients around IW-4 for Mn (data from the series 3) and around IW-1.5 for Cr (data from the series 1) (Fig. 9(a) and (b)).

5. CONCLUSION

Variable oxygen fugacity affected three major aspects of the phase equilibria of the meteorite Indarch at 1 GPa: (i) olivine is a stable phase at the most oxidized conditions; (ii) SiO_2 (quartz) and pyroxene are stable under the most reducing conditions at all sub-liquidus T conditions; (iii) in the most reduced run products, characterized by a relative f_{O2} between IW-4 and IW-5, grains of (Fe,Mg,Mn,Cr,Ca)-bearing sulfides are observed, in close association with grains of SiO_2 and FeNiSi alloys.

Our results have several implications for the differentiaton history of reduced planetesimals and planets. First, we show that the value of f_{O2} during core formation significantly influences the partition coefficients applicable to processes on a chondritic body. Indeed, with decreasing f_{O2}, Si becomes strongly siderophile whereas S becomes increasingly lithophile. Our new results therefore suggest that observed depletions of S in silicate mantles cannot be explained by metal/silicate equilibrium at low pressure (0 to 5 GPa) under strongly reducing conditions. This would also have some consequence on the identification of the light elements in the core. Second, the presence of Si in a metallic liquid will have a significant effect on the partitioning of minor and trace elements between metallic liquids and silicate melts, such as we have shown for Ni and Mo. We emphasize the need for a quantification of the effect of Si and C in the Fe-Ni-Si-S-C system on the partitioning of minor and trace elements to better constrain the processes of planetary differentiation and core formation. And third, the partitioning behavior of Cr and Mn between liquid metal and liquid silicate is consistent with a low pressure single-stage reduced core formation event. From 0 to 3 GPa, both elements change from lithophile to quite strongly siderophile and chalcophile behavior as the f_{O2} is reduced from about 1.5 to 5.0 log units below the IW buffer. However, reconciling these

conditions with the partitioning of other siderophile elements (moderately and highly siderophile) remains a future challenge.

Acknowledgements. We thank Meenakshi Wadhwa from Arizona State University (SESE) and previously the Field Museum of Natural History, Chicago, for providing us with the aliquot and the thin section of Indarch, Craig Schwandt and Loan Le from the NASA Johnson Space Center for their great assistance on the electron microprobe. The careful comments of F. J. Ryerson, A. Corgne, and two anonymous reviewers are greatly appreciated. This study was supported by LPI contribution #1417 to SB and VM and NASA RTOP to KR.

REFERENCES

Agee C. B., Li J., Shannon M. C., and Circone S. (1995) Pressure-temperature phase diagram for the Allende meteorite. *Journal of Geophysical Research* **100**(B9), 17725-17740.

Allègre C., Manhes G., and Lewin E. (2001) Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters* **185**(1-2), 49.

Allègre C. J., Poirier J.-P., Humler E., and Hofmann A. W. (1995) The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **134**, 515-526.

Amelin Y., Krot A. N., Hutcheon I. D., and Ulyanov A. A. (2002) Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminium-rich inclusions. *Science* **297**, 1678-1683.

Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**, 197-214.

Asahara Y., Kubo T., and Kondo T. (2004) Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**, 421-432.

Berry A. J. and O'Neill H. S. C. (2004) A XANES determination of the oxidation state of chromium in silicate glasses. *American Mineralogist* **89**, 790-798.

Birch F. (1952) Elasticity and constitution of the Earth's interior. *Journal of Geophysical Research* **57**, 227-286.

Bizzarro M., Ulfbeck D., Trinquier A., Thrane K., Connelly J. N., and Meyer B. S. (2007) Evidence for a late supernova injection of ^{60}Fe into the protoplanetary disk. *Science* **316**, 1178-1181.

Brearley A. J. and Jones R. H. (1998) Chondritic meteorites. In *Planetary Materials*, Vol. 36 (ed. J. J. Papike).

Canup R. M. and Agnor C. B. (2000) Accretion of the terrestrial planets and the Earth-Moon system. In *Origin of the Earth and Moon* (ed. R. M. Canup and K. Righter), pp. 113-131. University of Arizona Press.

Capobianco, C.J., Jones, J.H., and Drake, M.J. (1993) Metal-silicate thermochemistry at high temperature: magma oceans and the "excess siderophile element" problem of the Earth's upper mantle. *Journal of Geophysical Research* **98**, 5433-5443.

Carlson R. W., Boyet M., and Horan M. (2007) Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early Earth differentiation. *Science* **316**, 1175-1178.

Chabot N. L. and Agee C. B. (2003) Core formation in the Earth and Moon: new experimental constraints from V, Cr, and Mn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(11), 2077.

Chambers B. (2001) Making more terrestrial planets. *Icarus* **152**, 205-224.

Clayton R. N. (1993) Oxygen isotopes in meteorites. *Annual Review Earth & Planetary Science* **21**, 115-149.

Corgne A., Keshav S., Wood B. J., McDonough W. F., and Fei Y. (2008a) Metal-silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(2), 574-589.

Corgne A., Wood B. J., and Fei Y. (2008b) C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(9), 2409-2416.

Drake M. J., Newsom H. E., and Capobianco C. J. (1989) V, Cr, and Mn in the Earth, Moon, EPB, and SPB and the origin of the Moon: Experimental studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**(8), 2101.

Drake M. J. and Righter K. (2002) Determining the composition of the Earth. *Nature* **416**, 39-44.

Filiberto J., Treiman A., and Le L. (2008) Crystallization experiments on a Gusev Adirondack Basalt Composition. *Meteoritics and Planetary Science* **43**(7), 1137-1146.

Fitoussi C., Bourdon B., Kleine T., and Reynolds B. C. (2007) Si isotopic composition of the Earth's mantle and meteorites. *Eos Trans.AGU* **88**(52)*, Fall Meet. Suppl.*, Abstract U11A-0022.

Fogel R. A. (2005) Aubrite basalt vitrophyres: The missing basaltic component and high-sulfur siicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(6), 1633-1648.

Fogel R. A., Weisberg M. K., and Prinz M. (1996) The solubility of CaS in aubrite silicate melts. *27th Lunar and Planetary Science Conference*, Abstract # 371.

Georg R. B., Halliday A. N., Schauble E. A., and Reynolds B. C. (2007) Silicon in the Earth's core. *Nature* **447**, 1102-1106.

Gessmann C. K., Rubie D. C., and McCammon C. A. (1999) Oxygen fugacity dependence of Ni, Co, Mn, Cr, V, and Si partitioning between liquid metal and magnesiowustite at 9-18 GPa and 2200°C. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63**(11-12), 1853.

Gessmann C. K., Wood B. J., Rubie D. C., and Kilburn M. R. (2001) Solubility of silicon in liquid metal at high pressure: implications for the composition of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters* **184**(3-4), 367-376.

Greenwood R. C., Franchi I. A., Jambon A., and Buchanan P. C. (2005) Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early Solar System. *Nature* **435**, 916-918.

Gustafson P. (1985) A thermodynamic evaluation of the Fe-C system. *Scandinavian Journal of Metallurgy* **14**, 259-267.

Herzberg C. and Zhang J. Z. (1996) Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1: Compositions of magmas in the upper mantle and transition zone. *Journal Of Geophysical Research-Solid Earth* **101**(B4), 8271-8295.

Holzheid A. and Grove T. L. (2002) Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets. *American Mineralogist* **87**, 227-237.

Hultgren R., Desai P. D., Hawkins D. T., Gleiser M., and Kelley K. K. (1973) *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

Ito E., Kubo A., Katsura T., and Walter M. J. (2004) Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**, 397-406.

Ito E. and Takahashi E. (1987) Melting Of Peridotite At Uppermost Lower-Mantle Conditions. *Nature* **328**(6130), 514-517.

Jana D. and Walker D. (1997) The influence of sulfur on partitioning of sidephile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**(24), 5255-5277.

Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics and Planetary Science* **25**, 323-337.

Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters* **22**(no. 16), 2219-2222.

Kallemeyn G. W. and Wasson J. T. (1986) Compositions of enstatite (EH3, EH4,5 and EL6) chondrites: Implications regarding their formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **50**, 2153-2164.

Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research* **73**(22), 6945-6976.

Khodja H., Berthoumieux E., Daudin L., and Gallien J.-P. (2001) The Pierre Süe Laboratory nuclear microprobe as a multi-disciplinary analysis tool. *Nuclear Instruments and Me-*

thods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms **181**(1-4), 83-86.

Kilburn M. R. and Wood B. J. (1997) Metal-silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. *Earth and Planetary Science Letters* **152**(1-4), 139.

Krot A. N., Keil K., Goodrich C. A., Scott E. R. D., and Weisberg M. K. (2003) Classification of meteorites. In *Treatise on Geochemistry Volume 1*, Vol. 1 (ed. A. M. Davis), pp. 83-128.

Leitch C. A. and Smith J. V. (1982) Petrography, mineral chemistry and origin of Type I enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(11), 2083.

Li J. and Agee C. B. (2001) Element partitioning constraints on the light element composition of the Earth's core. *Geophysical Research Letters* **28**(1), 81-84.

Malavergne V., Berthet S., and Righter K. (2007) Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature: constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet. *38th Lunar and Planetary Science Conference, Abstract # 1737*.

Malavergne V., Gallien J. P., Berthet S., and Bureau H. (2008) Carbon solubility in metallic phases at high pressure and high temperature: preliminary results with application to planetary cores. *39th Lunar and Planetary Science Conference, Abstract # 1340*.

Malavergne V., Siebert J., Guyot F., Gautron L., Combes R., Hammouda T., Borensztajn S., Frost D., and Martinez I. (2004) Si in the core? New high-pressure and high-temperature experimental data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **68**(20), 4201-4211.

McCoy T. J., Dickinson T. L., and Lofgren G. E. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics and Planetary Science* **34**, 735-746.

McDonough W. F. and Sun S. s. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**(3-4), 223.

McFarlane E. A., Drake M. J., and Rubie D. C. (1994) Element partitioning between Mg-perovskite, magnesiowustite, and silicate melt at conditions of the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**(23), 5161-5172.

Moore C. B. and Lewis C. F. (1966) The distribution of total carbon content in enstatite chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* **1**, 376-378.

Murthy V. R. and Hall H. T. (1970) The chemical composition of the Earth's core: Possibility of sulfur in the core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **2**, 276-282.

Murthy V. R. and Hall H. T. (1972) The origin and chemical composition of the Earth's core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **6**, 123-130.

Musselwhite D. S., Dalton H. A., Kiefer W. H., and Treiman A. H. (2006) Experimental petrology of the basaltic shergottite Yamato -980459: Implications for the thermal structure of the Martian mantle. *Meteoritics and Planetary Science* **41**(9), 1271-1290.

Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T., Funakoshi K. (2009) "Carbon in the core" revisited. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **174**, 202-211.

O'Neill H. S. C. (1991) The origin of the moon and the early history of the earth--A chemical model. Part 2: The earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55**(4), 1159.

O'Neill, H.St.C. and Berry, A. (2006) Activity coefficients at low dilution of CrO, NiO and CoO in melts in the system $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$ at 1400 degrees C: Using the thermodynamic behaviour of transition metal oxides in silicate melts to probe their structure, *Chemical Geology* **231**(1-2), 77 - 89.

Ohtani E. and Yurimoto H. (1996) Element partitining between metallic liquid, magnesiowüstite, and silicate liquid at 20 GPa and 2500°C: a secondary ion mass spectrometric study. *Geophysical Research Letters* **23**(15), 1993-1996.

Ohtani E., Yurimoto H., Segawa T., and Kato T. (1995) Element partitioning between MgSiO3 peroskite, magma, and molten iron: constraints for the earliest processes of the Earth-Moon system. In *The Earth's Central Part: its structure and dynamics* (ed. T. Yukutake), pp. 287-300.

Palme H. and Jones A. (2003) Solar system abundances of the elements. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. 1 (ed. A. M. Davis), pp. 41-61. Elsevier Science.

Palme H. and O'Neill H. S. C. (2003) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. 2 (ed. R. W. Carlson), pp. 1-38. Elsevier Science.

Pouchou J.-L. and Pichoir F. (1991) Quantitative analysis of homogeneous or stratified microvolumes applying the model "PAP". In *Electron Probe Quantitation* (ed. K. F. J. Heinrich and D. E. Newbury), pp. 31-75.

Righter K. (2003) Metal-silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth. *Annual Review of Earth and Planetary Science* **31**, 135-174.

Righter, K. (2008) How deep and hot was Earth's magma ocean? Combined experimental datasets for the metal-silicate partitioning of 11 siderophile elements – Ni, Co, Mo, W, P, Mn, V, Cr, Ga, Cu and Pd. *Eos Trans.AGU* **89**(53)*, Fall Meet. Suppl.*, Abstract MR42B-06.

Righter K. and Drake M. J. (1997) Metal-silicate equilibrium in a homogeneously acreting earth: new results for Re. *Earth and Planetary Science Letters* **146**, 541-553.

Righter K., Drake M. J., and Scott E. (2006a) Compositional relationships between meteorites and terrestrial planets. In *Meteorites and the Early Solar System II*, Vol. 2 (ed. D. S. Lauretta and H. Y. M. Jr.), pp. 803-828. The University of Arizona Press.

Righter K., Sutton S. R., Newville M., Le L., Schwandt C. S., Uchida H., Lavina B., and Downs R. T. (2006b) An experimental study of the oxidation state of vanadium in spinel and basaltic melt with implications for the origin of planetary basalt. *American Mineralogist* **91**, 1643-1656.

Ringwood A. E. (1966) The chemical composition and origin of the Earth. In *Advances in Earth Science* (ed. P. Hurley), pp. 357-398. MIT Press, Boston.

Ringwood A. E. (1979) *Origin of the Earth and Moon*. Springer.

Ringwood A. E., Kato T., Hibberson W., and Ware N. (1990) High-pressure geochemistry of Cr, V and Mn and implications for the origin of the Moon. *Nature* **347**(Letters to Nature), 174-176.

Robie R. A., Hemingway B. S., and Fisher J. R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. *Geological Survey Bulletin* **1452**.

Rouchon V., Pinti D.L., Gallien J.P., Orberger B., Daudin L., and Westall F. (2005) NRA analyses of N and C in hydromuscovite aggregates from a 3.5 GPa chert from Kittys Gap, Pilbara, Australia. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **231**(1-4), 536-540.

Rubie D. C. (1999) Characterising the sample environment in multianvil high-pressure experiments. *Phase Transitions* **68**, 431-451.

Sack R. O. and Ghiorso M. (1989) Importance of considerations of mixing properties in establishing an internally consistent thermodynamic database: thermochemistry of minerals in the system Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4-SiO_2. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **102**, 41-68.

Sanloup C. and Fei Y. (2004) Closure of the Fe-S-Si liquid miscibility gap at high pressure and its implications for planetary core formation. *35th Lunar and Planetary Science Conference, Abstract # 1298*.

Scott E. R. D. and Krot A. N. (2003) Chondrites and their components. In *Meteorites, Comets and Planets, Treatise on Geochemistry*, Vol. 1 (ed. A. M. Davis), pp. 143-200. Elsevier.

Sears D. W., Kallemeyn G. W., and Wasson J. T. (1982) The compositional classification of chondrites: II The enstatite chondrite groups. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **46**(4), 597-608.

Siebert J., Guyot F., and Malavergne V. (2005) Diamond formation in metal-carbonate interactions. *Earth and Planetary Science Letters* **229**(3-4), 205.

Siebert J., Malavergne V., Guyot F., Combes R., and Martinez I. (2004) The behaviour of sulphur in metal-silicate core segregation experiments under reducing conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**, 433-443.

Smyth J. R. and Bish D. L. (1988) *Crystal structures and cation sites of the rock-forming minerals*. Allen and Unwin, Boston.

Takahashi E. (1986) Melting of a dry peridotite KLB-1 up to 14 GPa: Implications on the origin of peridotitic upper mantle. *Journal of Geophysical Research* **91**(B9), 9367-9382.

Trinquier A., Birck J.-L., and Allegre C. (2007) Widespread ^{54}Cr heterogeneity in the inner solar system. *The Astrophysical Journal* **655**(1), 1179-1185.

Tronnes R. G. and Frost D. J. (2002) Peridotite melting and mineral-melt partitioning of major and minor elements at 22-24.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters* **197**, 117-131.

Ulmer G. C. and Barnes H. L. (1987) *Hydrothermal experimental techniques*. Wiley Interscience.

Urey H. C. and Craig H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**, 36-82.

Varela M.E., Métrich N. (2000) Carbon in olivines of chondritic meteorites. *Geochimica et cosmochimica Acta* **64**(19), 3433-3438.

Vogel I. A., Pack A., Spettel B., and Palme H. (2006) Constraints on iron meteorite formation from lithophile element abundances. *37th Lunar and Planetary Science Conference, Abstract #2150*.

Wade J. and Wood B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 78-95.

Walter M. J., Newsom H. E., Ertel W., and Holzheid A. (2000) Siderophile elements in the Earth and Moon: metal/silicate partitioning and implications for core formation. In *Origin of the Earth and Moon* (ed. R. M. Canup and K. Righter), pp. 265-290.

Wang C., Hirama J., Nagasaka T., and Ban-Ya S. (1991) Phase equilibria of liquid Fe-S-C ternary system. *ISIJ International* **31**(11), 1292-1299.

Wänke H. and Dreibus G. (1988) Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. London* **A 325**, 545-557.

Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. (1988) Compositions of chondrites. *Phil. Trans. R. Soc. London* **A 325**, 535-544.

Wenk H.-R. and Bulakh A. (2003) *Minerals - Their Constitution and Origin*. Cambridge University Press, 455 pp.

Wetherill G. W. (1994) Provenance of the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 4513-4520.

Wiik H. B. (1956) The chemical composition of some stony meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **9**, 279-289.

Williams D. W. and Kennedy G. C. (1969) Melting curve of diopside to 50 kilobars. *Journal of Geophysical Research* **74**(17), 4359-4366.

Wood B. J., Wade J., and Kilburn M. R. (2008) Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(5), 1415-1426.

Zhang J. Z. and Herzberg C. (1994) Melting Experiments On Anhydrous Peridotite KLB-1 From 5.0 To 22.5 GPa. *Journal Of Geophysical Research-Solid Earth* **99**(B9), 17729-17742.

Table 1: Composition of the Indarch meteorite in weight percent

Bulk analysis[a]		Oxides		
			Wiik[c]	This study[d]
SiO_2	35.26	SiO_2	61.26	65.25
TiO_2	0.06	TiO_2	0.10	0.05
Al_2O_3	1.45	Al_2O_3	2.52	2.12
Cr_2O_3	0.47	Cr_2O_3	0.82	0.09
FeO*	0.00	FeO*	0.00	0.42
MnO	0.25	MnO	0.43	0.25
MgO	17.48	MgO	30.37	26.92
CaO	0.95	CaO	1.65	1.43
Na_2O	1.01	Na_2O	1.75	1.02
K_2O	0.11	K_2O	0.19	0.11
P_2O_5	0.52	P_2O_5	0.90	n.d.
H_2O	1.17	S	n.d.	3.64
Fe(m)	24.13	Total	100.00	101.30
Ni	1.83			
Co	0.08			
FeS	14.20			
C	0.41[b]			
Other				
Total	98.97			
Fe total	33.15			

a) (Wiik, 1956), Fe(m)=Fe metal
* A value of 0 is obtained however it may actually be of the order of the ppm. Indeed, the FeO content was not determined directly, it was instead calculated by subtraction of the metallic iron and the troilite (FeS) iron.
b) (Moore and Lewis, 1966)
c) Normalized to 100%
d) Average electron microprobe analysis of the silicate liquid present in the superliquidus experiment #179 obtained at reduced conditions, close to the ones prevailing during the formation of Indarch (ΔIW= -4.3, see also Tables 2 and 3.4)

Table 2: Experimental conditions and results. All experiments were performed at 1 GPa.

Run #	Si added (wt%)	T (°C)	Duration	ΔIW a	ΔIW b	ΔIW c	Phase assembly	% metal	% sulfide	% silicate	silicate melt (%)
220	0	1200	42h15m	-1.7	-	-1.6	px, ol, sm, mm	4.5	2.4	93.0	7
173	0	1300	8h25m	-1.4	-	-1.3	px, ol, sm, mm	3.4	2.4	94.2	10
206	0	1500	4 h	-1.2	-	-0.7	px, ol, sm, mm	3.0	3.3	93.6	40
192	0	1550	1h 30m	-1.3	-	-1.1	px, ol, sm, mm	4.2	3.3	92.4	55
175	0	1600	1h 20m	-1.6	-	-	sm, mm	1.8	3.7	94.5	100
153	0	1700	1h 10 m	-2.1	-	-	sm, mm	2.7	2.3	95.0	100
222	2	1600	1h30m	-2.8	-	-	px, sm, mm	5.0	3.0	92.0	34
211	4	1300	17h20m	-	-4.6		px, SiO_2, mm	6.2	6.5	87.3	0
316	4	1400	24h25m	-4.3	-4.9		px, SiO_2, sm, mm, ms	5.9	2.6	91.5	17
239	4	1500	3h30m	-4.2	-4.4		px, SiO_2, sm, mm, ms	6.1	2.9	91.0	29
314	4	1600	1h30m	-4.4	-3.9		px, SiO_2, sm, mm, ms	5.1	5.5	89.4	35
212	4	1700	1h	-4.4			sm, mm	4.8	4.4	90.7	100
207	6	1300	16h35m		-5.2		px, SiO_2, mm	8.8	4.1	87.1	0
315	6	1400	24h	-4.3	-5.1		px, SiO_2, sm, mm, ms	9.2	4.8	85.9	16
171	6	1500	2 h	-4.2	-4.7		px, SiO_2, sm, mm, ms	8.6	5.6	85.7	25
313	6	1600	1h30m	-4.2	-4.2		px, SiO_2, sm, mm, ms	7.4	3.2	89.4	34
240	6	1650	1h 05m	-4.6	-3.9		px, SiO_2, sm, mm, ms	12.0	3.0	85.0	40
179	6	1700	1 h	-4.8			sm, mm	11.6	3.5	84.9	100

sm, silicate melt; mm, metallic melt; px, pyroxene; ol, olivine; ms, monosulfides
ΔIW a = Fe-FeO equilibria; ΔIW b = Si-SiO_2 equilibria; ΔIW c = Fe-opx-oliv equilibria
The modal abundance of silicate melt is given as a percentage of the silicate portion.

Table 3. Chemical compositions of silicate liquid and coexisting minerals in weight percent

3.1. Series 1: No silicon added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	CaO	Cr_2O_3	MnO	FeO	Total
*220	1200	px	0.17	29.02	0.73	54.75	<0.02	0.90	0.65	0.39	10.96	97.57
		ol	0.15	38.11	0.43	38.49	<0.02	0.32	0.48	0.46	18.98	97.42
*173	1300	px	0.13	28.33	0.46	54.82	<0.02	0.83	0.84	0.44	11.53	97.38
		ol	<0.03	39.27	0.05	38.57	<0.02	0.18	0.46	0.43	18.94	97.90
206	1500	sm	0.82 (0.43)	13.84 (3.74)	5.49 (1.32)	53.21 (1.24)	0.22 (0.09)	4.47 (0.73)	0.78 (0.34)	0.55 (0.07)	15.97 (1.22)	95.35
		px	0.09 (0.06)	33.09 (0.70)	0.24 (0.09)	57.34 (0.45)	<0.01	0.42 (0.19)	0.55 (0.10)	0.33 (0.05)	8.33 (0.82)	100.39
		ol	0.07 (0.02)	41.99 (0.37)	<0.02	39.27 (0.19)	<0.01	0.13 (0.04)	0.53 (0.06)	0.44 (0.02)	17.20 (0.33)	99.63
192	1550	sm	0.71 (0.73)	21.31 (9.59)	3.64 (3.22)	53.81 (3.07)	0.14 (0.17)	2.67 (1.62)	0.70 (0.24)	0.52 (0.07)	14.45 (3.50)	97.95
		px	<0.02	35.31 (0.86)	0.16 (0.05)	58.69 (0.40)	<0.01	0.23 (0.05)	0.41 (0.04)	0.26 (0.02)	6.34 (0.75)	101.40
		ol	<0.02	48.44 (0.72)	<0.02	40.95 (0.48)	<0.01	<0.03	0.40 (0.03)	0.30 (0.03)	10.61 (0.47)	100.70
175	1600	sm	0.43 (0.36)	27.85 (1.14)	1.98 (0.10)	53.89 (0.92)	0.24 (0.11)	1.63 (0.31)	0.60 (0.04)	0.41 (0.02)	11.45 (0.65)	98.48
153	1700	sm	0.89 (0.17)	28.82 (0.66)	2.25 (0.10)	55.69 (1.56)	0.27 (0.18)	1.70 (0.08)	0.56 (0.04)	0.43 (0.02)	10.17 (0.87)	100.78

sm, silicate melt; px, pyroxene; ol, olivine
Values in parentheses are two standard errors of the mean in wt%.
* the silicate liquid phase was too small for the acquisition of microprobe analyses. Consequently, the data are absent. Also, the crystals of pyroxene and olivine were small and we were able to measure only one point. Hence, we cannot give any standard deviation.

3.2. Series 2: 2 wt% added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	CaO	Cr_2O_3	MnO	FeO	Total
222	1600	sm	0.23 (0.07)	16.5 (6.8)	5.2 (1.6)	69.6 (2.9)	0.14 (0.07)	3.03 (1.26)	0.32 (0.04)	0.47 (0.04)	2.55 (0.24)	98.04
		px	0.05 (0.04)	37.45 (3.13)	0.2 (0.5)	60.33 (0.75)	0.05 (0.31)	0.38 (0.46)	0.23 (0.07)	0.33 (0.07)	2.05 (1.90)	101.07

3.3. Series 3: 4 wt% added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	CaO	Cr_2O_3	MnO	FeO	Total
211	1300	px	0.10 (0.28)	34.50 (0.05)	1.1 (0.5)	58.38 (4.30)	0.24 (0.64)	1.04 (0.79)	0.51 (1.01)	0.25 (0.04)	3.64 (3.29)	99.76
*316	1400	sm	0.72 (0.95)	7.7 (0.6)	8.6 (0.3)	76.3 (1.0)	2.62 (0.05)	4.65 (0.26)	<0.02	0.07 (0.01)	0.72 (0.01)	101.38
		px	0.07 (0.05)	38.28 (0.03)	0.34 (0.09)	59.48 (0.24)	<0.02	0.83 (0.18)	<0.02	0.05 (0.03)	0.70 (0.28)	99.75
239	1500	sm	2.10 (0.05)	8.34 (0.12)	7.98 (0.10)	69.23 (0.04)	2.28 (0.05)	4.66 (0.10)	<0.02	0.08 (0.01)	0.76 (0.03)	95.43
		px	0.06 (0.05)	37.93 (1.01)	0.3 (0.2)	59.16 (1.74)	0.06 (0.18)	0.61 (0.44)	0.09 (0.22)	0.07 (0.07)	0.96 (0.67)	99.24
		SiO_2	0.06 (0.07)	0.7 (1.7)	0.3 (0.5)	97.14 (0.52)	0.06 (0.14)	0.12 (0.30)	<0.02	<0.02	0.8 (0.3)	99.18
*314	1600	sm	2.53 (2.18)	12.82 (1.43)	6.68 (0.31)	68.94 (0.19)	2.19 (0.06)	4.03 (0.64)	<0.03	0.14 (0.08)	0.64 (0.16)	97.97
		px	<0.02	38.92 (0.34)	0.18 (0.02)	59.17 (0.54)	<0.02	0.36 (0.04)	<0.02	0.07 (0.02)	0.55 (0.14)	99.25
212	1700	sm	0.7 (0.8)	26.48 (1.13)	2.33 (0.11)	68.2 (1.9)	0.83 (0.07)	1.6 (0.2)	0.10 (0.02)	0.32 (0.02)	0.8 (0.2)	101.36

* the grains of SiO_2 were too small for the acquisition of microprobe analyses. Consequently, the data are absent.

3.4. Series 4: 6 wt% added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	CaO	Cr_2O_3	MnO	FeO	Total
*207	1300	px	0.05 (0.10)	38.0 (1.0)	0.47 (0.20)	59.72 (0.41)	0.15 (0.48)	0.6 (1.2)	0.26 (0.34)	0.09 (0.12)	1.5 (0.3)	100.84
*315	1400	sm	2.34 (1.50)	12.66 (2.55)	7.41 (0.68)	68.28 (2.08)	5.39 (0.63)	5.0 (0.3)	<0.02	0.08 (0.02)	0.76 (0.17)	101.92
		px	0.03 (0.01)	39.33 (1.04)	0.27 (0.06)	61.0 (1.4)	<0.02	0.42 (0.08)	<0.02	<0.02	0.59 (0.15)	101.64
171	1500	sm	3.02 (2.44)	17.90 (1.84)	6.17 (1.09)	59.61 (0.42)	7.9 (0.3)	5.33 (1.46)	<0.02	0.12 (0.21)	1.44 (2.23)	101.49
		px	0.03 (0.03)	39.8 (1.6)	0.25 (0.21)	60.83 (1.24)	<0.01	0.23 (0.14)	<0.02	<0.02	0.60 (0.09)	101.74
		SiO_2	<0.02	3.2 (7.3)	0.12 (0.07)	95.03 (8.96)	0.13 (0.22)	<0.03	<0.02	<0.02	0.63 (0.17)	99.11
313	1600	sm	3.47 (1.11)	13.93 (2.01)	7.02 (1.07)	64.06 (2.12)	5.78 (1.24)	4.87 (1.21)	<0.03	0.08 (0.01)	0.76 (0.10)	99.97
		px	0.08 (0.15)	38.31 (0.65)	0.37 (0.09)	58.96 (0.93)	0.26 (0.77)	0.38 (0.19)	0.13 (0.43)	<0.03	0.89 (0.88)	99.38
		SiO_2	<0.02	0.07 (0.10)	0.04 (0.02)	99.69 (3.69)	<0.02	<0.02	<0.03	<0.03	0.10 (0.17)	99.90
240	1650	sm	1.05 (0.93)	24.42 (2.25)	3.09 (0.94)	63.89 (0.82)	3.71 (0.79)	2.23 (0.65)	<0.03	0.21 (0.05)	0.53 (0.48)	99.13
		px	<0.02	38.42 (0.40)	0.13 (0.12)	59.48 (0.50)	<0.02	0.16 (0.07)	<0.03	0.06 (0.02)	0.5 (0.3)	98.75
		SiO_2	<0.02	0.53 (1.64)	0.06 (0.04)	97.25 (0.74)	<0.02	<0.02	<0.03	<0.03	0.65 (0.52)	98.49
179	1700	sm	1.02 (0.56)	26.92 (1.43)	2.12 (0.08)	65.25 (2.14)	3.64 (0.41)	1.43 (0.46)	0.09 (0.06)	0.25 (0.21)	0.42 (0.74)	101.14

* the grains of SiO_2 were too small for the acquisition of microprobe analyses. Consequently, the data are absent.

Table 4. Chemical compositions of metallic alloys in weight percent

4.1. Series 1: no silicon added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Fe	Ni	S	Si	Cr	Mn	Co	Mo	[a]C	[b]C	[c]Total	[a]Total	[b]Total
220	1200	S rich	61.21 (2.55)	3.48 (2.99)	31.19 (4.47)	0.07 (0.12)	0.16 (0.14)	<0.03	0.13 (0.10)	<0.27			96.24		
		S poor	80.56 (4.23)	6.37 (4.04)	1.37 (2.61)	<0.03	<0.03	<0.03	0.44 (0.20)	1.37 (0.98)	4.50		90.11	94.61	
173	1300	S rich	62.51 (2.88)	4.91 (3.89)	28.62 (4.50)	<0.02	0.08 (0.02)	<0.03	0.16 (0.12)	<0.27			96.28		
		S poor	79.29 (2.29)	6.75 (2.27)	1.36 (2.20)	<0.03	<0.03	<0.03	0.39 (0.07)	1.15 (1.11)	4.75		88.94	93.69	
206	1500	S rich	61.78 (3.35)	2.79 (3.13)	33.95 (5.78)	<0.004	0.36 (0.41)	<0.01	0.17 (0.19)	0.22 (0.67)			99.27		
		S poor	82.94 (4.81)	5.58 (1.55)	1.49 (2.04)	<0.004	0.05 (0.04)	<0.01	0.39 (0.07)	1.08 (0.59)	5.25		91.53	96.78	
192	1550	S rich	63.6 (7.8)	4.4 (1.8)	31.06 (6.66)	<0.004	0.04 (0.01)	<0.01	0.17 (0.12)	0.11 (0.09)		0.20	99.38		99.58
		S poor	83.3 (3.2)	5.0 (1.1)	1.24 (1.54)	<0.004	0.03 (0.03)	<0.01	0.35 (0.07)	1.52 (1.22)	5.50	2.90	91.44	96.94	94.34
175	1600	S rich	63.5 (1.4)	4.05 (1.86)	29.7 (3.2)	0.04 (0.14)	0.06 (0.03)	<0.01	0.13 (0.05)	0.14 (0.16)		0.30	97.62		97.92
		S poor	82.3 (2.7)	5.6 (2.6)	0.85 (0.98)	<0.004	<0.008	<0.01	0.37 (0.08)	1.7 (1.3)	5.60	3.60	90.82	96.42	94.42
153	1700	S rich	61.1 (2.7)	1.43 (0.84)	34.3 (5.0)	0.04 (0.08)	0.46 (0.56)	<0.01	0.2 (0.1)	0.2 (0.6)		0.70	97.73		98.43
		S poor	84.0 (3.6)	5.03 (1.26)	1.0 (1.9)	<0.004	0.05 (0.03)	<0.01	0.33 (0.07)	1.5 (0.3)	5.90	4.50	91.91	97.81	96.41

[a]Carbon content estimated from the thermodynamic study on the Fe-C system by (Gustafson, 1985) and total calculated by addition of this content [b]Carbon content from analyses by nuclear probe and total calculated by addition of this content
[c]Total calculated without the addition of carbon.
Values in parentheses are two standard errors of the mean in wt%.

4.2. Series 2: 2 wt% added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Fe	Ni	S	Si	Cr	Mn	Co	Mo	[a]C	[b]Total	[a]Total
222	1600	S rich	59.2 (2.8)	1.3 (1.4)	36.22 (2.48)	0.09 (0.05)	1.8 (0.8)	0.14 (0.03)	<0.09	0.31 (0.07)		99.06	
		S poor	84.2 (3.4)	6.24 (1.41)	3.32 (4.85)	0.10 (0.15)	0.13 (0.14)	<0.03	0.33 (0.11)	0.28 (0.28)	5.60	94.60	100.20

[a]Carbon content estimated from the thermodynamic study on the Fe-C system by (Gustafson, 1985) and total calculated by addition of this content
[b]Total calculated without the addition of carbon.

4.3. Series 3: 4 wt% added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Fe	Ni	S	Si	Cr	Mn	Co	Mo	[a]C	[b]Total	[a]Total
*211	1300	S poor	79.87 (3.25)	6.08 (0.72)	1.10 (2.06)	0.53 (0.65)	0.17 (0.19)	<0.03	0.26 (0.03)	1.06 (0.17)	4.75	89.07	93.82
316	1400	S rich	56.9 (9.2)	1.57 (1.44)	35.5 (3.6)	0.26 (0.57)	2.21 (1.42)	1.6 (2.8)	<0.09	0.30 (0.04)		98.34	
		S poor	81.5 (2.3)	6.0 (0.9)	0.74 (1.05)	5.32 (0.85)	0.09 (0.11)	<0.03	0.29 (0.06)	1.14 (0.17)	5.00	95.08	100.08
239	1500	S rich	56.2 (2.1)	0.6 (0.3)	36.0 (1.3)	0.07 (0.04)	1.96 (0.87)	0.8 (0.4)	<0.08	0.31 (0.06)		95.94	
		S poor	79.4 (0.9)	6.4 (1.2)	0.51 (0.36)	4.6 (0.9)	<0.03	<0.03	0.28 (0.08)	1.07 (0.23)	5.25	92.26	97.51
314	1600	S rich	58.14 (2.94)	1.0 (1.3)	36.1 (1.2)	0.08 (0.01)	2.06 (0.48)	0.82 (0.23)	0.08	0.3 (0.1)		98.50	
		S poor	83.4 (2.5)	6.2 (0.6)	0.96 (0.66)	4.15 (0.50)	0.05 (0.05)	<0.03	0.30 (0.05)	0.99 (0.15)	5.60	96.05	101.65
212	1700	S rich	60.24 (1.77)	3.72 (4.57)	32.28 (6.42)	<0.02	1.44 (0.58)	0.37 (0.11)	0.09	<0.31		98.05	
		S poor	84.81 (2.76)	5.10 (3.19)	0.96 (1.77)	0.74 (0.84)	0.29 (0.16)	<0.03	0.30 (0.11)	0.85 (0.43)	5.90	93.05	98.95

* the grains of S-rich metal were too small for the acquisition of microprobe analyses. Consequently, the data are absent.
[a]Carbon content estimated from the thermodynamic study on the Fe-C system by (Gustafson, 1985) and total calculated by addition of this content [b]Total calculated without the addition of carbon.

4.4. Series 4: 6 wt% added to the starting material

Run #	T (°C)	Phase	Fe	Ni	S	Si	Cr	Mn	Co	Mo	[a]C	[b]C	[c]Total	[a]Total	[b]Total
207	1300	S rich	52.05	1.48	33.16	0.24	2.10	0.89	<0.08	<0.31			89.92		
		S poor	80.05 (0.08)	6.06 (0.38)	0.11 (0.11)	3.88 (0.61)	0.08 (0.04)	<0.03	0.31	1.15 (0.12)	4.75		91.64	96.39	
315	1400	S rich	56.4 (8.6)	1.0 (2.2)	35.3 (4.7)	0.4 (1.2)	1.96 (1.42)	1.04 (1.23)	0.08	0.33 (0.09)			96.43		
		S poor	80.9 (1.3)	6.9 (1.2)	0.40 (0.17)	7.94 (0.51)	<0.03	<0.03	0.29 (0.06)	0.83 (0.13)	5.00		92.26	97.26	
171	1500	S rich	55.5 (1.8)	0.22 (0.11)	36.21 (0.06)	0.12 (0.15)	3.23 (0.26)	0.86 (0.02)	<0.09	<0.04			96.14		
		S poor	80.9 (2.6)	7.3 (1.0)	0.30 (0.26)	9.5 (0.8)	0.07 (0.06)	<0.01	0.3 (0.2)	0.10 (0.12)	5.25		98.47	103.72	
313	1600	S rich	57.5 (5.0)	1.00 (0.99)	36.2 (3.2)	0.05 (0.03)	2.1 (1.9)	0.64 (0.26)	<0.09	0.34 (0.04)			97.83		
		S poor	79.13 (0.70)	5.97 (0.52)	0.30 (0.28)	8.2 (1.5)	0.04 (0.03)	<0.01	0.28 (0.06)	0.96 (0.54)	5.60		94.88	100.48	
240	1650	S rich	60.99 (2.40)	1.0 (0.9)	35.86 (2.38)	0.05 (0.07)	2.03 (0.73)	0.95 (0.17)	<0.09	<0.04		0.10	100.88		100.98
		S poor	83.7 (0.3)	7.14 (0.13)	0.44 (0.04)	7.1 (0.1)	0.04 (0.01)	<0.01	0.22 (0.07)	0.86 (0.06)	5.75	2.60	99.5	105.25	102.10
179	1700	S poor	80.5 (3.2)	6.1 (0.7)	0.46 (0.40)	6.15 (0.45)	0.10 (0.07)	<0.01	0.19 (0.19)	1.00 (0.23)	5.90		94.5	100.40	

[a]Carbon content estimated from the thermodynamic study on the Fe-C system by (Gustafson, 1985) and total calculated by addition of this content
[b]Carbon content from analyses by nuclear probe and total calculated by addition of this content
[c]Total calculated without the addition of carbon.

Table 5. Chemical compositions of monosulfides in wt% determined by electron microprobe

Run #	T (°C)	Fe	Ni	S	Si	Mg	Ca	Cr	Mn	Mo	Total
316	1400	52.3	0.88	37.37	0.11	1.09	0.75	2.99	3.2	0.28	98.97
239	1500	36.40 (1.34)		40.42 (0.04)		2.23 (0.14)	2.78 (0.08)	2.44 (0.16)	15.73 (1.35)		100.00
314	1600	57.79	1.16	35.35	0.35	0.37	0.29	2.15	1.15	0.32	98.93
315	1400	42.70 (1.99)	0.31	38.77 (0.42)	0.23 (0.12)	5.23 (0.63)	2.55 (0.75)	2.73 (0.69)	7.52 (0.52)	0.27	100.31
240	1650	42.57 (2.92)		38.71 (0.67)	0.21 (0.22)	4.12 (1.08)	1.29 (1.14)	2.91 (1.35)	10.20 (0.97)		100.00

Values in parentheses are two standard errors of the mean in wt%.
The size and the shape of the grains of (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-S were sometimes such that we could measure only one point per sample. In this case, we cannot give any standard deviation.

Table 6. Liquid metal (mm)-silicate melt (sm) and FeS-silicate melt (sm) distribution coefficients of Cr and Mn (wt%). These partition coefficients are defined by $D^{mm/sm}Cr$ = wt% concentration of Cr in metallic liquid alloy (mm)/ wt% concentration of Cr in silicate melt (sm). and by $D^{FeS/sm}M$=wt% concentration of M in FeS/ wt% concentration of M in silicate melt, where M represents either Cr or Mn.

Run #	$D^{FeS/sm}Cr$	$D^{FeS/sm}Mn$
206	0.46 (1.22)	< 0.018
192	0.06 (0.42)	< 0.019
175	0.10 (0.50)	< 0.024
153	0.82 (1.22)	< 0.024
222	5.63 (0.46)	0.30 (0.23)
316	>110.50	22.86 (3.08)
239	>98.00	10.00 (0.52)
314	>68.67	5.86 (0.64)
212	>14.40	1.16 (0.09)
315	>98.00	13.00 (1.21)
171	>161.50	7.17 (1.75)
313	>70.00	8.00 (0.42)
240	>67.67	4.52 (0.30)
179		

The FeS phase was absent of the run product 179.
Numbers in parentheses represent two standard errors (2σ) in wt%.

Figure captions.

Fig.1a. Backscattered electron image of the sample #173 (no Si added-1GPa-1300°C-ΔIW=-1.4). The run product is characterized by a fine structure, most grains are smaller than 10 μm and can be as small as < 5μm, especially for the silicate portion. The shape of some metallic grains is also irregular. Some crystals of pyroxene (px) and olivine (ol) present some chemical zoning, indicating that the chemical equilibrium has not been reached within the duration of the experiment. However, these phases, as well as silicate melt (sm) are representative of the phase equilibria of the meteorite Indarch.

Fig.1b. Backscattered electron image of the sample #313 (6 wt% Si added-1GPa-1600°C-ΔIW= -4.2). At this low f_{O2}, grains of (Fe,Mg,Mn,Ca,Cr)-bearing monosulfides (ms) are present in close association with grains of Fe-rich sulfide (FeS), Fe-Ni-Si rich alloy and SiO_2. Sometimes, skeletal ms are contained within the FeS particles. Grains of pyroxene (px) are in equilibrium with the silicate melt (sm), the metallic phases and the sulfides. This image also illustrates the small size of the grains (sometimes < 5 μm) and the irregularity of some of the metallic ones.

Fig.1c. Backscattered electron image of the typical metallic phase present in all run products (here is presented sample #192 (no Si added-1GPa-1550°C-ΔIW= -1.3)). The metallic phase is composed of two immiscible liquids: a core of S-poor and C-rich FeNi alloy, which is surrounded by a quenched texture: the bright phase has a composition close to the one of the core and the dark phase, which represents most of the ring is S-rich and C-poor. The two immiscible liquids are in equilibrium and with the silicate liquid.

Fig.1d. Backscattered electron image of the sample #192 (no Si added-1 GPa-1550°C-ΔIW= -1.3). The quenched texture of the silicate melt is illustrated as well as the different phases present at these f_{O2}. Micrometric to sub-micrometric spheres of the liquid alloy (Fe,Ni,S) are

disseminated within the quenched crystals and for this sample, which is among the ones of the most oxidized series, olivine (ol) and pyroxene (px) are stable phases.

Fig.2a. Surface percentages of silicate melt in the run products as a function of temperature and of oxygen fugacity. Our data at 1 GPa are compared to the previous study at 1 bar (McCoy et al., 1999).

Fig.2b. Glass composition of the run products at 100% silicate melting (runs 212 and 153 at 1700 °C, Table 2) versus mole fraction of Fe oxidized to FeO (solid lines). The experimental runs are plotted assuming the oxidation of metal relative to the most reduced run (i.e., oxidation of 4 and 6.8 modal % Fe, respectively, for experiments 212 and 153 in Table 2). The general trend of increasing FeO and decreasing SiO_2 with oxidation is evident upon comparing the experimental data with the calculated trends. So, the silicate melts become more silica rich during reduction, which enhances the stability of SiO_2 as well (Table 2).

Fig.3. Modal percent of metal and sulfide versus relative f_{O2}, illustrating the correlation of reduction with metal and sulfide content in the experimental runs.

Fig.4. Silicon content in wt% in the S-poor liquid metal of the run products as a function of relative f_{O2}. 2σ errors are in general within the size of the symbols. The plotted data of this study and previous studies (Gessmann et al., 2001; Kilburn and Wood, 1997; Malavergne et al., 2004; McCoy et al., 1999) span a range of different P and T conditions (0-25 GPa and 1100-2400°C). The solubility of Si in liquid metal increases with decreasing f_{O2} and at fixed f_{O2} with increasing P.

Fig.5a. Sulfur content in wt% in the silicate melt of the run products as a function of relative f_{O2}. 2σ errors are in general within the size of the symbols. Note that the plotted data of this study, and previous studies (Holzheid and Grove, 2002; Malavergne et al., 2007; McCoy et al., 1999), span a range of different P and T conditions.

Fig.5b. Sulfur contents in the silicate melt of the same experiments (with the addition of (Fogel et al., 1996) as a function of temperature.

Fig.5c. Sulfur contents of the same experiments as Fig 5b, as a function of CaO and MgO content of the silicate melt. The very high sulfur solubilities with very low FeO contents indicate that S solubility at low oxygen fugacities is enhanced by CaO and MgO content.

Fig.6a. Partitioning behavior of Si between metallic melt (mm) and silicate melt (sm) as a function of relative f_{O2}. The data of this study are plotted along with the ones of previous studies (Kilburn and Wood, 1997; McCoy et al., 1999)

Fig.6b. Partitioning behavior of S between mm and sm as a function of relative f_{O2}. Sulfur becomes lithophile (D<0) under very reducing conditions, i.e. f_{O2} lower than IW-4. The data of this study are plotted along with the ones of previous studies (Kilburn and Wood, 1997; McCoy et al., 1999).

Fig.7a. Partitioning of Ni between S-rich metallic liquid and C-rich metallic liquid in the system Fe-S-C-Si.

Fig.7b. Partitioning of Mo between S-rich metallic liquid and C-rich metallic liquid in the system Fe-S-C-Si.

The partitioning behavior of both elements suggest that, compared to the Fe-S-C system, there are significant differences, which remain unquantified for general partitioning studies at high pressures.

Fig.8. Distribution coefficients of Cr between the Fe-rich metallic melt and the silicate melt ($D^{mm/sm}$) as a function of relative f_{O2}. The data of this study are compared to the ones of previous studies (Chabot and Agee, 2003; Kilburn and Wood, 1997; McCoy et al., 1999) and span a range of different P and T conditions (0-3 GPa and 1200-1800°C).Our results are in agreement with the literature. Chromium becomes moderately siderophile under strongly reducing conditions.

Fig.9a. Distribution coefficients of Cr between the FeS phase and the silicate melt ($D^{FeS/sm}$) as a function of relative f_{O2}. The data of this study are plotted along with the ones obtained at 1 bar (McCoy et al., 1999).

Fig.9b. Distribution coefficients of Mn between the FeS phase and the silicate melt ($D^{FeS/sm}$) as a function of relative f_{O2}. The data of this study are plotted along with the ones obtained at 1 bar (McCoy et al., 1999).

Fig.10. Distribution coefficients of Cr and Mn between the FeS phase and the silicate melt as a function of temperature at constant f_{O2} (ΔIW~-1.5 for Cr and ΔIW~-4.5 for Mn). The data of this study show a strong dependence of $D^{FeS/sm}$(Mn) on T compared to $D^{FeS/sm}$(Cr). Error bars are indicated when they are not the size of the symbols.

Figure 1a.

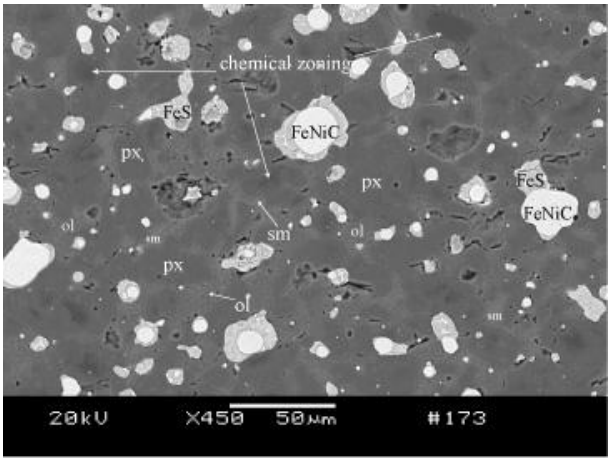


Figure 1b.

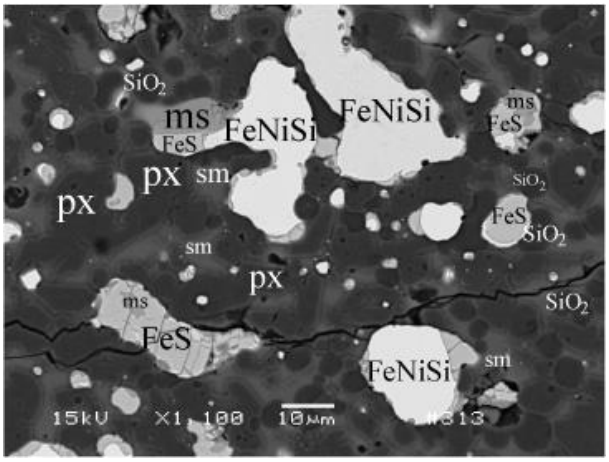


Figure 1c.

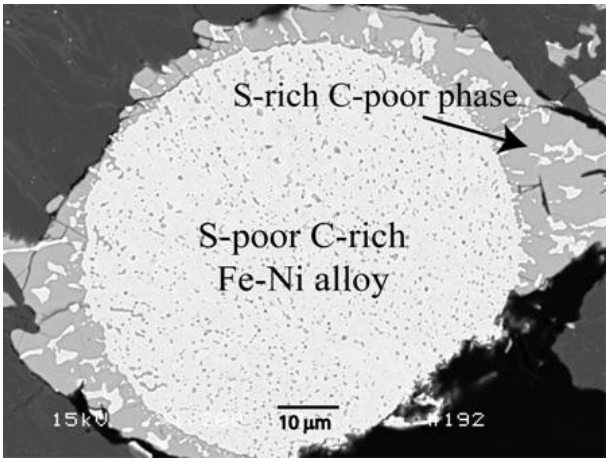


Figure 1d.

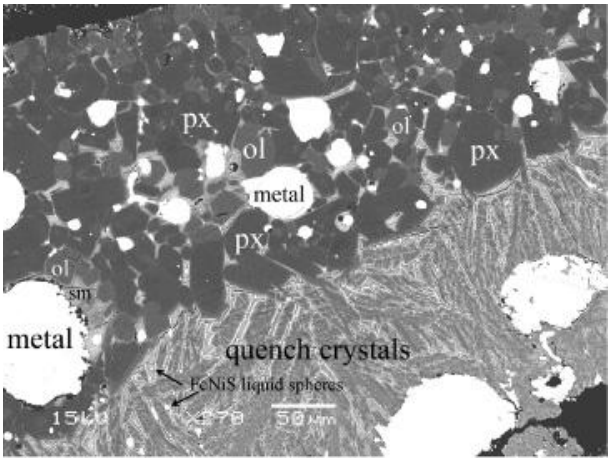

px
ol
ol
px
metal
px
ol
sm
metal
quench crystals
FeNiS liquid spheres
50 µm

Figure 2a.

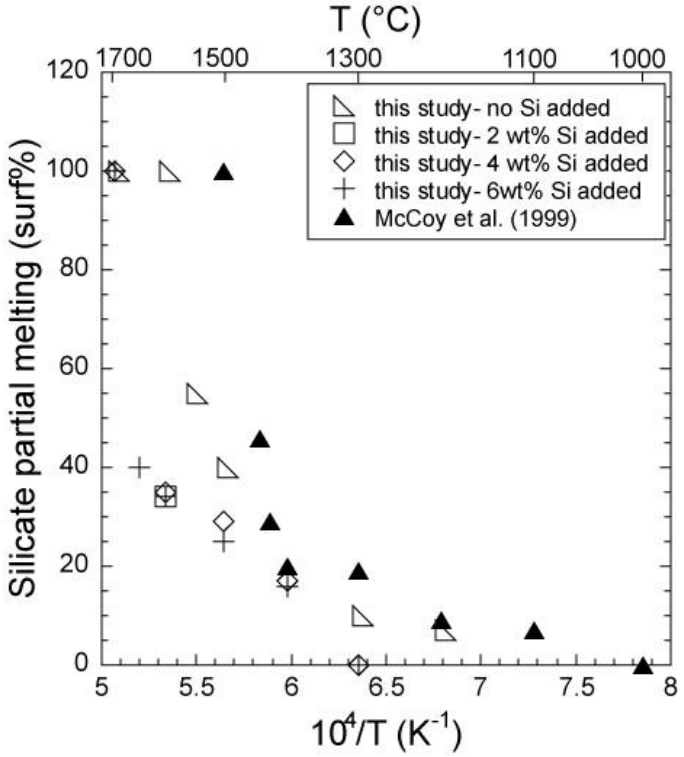


Figure 2b.

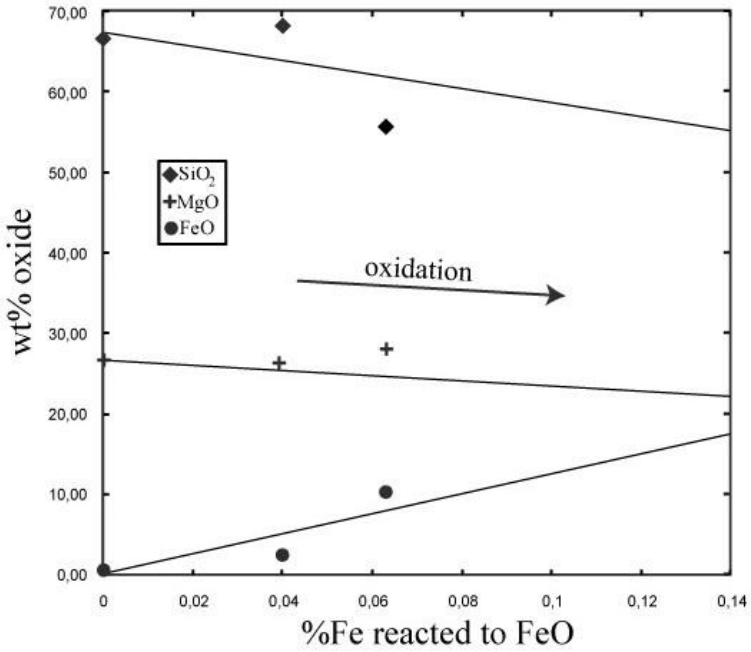


Figure 3.

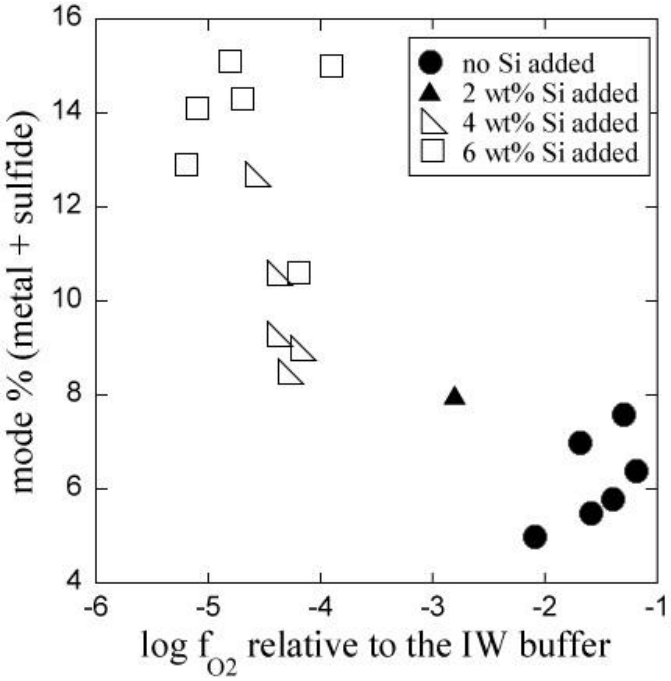

no Si added
2 wt% Si added
4 wt% Si added
6 wt% Si added
mode % (metal + sulfide)
log f_{O2} relative to the IW buffer
16
14
12
10
8
6
4
-6
-5
-4
-3
-2
-1

Figure 4.

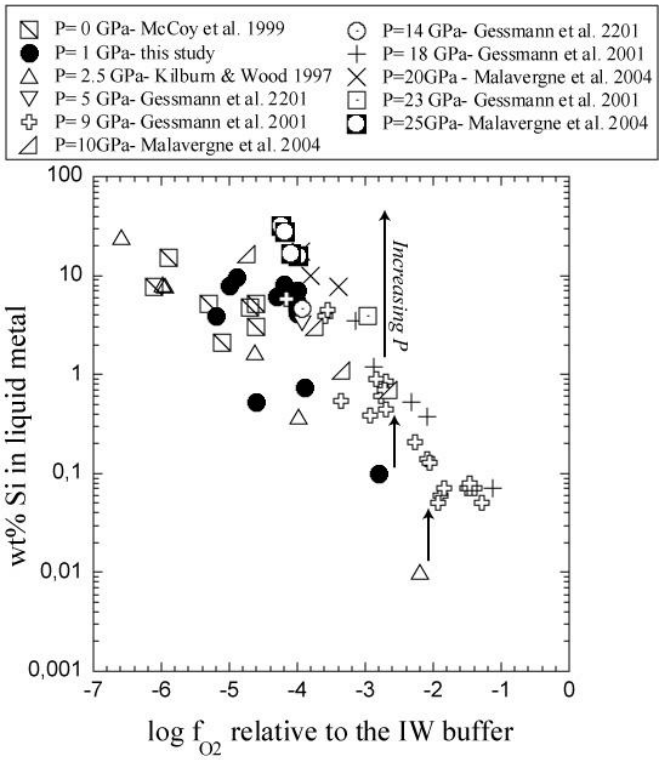

P= 0 GPa- McCoy et al. 1999
P= 1 GPa- this study
P= 2.5 GPa- Kilburn & Wood 1997
P= 5 GPa- Gessmann et al. 2201
P= 9 GPa- Gessmann et al. 2001
P=10GPa- Malavergne et al. 2004
P=14 GPa- Gessmann et al. 2201
P= 18 GPa- Gessmann et al. 2001
P=20GPa - Malavergne et al. 2004
P=23 GPa- Gessmann et al. 2001
P=25GPa- Malavergne et al. 2004
Increasing P
wt% Si in liquid metal
100
10
1
0,1
0,01
0,001
-7
-6
-5
-4
-3
-2
-1
0
log f O2 relative to the IW buffer

Figure 5a.

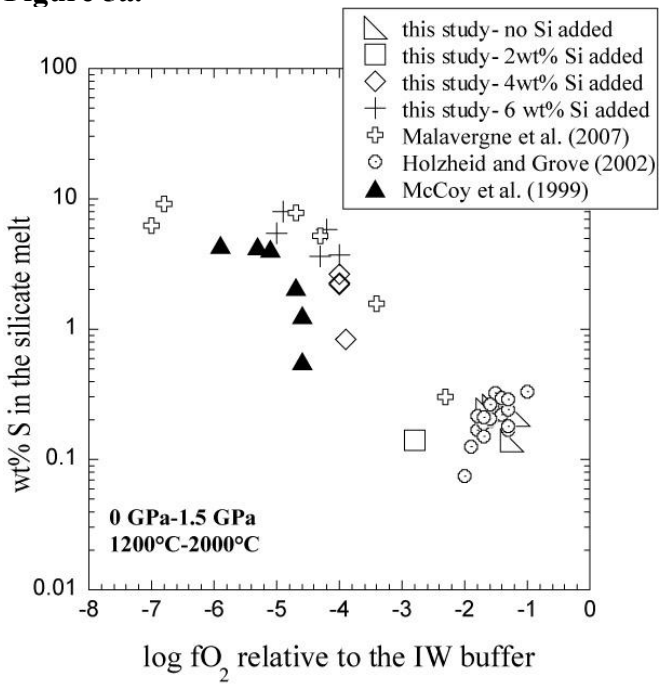


Figure 5b.

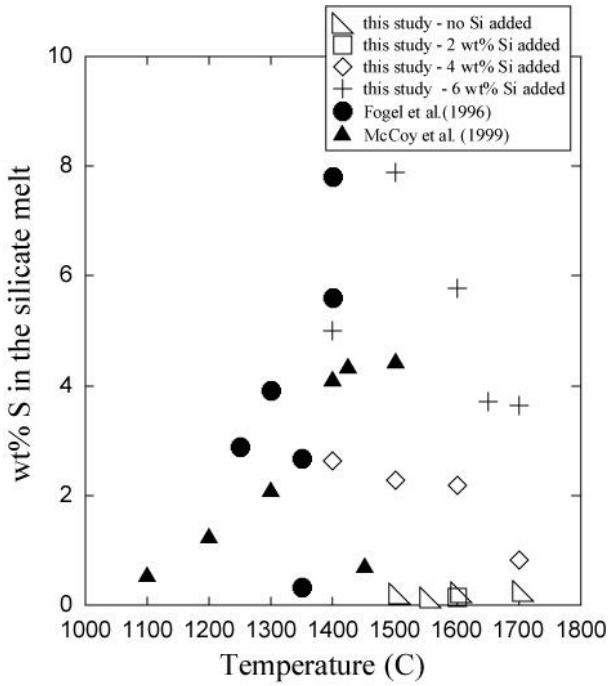


Figure 5c.

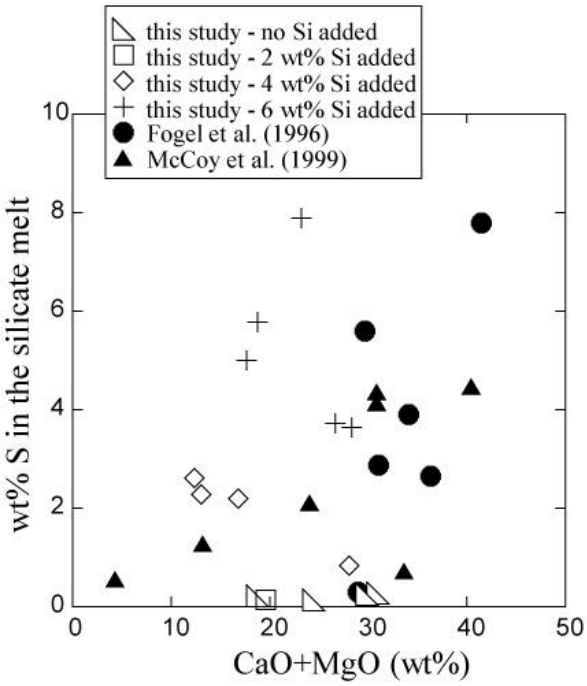

this study - no Si added
this study - 2 wt% Si added
this study - 4 wt% Si added
this study - 6 wt% Si added
Fogel et al. (1996)
McCoy et al. (1999)
wt% S in the silicate melt
CaO+MgO (wt%)
0
2
4
6
8
10
0
10
20
30
40
50

Figure 6a.

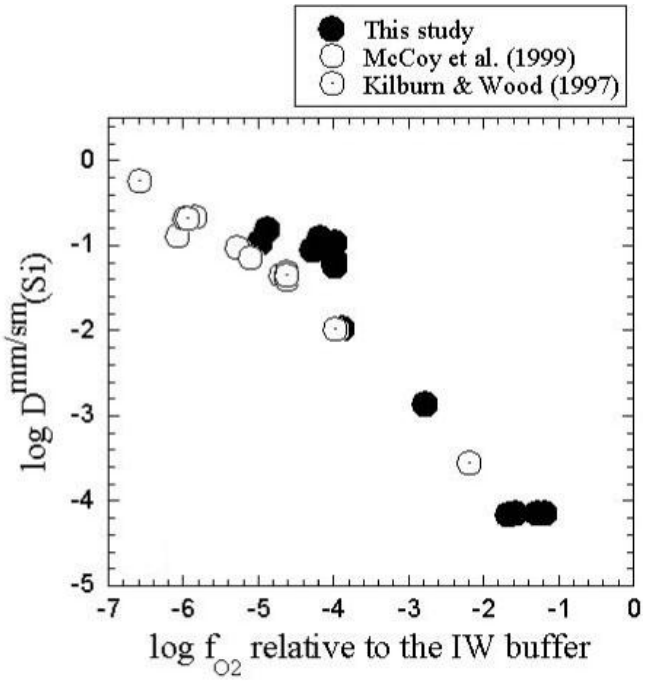


Figure 6b.

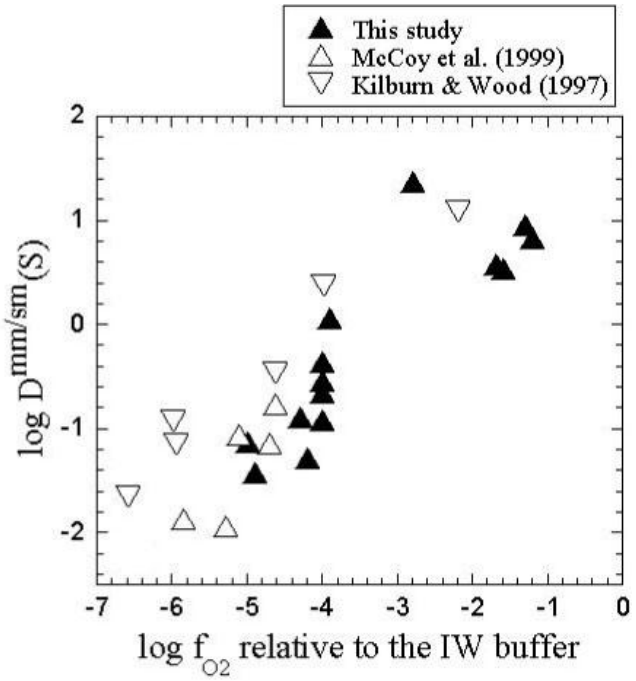


Figure 7a.

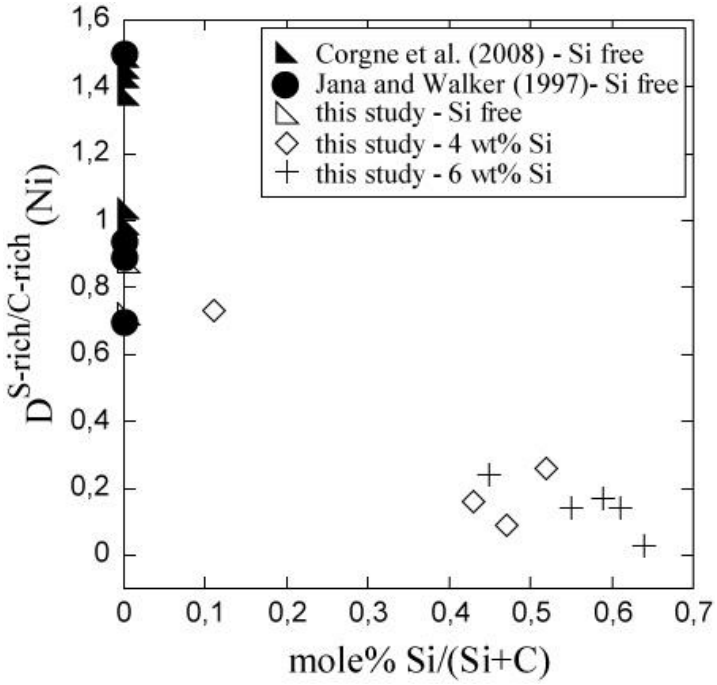


Figure 7b.

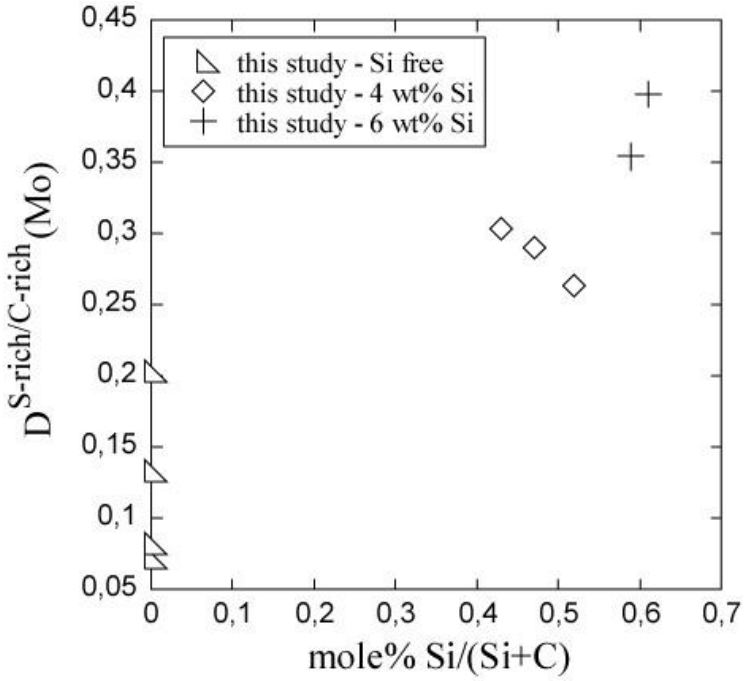


Figure 8.

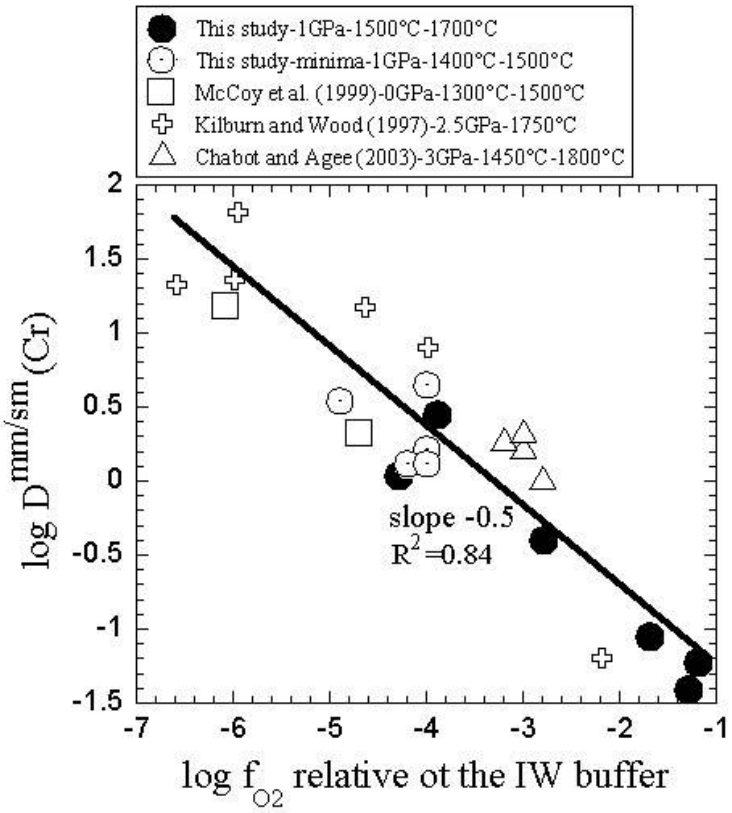

This study-1GPa-1500°C-1700°C
This study-minima-1GPa-1400°C-1500°C
McCoy et al. (1999)-0GPa-1300°C-1500°C
Kilburn and Wood (1997)-2.5GPa-1750°C
Chabot and Agee (2003)-3GPa-1450°C-1800°C
slope -0.5
R2=0.84
log Dmm/sm(Cr)
log fO2 relative ot the IW buffer
2
1.5
1
0.5
0
-0.5
-1
-1.5
-7
-6
-5
-4
-3
-2
-1

Figure 9a.

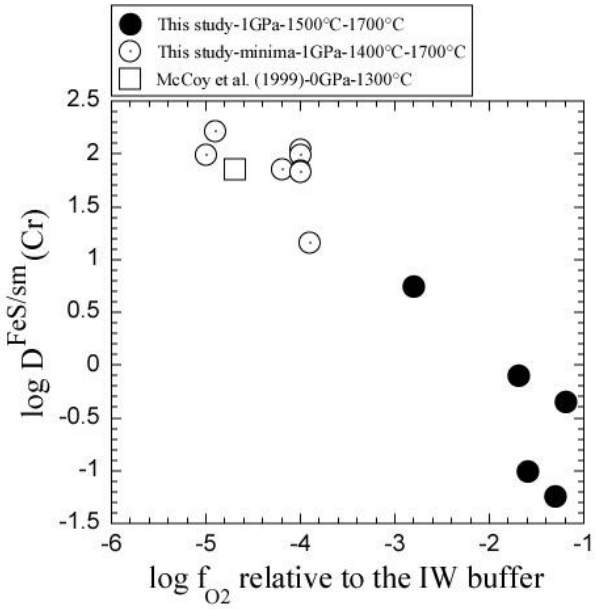


Figure 9b.

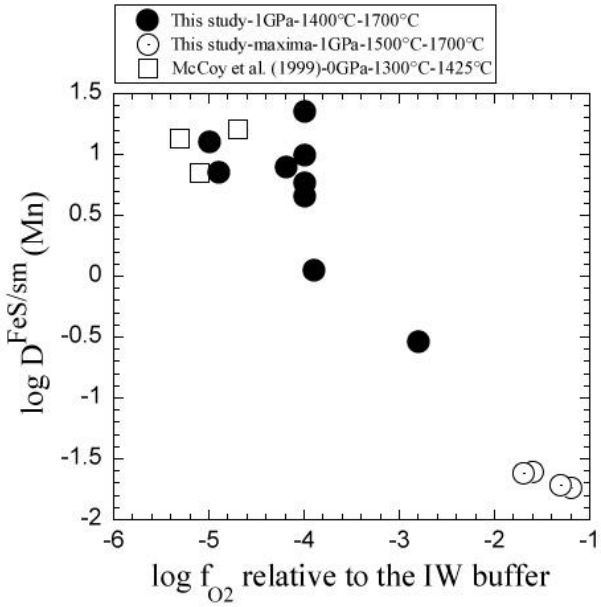
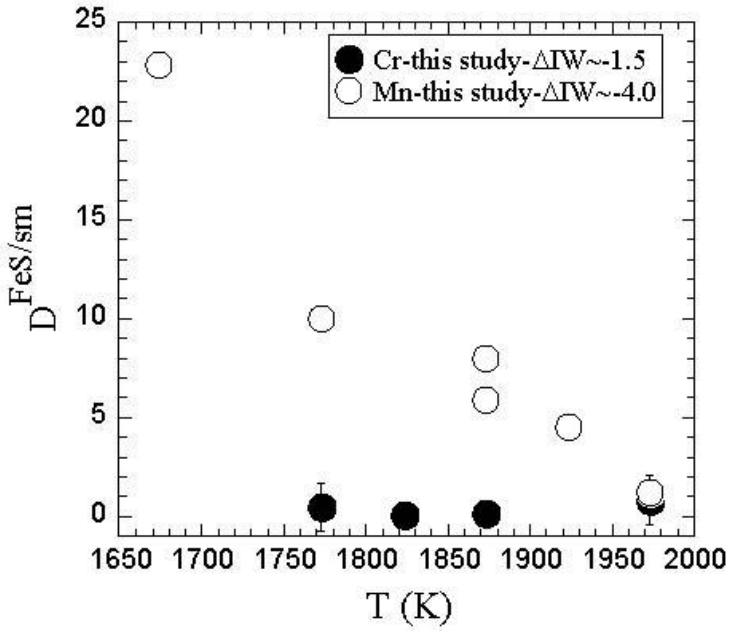


Figure 10.


Cr-this study-ΔIW~-1.5
Mn-this study-ΔIW~-4.0
D^FeS/sm
T (K)
25
20
15
10
5
0
1650
1700
1750
1800
1850
1900
1950
2000

CHAPITRE 6 : RELATIONS DE PHASES D'INDARCH DE 3 A 25 GPa

Suite à l'étude réalisée en piston-cylindre à 1 GPa, HT de 1200°C à 1700°C, et à fugacité d'oxygène variable, nous avons examiné les relations de phases d'Indarch à plus haute pression, entre 3 et 25 GPa, de 1500 à 2500°C. 19 expériences ont été réalisées en presses multi-enclumes. Des capsules en graphite ont été utilisées pour la majorité des expériences. De même qu'à 1 GPa, les conditions d'oxydoréduction des échantillons sont plus oxydantes que celles qui ont prévalu lors de la formation d'Indarch (autour de IW-6, (McCoy et al. 1999)). Quatre expériences ont alors été réalisées dans l'objectif de changer la f_{O2} : trois faisant intervenir une capsule en MgO et une dont la composition de départ a été dopée avec 2 wt% de Si. Ces deux méthodes ont permis de réduire la f_{O2} de nos expériences.
Le détail des méthodes expérimentales et analytiques utilisées au cours de cette étude étant donnés dans les chapitres 2 et 4, nous passerons directement à l'exposé de nos résultats, puis de leurs implications.

6.1. Atteinte de l'équilibre et calcul de la f_{O2} :

La Table 6.1 présente les conditions expérimentales et les résultats de cette étude à très haute pression. Les Tables 6.2 et 6.3 présentent les compositions des différentes phases métalliques et silicatées présentes dans les échantillons. Tout d'abord, nous tenons à préciser que la taille des grains des échantillons obtenus aux conditions de sub-solidus à sub-liquidus est souvent inférieure à 5 μm (e.g., Fig. 6.1), ce qui a compliqué notre travail analytique. Les analyses par sonde électronique ont été effectuées dans les mêmes conditions de courant, tension que celles exposées dans le chapitre 5. Les analyses EDX sont souvent indiquées en plus des analyses WDS pour un même échantillon afin de confirmer la validité de nos analyses, notamment pour les éléments majeurs.
Les durées de chauffage ont varié de 30 secondes à 4 heures, dépendant de la pression et de la température cible. Les compositions des phases silicatées et métalliques sont homogènes dans nos échantillons. Nous en déduisons qu'ils sont à l'équilibre. A 20 GPa et 2500°C, nous avons effectué deux expériences ayant des durées de chauffage différentes (Table 6.1). Les résultats de ces expériences ont montré que 30 s suffisaient pour obtenir l'équilibre aux conditions super-liquidus. Cependant, deux échantillons (BJJB55 et S3571) obtenus aux conditions proches du solidus présentent un zonage chimique des minéraux (Fig. 6.1). Bien que

l'équilibre n'ait pas été complètement atteint au cours de ces expériences, les phases observées restent représentatives des relations de phases d'Indarch.

La f_{O2} des expériences de multi-enclumes a été calculée par rapport au tampon IW. Deux hypothèses ont été considérées pour les calculs : (1) un comportement idéal de Fe dans la phase métallique et de FeO dans les diverses phases silicatées, (2) un comportement non idéal dans les phases silicatées et métallique avec notamment l'influence du soufre sur l'activité du fer dans l'alliage métallique FeNiS (Lee and Morita, 2002). Les résultats de ces calculs montrent une différence sur les valeurs de la f_{O2}, i.e., autour de ΔIW= +/- 0,5, cette valeur représente aussi l'ordre de grandeur de l'incertitude. Le détail de ces calculs sont donnés dans le chapitre 3. Les résultats de ces calculs sont présentés dans la Table 6.1.

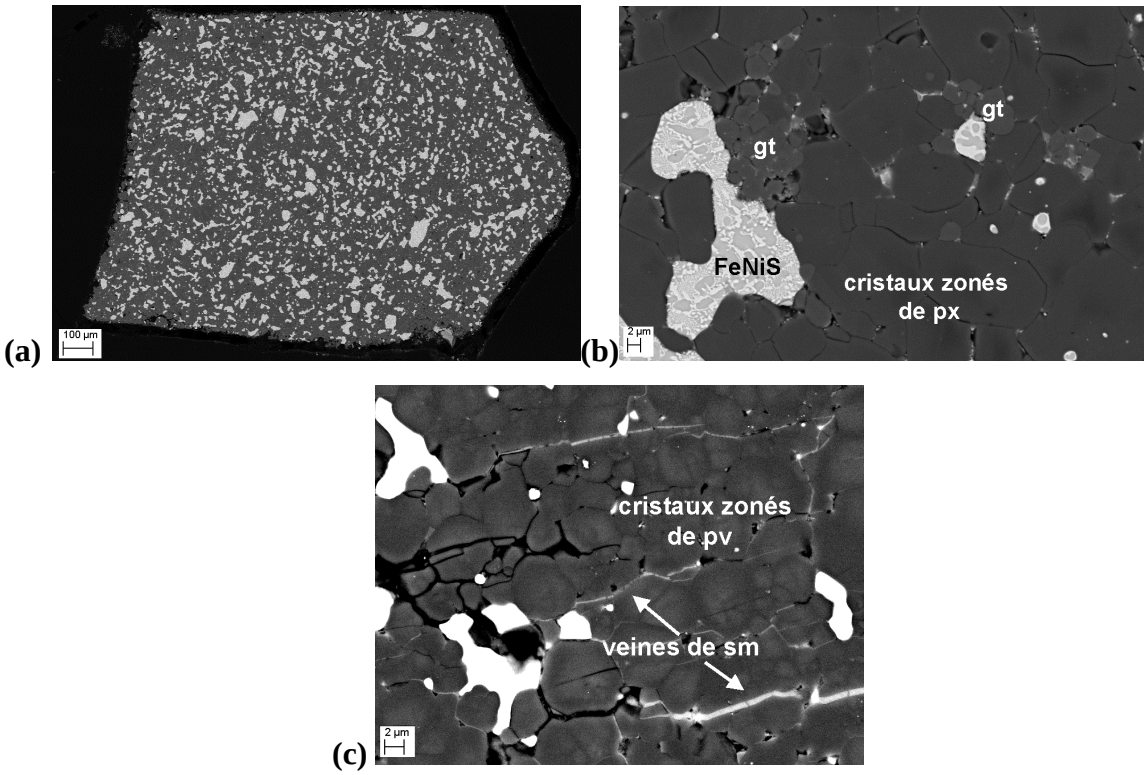


Figure 6.1. (a) Image en électrons rétrodiffusés de l'échantillon BJJB55-8GPa-1500°C- 1 heure. Il s'agit d'une vue d'ensemble illustrant la structure complexe, typique de nos échantillons. **(b)** Image rapprochée de BJJB55. On observe la phase métallique Fe-Ni-S, des cristaux de grenat et des cristaux de pyroxène zonés démontrant une durée de chauffage trop courte pour l'atteinte de l'équilibre chimique. **(c)** Image en électrons rétrodiffusés de l'échantillon S3571-25 GPa-2000°C-8 minutes. On observe les cristaux de pérovskite zonés, et des veines de silicate liquide présentes entre les joints de grains.
L'échelle de 2 µm indiquée sur les images (b) et (c) témoigne également de la structure très fine de ces échantillons HP-HT.

Table 6.1. Conditions expérimentales et résultats de l'étude à HP-HT en multi-enclumes (Dopants 1 et 2 cf. chapitre 4, section 4.3.)

Run #	Composition de départ	Assemblage	Capsule	P (GPa)	T (°C)	Durée	Relations de phase	$\Delta IW_{Fe\text{-}FeO}$	$\Delta IW_{Fe\text{-}FeO}\text{-}\gamma_{Fe}^{FeS}$
PR321	Indarch+dopants 1	18/11	Graphite	3	1700	30 min	sm, mm	-2,2	-2,5
PR320	Indarch+dopants 1	18/11	Graphite	3	2000	60 s	sm, mm	-2,2	-2,5
PR319	Indarch+dopants 1	18/11	Graphite	6	2000	60 s	sm, mm	-2,2	-2,5
BJJB 55	Indarch+dopants 2	14/8	Graphite	8	1500	1 h	px, gt, mm	-1,9	-2,0
H 2629	Indarch+dopants 2	14/8	MgO polycristallin	10	1500	3 h 35	px, gt, mm	-1,7	-1,9
H2636	Indarch+dopants 2	14/8	Graphite	10	2000	20 min	sm, mm	-1,8	-1,8
H2635	Indarch+dopants 2	14/8	MgO polycristallin	10	2500	45 s	sm, mm	-3,0	-3,1
H2633	Indarch+dopants 2	10/5	Graphite	15	1600	4 h 05	px, gt, mm	-3,2	-3,4
H2637	Indarch+dopants 2	10/5	Graphite	15	2000	30 min	sm, mm		
H2638	Indarch+dopants 2	10/5	Graphite	15	2500	1 min 30	sm, mm	-2,0	-2,1
S 3567	Indarch+dopants1	10/5	Graphite	20	2000	5 min	maj, sm, mm	-2,1	-2,4
S 3568	Indarch+dopants 1+2wt%Si	10/5	Graphite	20	2000	4 min	maj, stv, sm, mm	-2,4	-2,6
LO542	Indarch+ dopants 1	8/3L	Graphite	20	2300	30 s	stv, sm, mm	-2,2	-2,4
H2639	Indarch+dopants 2	10/5	Graphite	20	2500	4 min	sm, mm	-2,0	-2,1
S 3572	Indarch+dopants 1	10/5	Graphtie	20	2500	30 s	sm, mm		
S 3570	Indarch+dopants 1	10/4	Graphite	25	2000	8 min	pv, stv, sm, mm	-2,0	-2,2
S 3571	Indarch+dopants 1	10/4	MgO monocristallin	25	2000	4 min	Pv, sm, mm	-2,7	-2,8
H2641	Indarch+dopants 2	10/4	Graphite	25	2200	5 min	pv, stv, sm, mm	-2,1	-2,3
S 3574	Indarch+dopants 1	10/4	Graphite	25	2500	40 s	sm, mm	-1,9	-2,2

Table 6.2. Données en wt% de sonde électronique et de MEB pour les phases silicatées présentes dans les échantillons.

Run #	P (GPa)	T (°C)	Phase	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	S	CaO	Cr_2O_3	MnO	FeO	Total
PR321	3	1700	sm (WDS)	1,91 (0,72)	28,24 (1,05)	2,26 (0,75)	58,63 (0,92)	0,27 (0,10)	1,43 (0,19)	0,69 (0,12)	0,89 (0,14)	5,94 (0,66)	98,70
PR320	3	2000	sm (WDS)	0,43 (0,28)	30,04 (1,23)	1,94 (0,66)	56,50 (1,54)	0,33 (0,35)	1,71 (0,57)	0,66 (0,04)	0,45 (0,04)	6,63 (1,03)	98,69
PR319	6	2000	sm (WDS)	0,76 (0,55)	29,54 (1,12)	3,35 (2,13)	53,89 (3,01)	0,29 (0,30)	3,98 (2,65)	0,62 (0,11)	0,40 (0,10)	6,54 (1,34)	99,39
BJJB 55	8	1500	px (EDX)	1,0	31,1	1,3	55,1		1,0	0,6		9,9	100
			gt (EDX)	0,4	19,5	18,7	41,2		3,1	1,9	1,1	14,3	100
H 2629	10	1500	px (EDX)	3,4	27,8	2,6	52,4	0,2	0,5	0,2	0,2	12,80	100
			gt (EDX)	2,8	14,6	17,0	43,4	0,1	4,5			17,78	100
H2636	10	2000	sm (WDS)	0,26 (0,02)	40,71 (0,94)	1,42 (0,05)	40,38 (0,39)	0,15 (0,24)	5,66 (0,22)	0,22 (0,03)	0,14 (0,02)	8,83 (0,05)	97,77
			sm (EDX)	0,5	43,7	1,1	39,9	0,2	5,8			8,8	100
H2635	10	2500	sm (WDS)	0.08 (0.12)	52.45 (1.34)	0.23 (0.35)	42.47 (0.90)	b.d.	0.36 (1.27)	0.12 (0.05)	0.12 (0.04)	3.22 (1.12)	99,05
H2633	15	1600	px (EDX)	4,1	34,2	3,3	56,0	b.d.	0,4			2,1	100
			gt (EDX)	7,1	15,8	14,5	45,6	0,3	2,5			14,4	100
H2637	15	2000	sm (WDS)	0.81 (0.23)	29.44 (1.29)	2.19 (0.48)	52.40 (1.09)	0.10 (0.10)	1.53 (0.45)	0.51 (0.05)	0.37 (0.04)	11.49 (1.34)	98,84
H2638	15	2500	sm (WDS)	0.81 (0.09)	28.09 (0.58)	2.28 (0.13)	53.83 (1.44)	0.20 (0.18)	1.49 (0.15)	0.58 (0.03)	0.40 (0.03)	10.63 (0.53)	98,31
S 3567	20	2000	maj (WDS)	0,62 (0,10)	31,02 (1,37)	4,58 (0,92)	53,04 (1,16)	0,04 (0,04)	1,03 (0,33)	0,89 (0,12)	0,28 (0,04)	5,75 (0,14)	97,30
			sm (WDS)	2,01 (0,41)	25,34 (2,51)	0,06 (0,12)	44,69 (0,25)	0,19 (0,06)	5,44 (0,90)	0,12 (0,19)	0,45 (0,34)	21,22 (2,15)	99,52
S 3568	20	2000	maj (WDS)	0,82 (0,08)	31,55 (0,27)	3,50 (0,38)	55,86 (1,95)	0,09 (0,07)	1,12 (0,09)	0,74 (0,02)	0,32 (0,02)	4,60 (0,41)	98,64
			sm (WDS)	1,86	28,61	1,43	53,71	0,04	1,80	0,71	0,46	7,79	96,45
LO542	20	2300	sm (EDX)	1,5	31,2	3,1	54,6		1,7	0,7		6,9	100
H2639	20	2500	sm (WDS)	0.86 (0.23)	27.99 (1.44)	2.34 (0.55)	53.81 (0.21)	0.08 (0.15)	1.60 (0.35)	0.63 (0.09)	0.41 (0.05)	10.06 (1.67)	97,78
			sm (EDX)	1,2	27,9	2,0	55,7		1,9			11,2	100
S 3572	20	2500	sm (WDS)	1,13 (0,12)	28,21 (0,68)	2,21 (0,11)	55,41 (0,75)	0,17 (0,05)	1,63 (0,14)	0,63 (0,04)	0,37 (0,03)	10,03 (0,94)	99,79
			sm (EDX)	1,1	29,5	2,5	54,3		1,7	0,7		10,2	100
S 3570	25	2000	pv (WDS)	1,51 (0,14)	27,30 (0,98)	3,29 (0,72)	54,55 (0,54)	0,07 (0,02)	1,95 (0,67)	0,87 (0,23)	0,45 (0,06)	8,08 (0,42)	98,07
			stv (EDX)			0,6	98,9					0,5	100
S 3571	25	2000	pv (WDS)	0,37 (0,21)	35,66 (2,55)	0,25 (0,12)	57,62 (2,60)	0,12 (0,12)	0,39 (0,43)	0,29 (0,21)	0,17 (0,06)	4,27 (2,58)	99,14

Table 6.2. (suite)

H2641	25	2200	pv (WDS)	0.79 (0.06)	30.12 (0.74)	3.60 (1.17)	55.65 (1.10)	b.d.	1.19 (0.18)	0.88 (0.06)	0.38 (0.03)	6.77 (0.69)	99,38
			stv (EDX)	b.d.	b.d.	0,30	98,12	b.d.	0,07	b.d.	b.d.	0,60	99,09
S 3574	25	2500	sm (WDS)	1,15 (0,64)	27,80 (1,06)	2,30 (0,05)	54,38 (1,02)	0,27 (0,11)	1,60 (0,24)	0,46 (0,06)	0,35 (0,05)	9,40 (0,45)	97,70
			sm(EDX)	1,12	25,55	2,55	58,51		1,53	0,39	0,33	10,02	100

sm : silicate liquide, px : pyroxène, gt : grenat, maj : majorite, pv : pérovskite, stv : stishovite
WDS : données obtenues à la microsonde électronique
EDX : données obtenues au MEB

Table 6.3. Données en wt% de sonde électronique et de MEB pour la phase métallique des échantillons.

Run #	P (GPa)	T (°C)		Fe	Ni	S	Si	Cr	Mn	Co	Mo	W	Total
PR321	3	1700	WDS	59,77 (1,65)	2,19 (1,15)	32,17 (3,05)	0,04 (0,06)	0,86 (0,55)	0,03 (0,02)	0,15 (0,03)	b.d.		95,21
PR320	3	2000	WDS	60,97 (2,34)	2,69 (1,24)	30,85 (2,98)	b.d.	1,23 (0,78)	0,03 (0,05)	0,12 (0,04)	b.d.		95,89
PR319	6	2000	WDS	63,02 (4,35)	2,67 (2,23)	28,74 (2,13)	0,45 (0,36)	0,07 (1,22)	0,02 (0,03)	0,19 (0,03)	b.d.		95,16
BJJB 55	8	1500	EDX	77,0	5,1	17,9							100
H 2629	10	1500	EDX	72,9	4,7	22,4							100
H2636	10	2000	WDS	58,95 (2,35)	5,34 (1,81)	33,5 (3,95)	0,06 (0,05)	b.d.	b.d.	0,17 (0,06)	1,70 (0,17)	b.d.	99,72
			EDX	55,1	8,9	35,6	0,4						100
H2635	10	2500	WDS	74.40 (1.09)	5.46 (0.74)	16.79 (1.39)	b.d.	0.05 (0.03)	b.d.	0.14 (0.02)	0.83 (0.06)	0.39 (0.15)	98,06
			EDX	73,5	6,3	19,2	b.d.	0,4				0,6	100
H2633	15	1600	EDX	72,2	8,0	18,5	1,2						100
H2637	15	2000	métal perdu au cours du polissage										
H2638	15	2500	WDS	77,47 (2,92)	5,26 (0,49)	14,47 (5,30)	b.d.	0,22 (0,03)	b.d.	0,09 (0,04)	0,88 (0,07)	1,55 (0,26)	99,94
			EDX	80,4	5,5	12,6						1,5	100
S 3567	20	2000	WDS	59,1 (1,70)	6,13 (5,66)	34,11 (6,81)	0,25 (0,14)	0,10 (0,07)	0,07 (0,05)				99,76
			EDX	60,6	5,7	33,3	0,1		0,2				100
S 3568	20	2000	WDS	74,83 (4,45)	3,45 (1,06)	20,90 (1,18)	0,65 (0,89)	0,07 (0,02)	0,02 (0,01)				99,92
			EDX	72,5	3,6	23,4							100
LO542	20	2300	EDX	74,0	4,2	21,4	0,3						100
H2639	20	2500	WDS	82,55 (0,31)	6,17 (0,33)	8,92 (1,03)	b.d.	0,04 (0,03)	b.d.	0,10 (0,05)	0,75 (0,02)	1,31 (0,14)	99,84
			EDX	78,3	5,8	14,8						1,0	100
S 3572	20	2500	métal perdu au cours du polissage										
S 3570	25	2000	WDS	70,71 (7,95)	5,16 (2,80)	23,81 (10,34)	0,29 (1,27)	b.d.	b.d.				99,97
			EDX	68,2	5,5	26,4							100

Table 6.3. (suite)
WDS : données obtenues à la microsonde électronique

S 3571	25	2000	WDS	76,89 (3,88)	4,9 (0,88)	18,15 (2,64)	b.d.	0,05 (0,02)	b.d.				99,99
			EDX	78,4	4,9	16,7							100
H2641	25	2200	WDS	65.54 (5.09)	3.94 (1.14)	27.04 (4.89)	b.d.	0.06 (0.01)	b.d.	0.07 (0.04)	1.16 (0.54)	0.52 (0.09)	98,33
S 3574	25	2500	WDS	68,50 (3,68)	4,94 (2,13)	24,67 (3,64)	0,02 (0,03)	0,12 (0,06)	b.d.				98,25
			EDX	75,18	5,43	19,05	0,19	0,15					100

EDX : données obtenues au MEB

6.2. Changements texturaux au cours de la fusion et diagramme de phase:

Aux conditions de HP-HT de nos expériences, la phase métallique présente dans tous nos échantillons est un alliage liquide Fe-Ni-S, qui a trempé en une structure fine (Figure 6.2). Le métal des échantillons H2637 et S3572 a été perdu au cours du polissage. Pour les échantillons obtenus à conditions super-liquidus, la trempe du silicate liquide n'a pas produit un verre mais une structure typique constituée de cristaux de trempe (Figure 6.3). Le pyroxène et le grenat sont les deux phases cristallines existantes entre 8 et 15 GPa (Table 6.1 et Fig.6.1(b) et 6.2 (a)). A 20 et 25 GPa et 2000°C, les phases de haute pression de l'enstatite sont obtenues au sein de nos échantillons (voir diagramme de phases P-T de l'enstatite en annexe 3.1), i.e., la majorite et la pérovskite respectivement (Fig.6.4 et 6.5). A 25 GPa, la pérovskite est stabilisée avec de la stishovite (Fig.6.5).

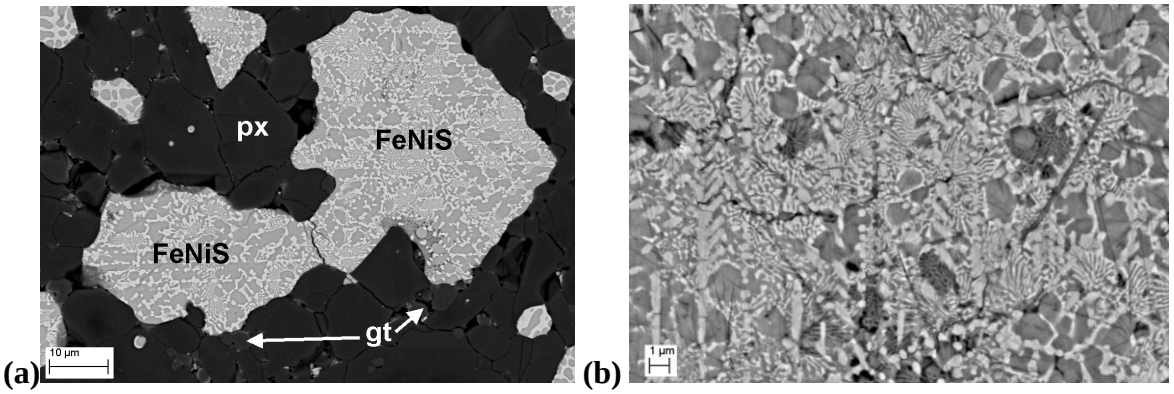
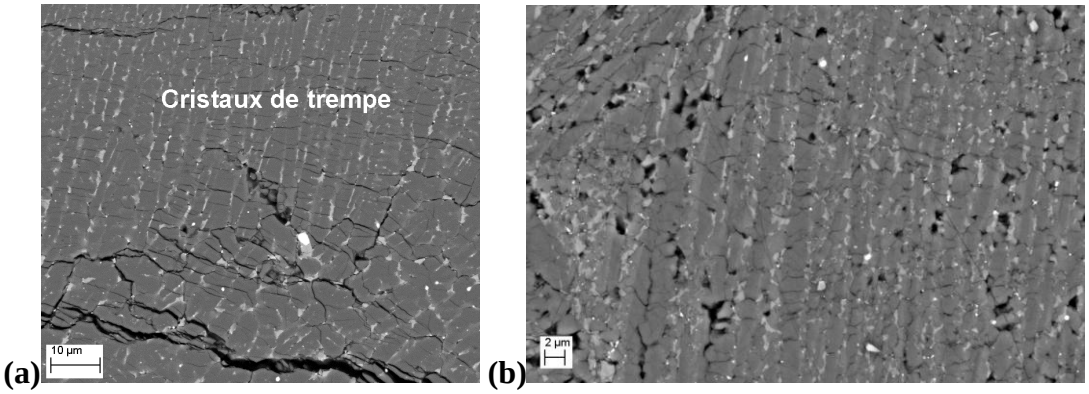
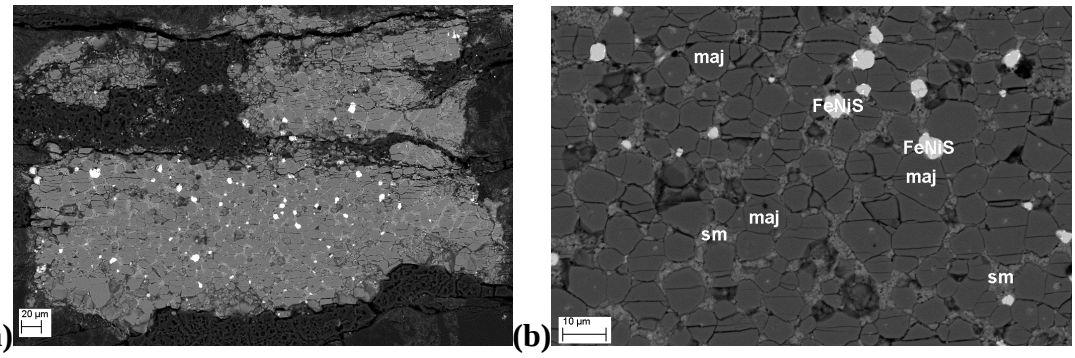


Figure 6.2. Images en électrons rétrodiffusés de la phase métallique de l'échantillon BJJB55 **(a)** On observe la structure de trempe typique des phases métalliques de tous nos échantillons à HP-HT entre 3 et 25 GPa. La phase claire est pauvre en soufre, la phase sombre est riche en soufre. Egalement, le pyroxène (px) et le grenat (gt) sont présents. **(b)** vue rapprochée de la phase métallique.



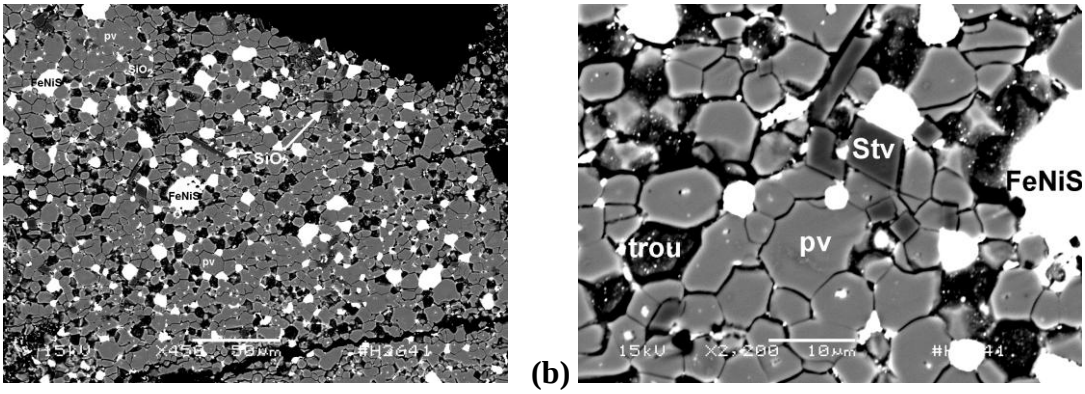
(a) (b)

Figure 6.3. Images en électrons rétrodiffusés de la structure de cristaux de trempe du silicate liquide des échantillons S3572-20 GPa-2500°C-30 s **(gauche)** et S3574 **(droite)**.



(a) (b)

Figure 6.4. Images en électrons rétrodiffusés de l'échantillon S3567-20 GPa-2000°C-5 minutes. **(a)** Vue d'ensemble **(b)** Vue rapprochée illustrant la présence de cristaux de majorite, de silicate liquide entre les grains, et de l'alliage Fe-Ni-S.



(a) (b)

Figure 6.5. Images en électrons rétrodiffusés de l'échantillon H2641-25 GPa- 2200°C- 5 minutes. **(a)** Vue d'ensemble sur laquelle on peut observer la structure très fine des cristaux, de pérovskite, en équilibre avec la stishovite SiO_2 et l'alliage Fe-Ni-S. **(b)** Vue rapprochée des cristaux de pérovskite et de stishovite.

Nous avons établi la première ébauche du diagramme de phases en pression et température d'une chondrite à enstatite. Ainsi, les domaines de stabilité des phases silicatées, ainsi que les limites solidus et liquidus sont proposées pour la première fois. La Figure 6.6 présente nos résultats comparés aux diagrammes de phases d'Allende (Agee e t al. 1995 ; Asahara et al., 2004) et de la péridotite KLB-1 (Zhang and Herzberg, 1994 ; Tronnes and Frost, 2002).

Nous avons également calculé les coefficients de partage de plusieurs éléments. Les résultats sont présentés dans les Figures 6.7, 6.8, 6.9, 6.10, et 6.11.

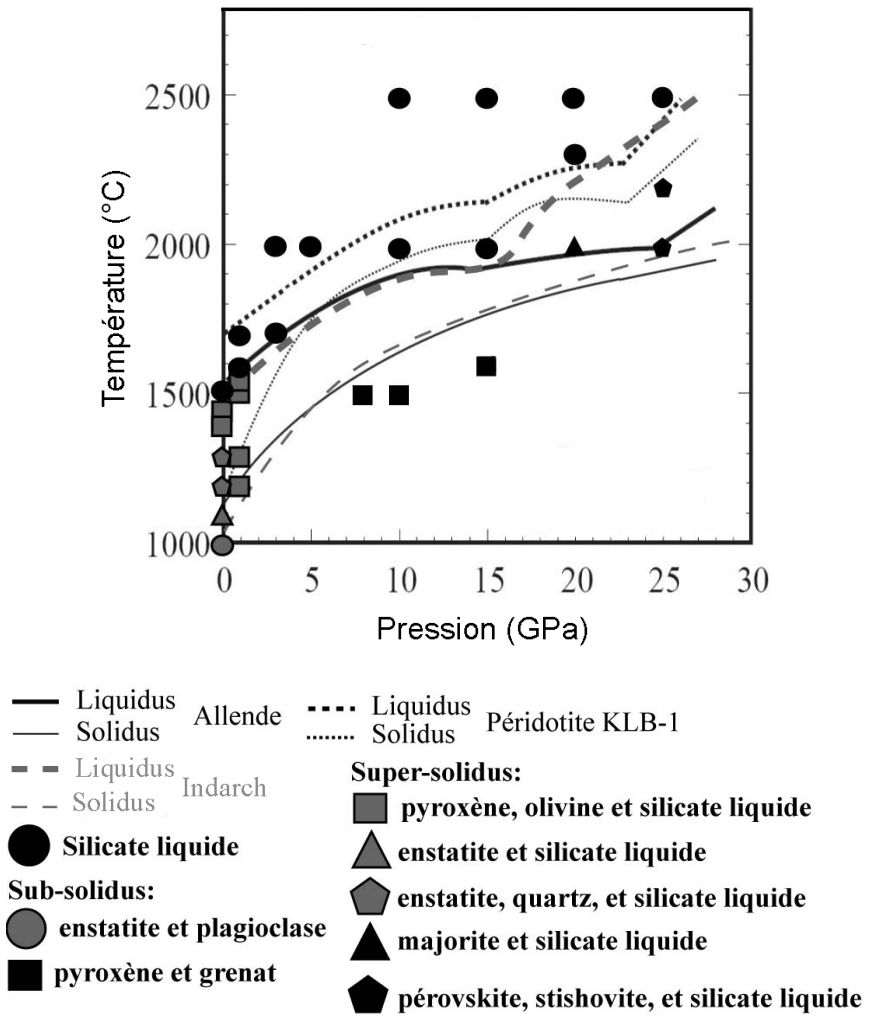


Figure 6.6. Diagramme de phase P-T présentant un solidus (ligne fine grise en pointillés) et un liquidus (ligne épaisse grise en pointillés) pour la chondrite à enstatite Indarch. A titre de comparaison, le liquidus (ligne épaisse noire solide) et le solidus (ligne fine noire solide) de la chondrite carbonée CV3 Allende (Agee et al., 1995 ; Asahara et al., 2004) et ceux de la péridotite KLB-1 (liquidus : ligne noire épaisse en pointillés, solidus : ligne noire fine en pointillés) (Zhang and Herzberg, 1994 ; Tronnes and Frost, 2002) sont présentés.

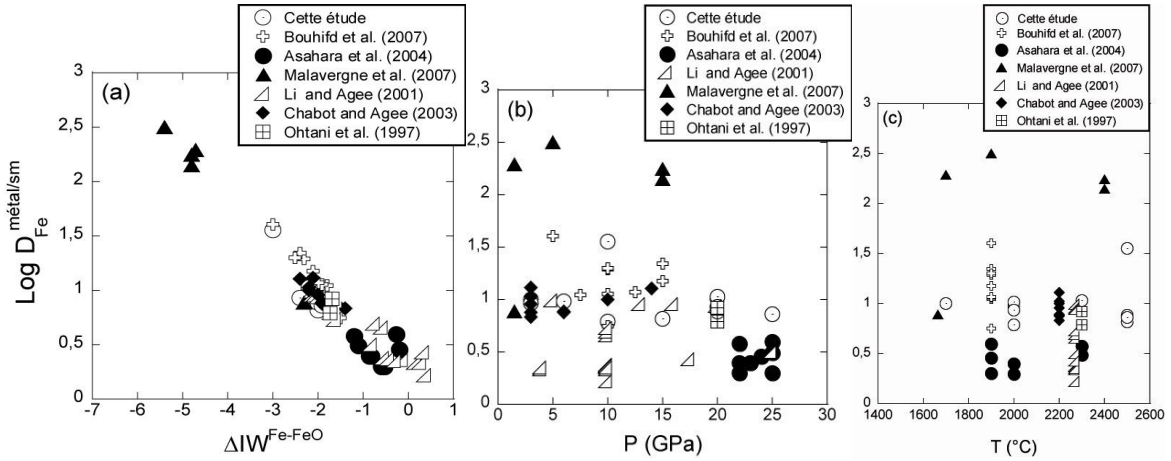


Figure 6.7. Partage du fer entre la phase métallique et le silicate liquide (SL) en fonction de la f_{O2} des échantillons (exprimée par rapport au tampon IW) **(a)**, de la pression **(b)** et de la température **(c)**. Les données de la littérature comparables à notre étude sont aussi représentées.

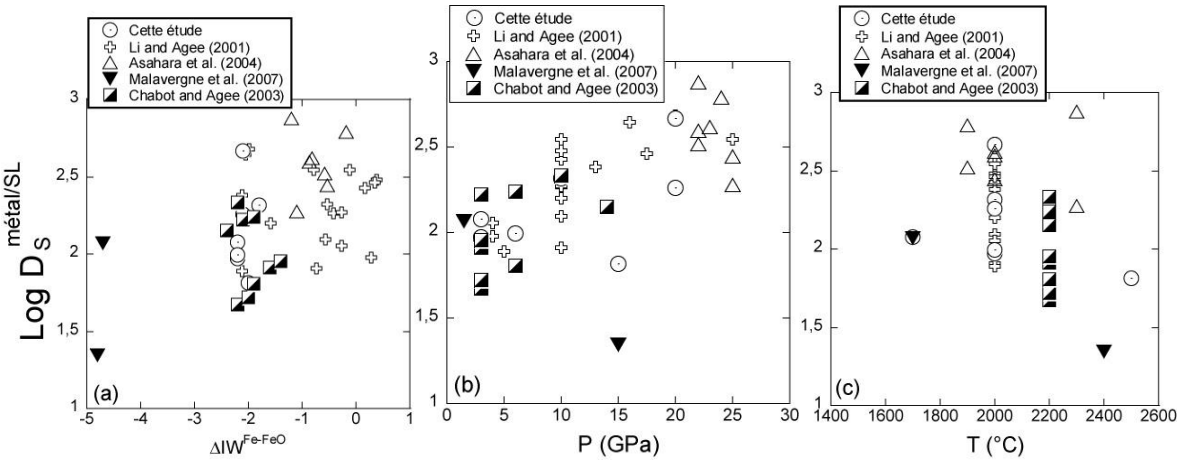


Figure 6.8. Partage du soufre entre la phase métallique et le silicate liquide (SL) en fonction de : **(a)** la f_{O2} des échantillons (exprimée par rapport au tampon IW), **(b)** la pression, et **(c)** la température. Les données de la littérature comparables à notre étude sont aussi représentées.

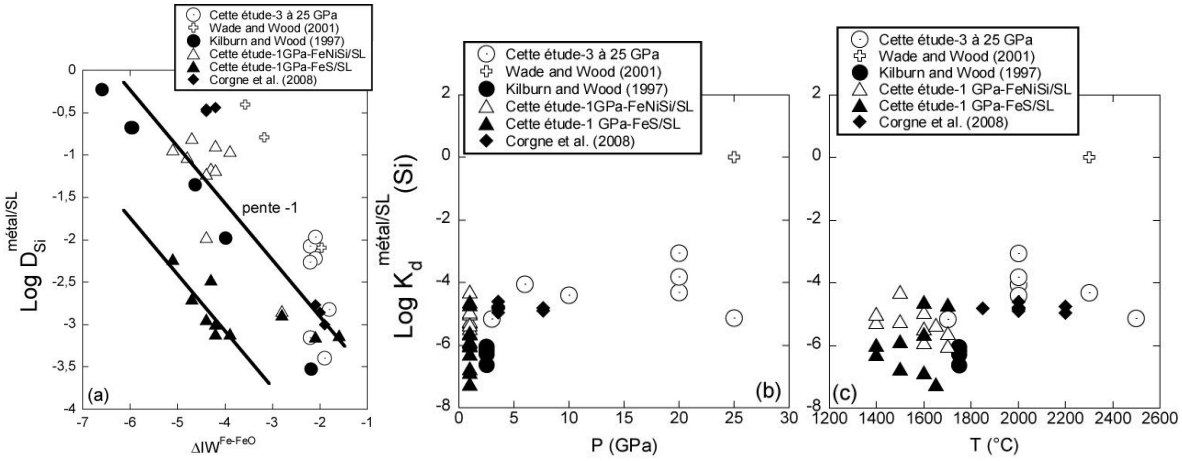


Figure 6.9. Partage du silicium entre la phase métallique et le silicate liquide (SL) en fonction de : **(a)** la f_{O2} des échantillons (exprimée par rapport au tampon IW), **(b)** la pression, et **(c)** la température. Afin de s'affranchir de l'effet de la f_{O2}, l'évolution des coefficients de partage K_d du silicium est étudiée en fonction de P et T. Les données de la littérature comparables à notre étude sont aussi représentées, ainsi que les données de notre étude à 1 GPa. Pour cette dernière, nous présentons les K_d(Si) calculés entre le silicate liquide et chaque phase métallique, i.e. celle riche en S (FeS), et celle pauvre en S (alliage Fe-Ni-Si).

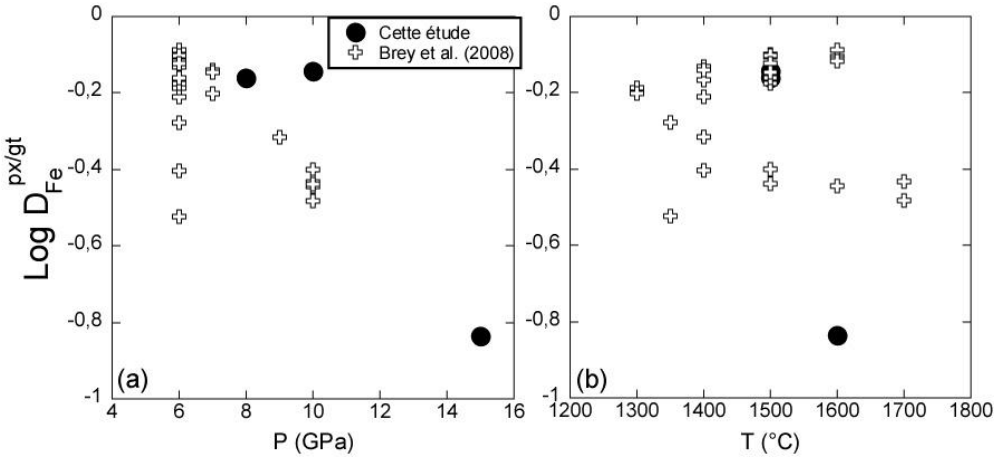


Figure 6.10. Evolution du coefficient de distribution D du fer entre le pyroxène (px) et le grenat (gt), en fonction de **(a)** la pression, et **(b)** la température. Nous avons comparé nos données à celles de Brey et al. (2008).

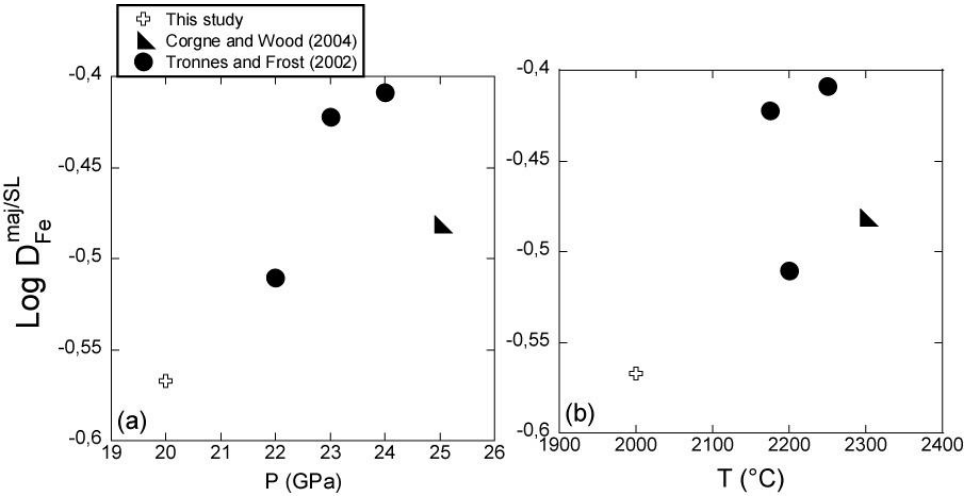


Figure 6.11. Evolution du coefficient de distribution D du fer entre la majorite et le silicate liquide (SL), en fonction de **(a)** la pression, et **(b)** la température. Les données de la littérature comparables à notre étude sont aussi représentées.

6.3. Discussion :

6.3.1. Présence ou absence de stishovite :

A 20 GPa, 2000°C (échantillons S3568 et S3567), en plus du métal liquide trempé, nous observons la présence de silicate liquide trempé, de majorite, et uniquement dans un des deux échantillons (S3568) la formation de stishovite. Dans l'échantillon S3568 du Si métal a été ajouté à la composition de départ. Cet ajout de Si à notre produit de départ a pour but de réduire les conditions d'oxydo-réduction de l'expérience, comme cela a déjà été observé dans des études antérieures (e.g., Malavergne et al, 2004). Cet ajout devrait aussi avoir pour conséquence d'augmenter fortement la concentration en Si de la phase métallique à HP-HT. Un simple calcul de bilan de masse nous indique que si les 2 wt% de Si ajoutés à la composition de départ sont incorporés en totalité dans la phase métallique, alors la concentration en Si du métal de l'échantillon devrait être autour de 11 wt%. Or, la concentration réellement observée est de 0.6 wt% (Table 6.3). Ceci nous indique une très légère augmentation de Si dans le métal par rapport à l'échantillon S3567 (0.25 wt% dans les mêmes conditions de P et T) pour lequel aucun ajout de Si n'a été effectué. Par contre, la concentration de SiO_2 dans le silicate liquide a augmenté de 12.4 wt%. Par conséquent, le Si métallique ajouté initialement à Indarch s'est massivement oxydé, rendant le silicate liquide de l'expérience plus riche en SiO_2 (c.f. Table 6.2). Cette augmentation de la teneur en SiO_2 du silicate liquide favorise l'atteinte

d'une saturation et donc la formation de cristaux de SiO_2, ce qui est effectivement observé avec la présence de stishovite.

A 25 GPa, 2000°C, une capsule en MgO monocristallin a été utilisée pour l'échantillon S3571. La f_{O2} de cet échantillon est inférieure à celle de l'échantillon S3570 obtenu dans les mêmes conditions de P et T mais avec une capsule en graphite (Table 6.1). Des grains de stishovite sont observés avec la pérovskite dans l'échantillon S3570, alors que l'échantillon S3571 est dépourvu de stishovite. Ceci peut être expliqué simplement par la réaction suivante : $MgO_{\text{capsule}} + SiO_{2\,\text{stishovite}} \Rightarrow MgSiO_{3\,\text{pérovskite}}$. Ainsi, une partie de la capsule a réagi avec l'échantillon, changeant la chimie de notre système de départ. Ce phénomène de « contamination » par la capsule a déjà été observé par des études antérieures (e.g., Malavergne et al, 2004). Nous avons donc utilisé en priorité des capsules en graphite pour cette étude.

En plus du métal liquide trempé, de la majorite, du silicate liquide trempé et des grains de stishovite ont été caractérisés dans l'échantillon LO542 (20 GPa, 2300°C). Ces grains de stishovite sont présents sous forme de longues aiguilles aux bords de l'échantillon exclusivement. Ce type de microstructures est classiquement associé à une cristallisation se produisant au cours d'une trempe rapide (e.g. Tronnes et Frost, 2002). Cette observation texturale, renforcée par le fait qu'aucun grain de stishovite n'a été caractérisé dans l'échantillon S3567 (obtenu à 20 GPa, 2000°C), nous conduit à la conclusion que les grains de stishovite observés dans LO542 se sont formés au cours de la trempe. Ainsi, la présence de SiO_2 dans cet échantillon ne constitue pas un argument supplémentaire pour l'élaboration du diagramme de phase d'Indarch.

6.3.2. Relations de phases d'Indarch avec la pression et la température :

Tout d'abord, cette étude montre les différences concernant la fusion à haute pression entre une péridotite et les météorites Allende et Indarch, deux chondrites carbonée et à enstatite, respectivement. Pour Allende, les dernières phases cristallines présentes avant la fusion sont l'olivine suivie du grenat à partir de 14 GPa pour finir avec la pérovskite au-delà de 20 GPa (Agee et al, 1995 ; Asahara et al, 2004). Les températures du liquidus varient de 1500°C à environ 2200°C entre la pression atmosphérique et 25 GPa (Agee et al, 1995 ; Asahara et al, 2004). Pour la péridotite, les dernières phases cristallines présentes avant la fusion sont identiques à Allende sauf au-delà de 20 GPa puisque la magnésiowüstite est la dernière phase à

fondre (Zhang et Herzberg, 1994, Tronnes et Frost, 2002). Les températures du liquidus varient de 1700°C à environ 2500°C entre la pression atmosphérique et 25 GPa (Zhang et Herzberg, 1994, Tronnes et Frost, 2002). Pour Indarch, nous pouvons obtenir ces données en nous aidant des résultats de nos expériences de multi-enclumes, mais aussi des calculs thermodynamiques réalisés par MELT (Malavergne et al, 2009, manuscrit mis en annexe qui est actuellement en révision à Icarus) lorsque nos expériences ne nous permettaient pas de trancher sans ambiguité (entre 3 et 15 GPa). Ainsi, pour Indarch, les dernières phases cristallines présentes avant la fusion sont le pyroxène sous 6 GPa, le grenat entre 6 et 15 GPa, la majorite entre 15 et 25 GPa. A partir de 25 GPa, nos expériences ne nous permettent pas de trancher de façon univoque en faveur de la pérovskite. Les températures du liquidus varient de 1500°C à environ 2500°C entre la pression atmosphérique et 25GPa. A partir de 20 GPa environ, le liquidus de la péridotite et d'Indarch deviennent très proches, alors qu'à plus basse pression, celui d'Indarch reste inférieur d'environ 200 à 300°C. En effet, vers 15 GPa, le liquidus d'Indarch semble subir une forte augmentation. Or à ces pressions, deux changements importants se produisent: la coésite est transfomée en stishovite (voir diagramme de phase du SiO_2 en annexe 3.2), et le pyroxène en majorite. L'activité de SiO_2, composant majeur de ce système, se trouve fortement perturbée et pourrait être en partie à l'origine de ce changement de pente dans le liquidus.

Nous devons évidemment tenir compte du fait qu'Indarch a été oxydée au cours de nos expériences puisque d'un état d'oxydo-réduction initial proche de IW-6 (McCoy et al, 1999), nos échantillons de multi-enclumes sont en moyenne autour de IW-2. Dans le chapitre 5, nous avons pu montrer l'importance de ce paramètre sur les relations de phases et particulièrement sur le liquidus. Ainsi, aux conditions rédox réelles d'Indarch, le liquidus à haute pression sera plus élevé que celui trouvé ici. L'origine de cette oxydation n'est pas claire : est-elle due à un ou plusieurs éléments de l'assemblage, ou bien à notre façon de charger l'échantillon dans la capsule ? Nous avons utilisé plusieurs assemblages différents sans modifier ce résultat. Sans doute faudrait-il, dans l'avenir, essayer de charger ce type d'expérience de façon très différente . Quoi qu'il en soit, cette première étude HP-HT effectuée sur Indarch jette les bases pour une étude ultérieure plus approfondie. De plus, il se trouve que les conditions rédox de nos expériences sont bien adaptées à celles qui ont pu régner au moment de la formation du noyau terrestre (e.g. Chabot et al, 2006 ; Wade et Wood, 2005).

6.3.3. Evolution de la composition d'Indarch en fonction de la pression et de la température :

6.3.3.1. Les phases opaques : métal et sulfures :

Dans nos échantillons de multi-enclumes, les phases opaques ont subi un changement majeur par rapport à Indarch, mais aussi par rapport à nos échantillons de piston-cylindre décrits dans le chapitre 5. En effet, dans notre étude précédente effectuée à 1 GPa (c.f. Chapitre 5), deux liquides immiscibles très riches en Fe sont présents : le premier ayant une composition de type FeS (vestige de la troilite), le second étant un alliage Fe-Ni-C (vestige de la kamacite). A plus haute pression, nous n'avons plus qu'un seul liquide riche en Fe. La concentration en S de ce liquide évolue d'une façon importante. Nous pouvons regrouper nos échantillons en trois familles distinctes en fonction de leur concentration en S : (1) la première possède des teneurs en S autour de 15-16wt%, la pression de ces échantillons est toujours supérieure à 6 GPa, (2) la seconde possède des teneurs autour de 21-22wt%, (3) la dernière des teneurs moyennes entre 28 et 31wt%. Si nous traçons la concentration de S du métal en fonction de la pression, de la température et des conditions redox, nous n'obtenons aucune corrélation. En parallèle, aucun enrichissement significatif en S n'a été observé dans les silicates. Comment pouvons-nous expliquer ce résultat?

La majorité de nos expériences a été réalisée avec une capsule en graphite, seuls 3 échantillons ont été chargés dans des capsules en MgO. Finalement, nos expériences ayant des concentrations en S autour de 16 wt% et 21 wt% permettent de confirmer la miscibilité du système Fe-S-C, comme cela a été montré récemment par Corgne et al. (2008a) à haute pression et haute température. Dans l'étude de Corgne et al. (2008a), la miscibilité totale est réalisée au delà de 5 GPa. Nous constatons une forte diminution de la teneur en S à 8 GPa, confirmant leurs résultats. Ainsi, la seule façon d'expliquer les teneurs en S de l'ordre de 30wt% dans certains de nos échantillons (c.f. Table 6.3) réalisés avec des capsules en graphite reste la conjugaison de deux phénomènes : l'oxydation du métal, ajouté à une perte partielle de la kamacite au cours de l'expérience. En effet, ces phases sont les premières phases à fondre, le risque de les perdre en partie tout au long de la durée de l'expérience reste alors important. Les photos MEB de certains de nos échantillons ont révélé leur présence à l'intérieur de la capsule (e.g., Figure 6.12). Cette perte partielle de la partie métallique reste aléatoire (fractures de la capsule, porosité), mais a déjà été observée dans plusieurs études précédentes (e.g. Corgne et al, 2007 ; Li et Agee, 2001 ; Agee et al, 1995). Il est important de noter que dans les études expérimentales de Li et Agee (2001) et Agee et al (1995) réalisées à

partir de chondrites naturelles (ayant des proportions plus faibles de FeS et Fe-Ni qu'Indarch), chargées dans des capsules en graphite, il n'est pas mentionné la présence de deux liquides immiscibles entre 1 et 4 GPa. Cependant, Agee et al (1995) mentionnent clairement une perte de Fe dans la capsule au cours de leurs expériences riches en sulfures de fer.

Pour les 3 échantillons réalisés avec une capsule en MgO, les teneurs en S sont respectivement autour de 22 wt% à 10GPa et 1500°C, et de 16 wt% à 10 GPa et 2500°C mais aussi à 25 GPa et 2000°C. Ces compositions sont en accord avec les diagrammes de phases du système Fe-FeS obtenu à HP-HT (Fei et al., 1997, 2000 ; Stewart et al, 2007).

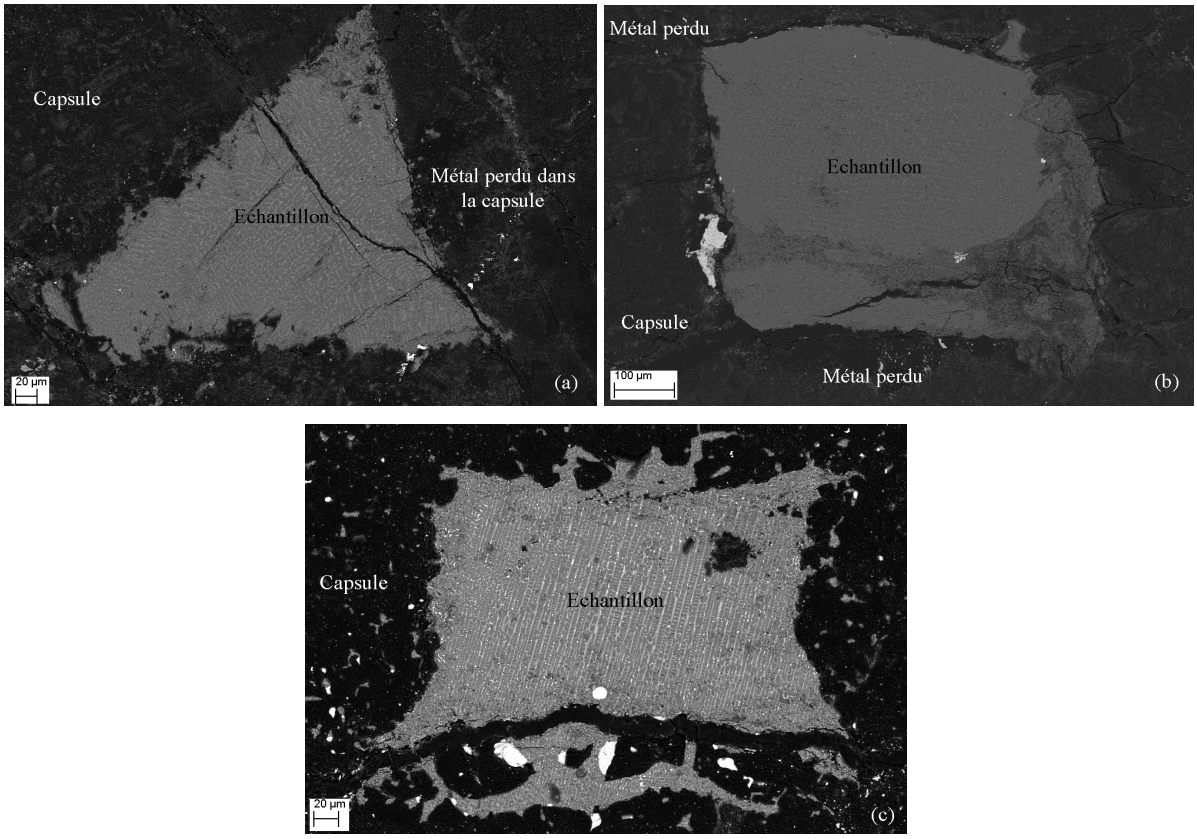


Figure 6.12. Images en électrons rétrodiffusés des échantillons contenus dans une capsule en graphite: **(a)** H2637-15 GPa-2000°C-30 min, **(b)** H2639-20GPa-2500°C-4 min, **(c)** H2636-10GPa-2000°C-20min. On observe la présence de phases blanches brillantes dans la capsule. Ces phases sont métalliques, et caractéristiques de leur perte au cours de l'expérience.

6.3.3.2. Les silicates :

Pour comprendre l'évolution en composition du silicate liquide, nous avons réalisé plusieurs figures. Les Figures 6.13 et 6.14 représentent les concentrations en wt% d'éléments obtenues dans le silicate liquide à 2000°C et 2500°C en fonction de la pression. A 2000°C, la teneur en FeO du silicate liquide augmente avec la pression, celle en SiO_2, Cr_2O_3 et S diminuent légèrement alors que les concentrations en MgO, Al_2O_3, CaO, MnO ne montrent pas d'évolution claire. A 2500°C, pour des fO_2 comparables, nous n'observons pas d'évolution significative de la concentration en SiO_2, MgO, Al_2O_3, CaO, MnO en fonction de la pression. La teneur en FeO révèle une diminution avec la pression alors que celle de S augmente légèrement.

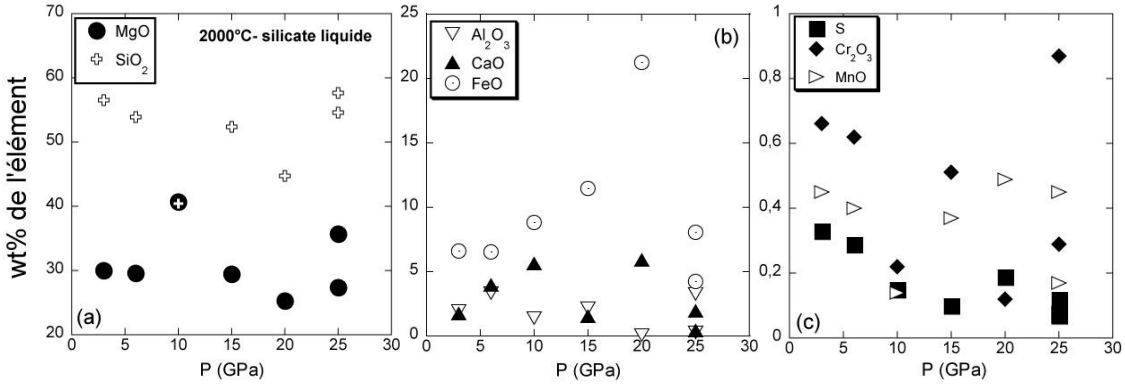


Figure 6.13. Graphes représentant l'évolution avec la pression, à une température de 2000°C, de la concentration en wt% des éléments présents dans le silicate liquide: **(a)** Mg et Si, **(b)** Fe, Al, et Ca, **(c)** S, Cr, et Mn.

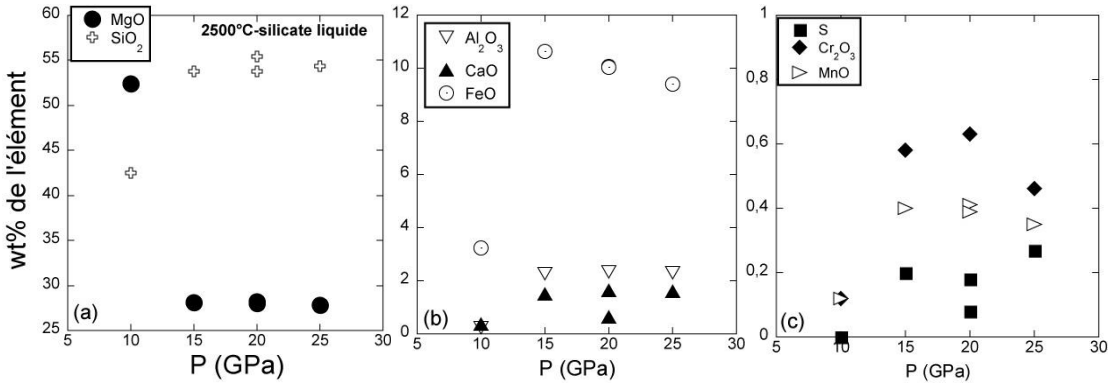


Figure 6.14. Graphes représentant l'évolution avec la pression, à une température de 2500°C, de la concentration en wt% des éléments présents dans le silicate liquide : **(a)** Mg et Si, **(b)** Fe, Al, et Ca, **(c)** S, Cr, et Mn.

Les Figures 6.15, 6.16, et 6.17 représentent les concentrations en wt% des éléments obtenues dans le silicate liquide à pression constante pour différentes températures. A 10 GPa, nous observons une légère augmentation de la teneur en MgO avec la température et une diminution en FeO, MnO, Al_2O_3. Cependant, la fO_2 des échantillons obtenus à 10 GPa varie beaucoup (entre IW-1.8 et IW-3). Ainsi, les variations en composition du silicate liquide à cette pression peuvent être dues à la réduction du silicate liquide. A 15 GPa, la teneur en FeO diminue alors que celles de S et Cr_2O_3 augmentent avec la température. A 20 GPa, les concentrations en CaO et FeO diminuent légèrement avec la température alors que SiO_2 augmente doucement. Aucune variation claire n'est observée pour les autres éléments. Les études publiées jusque là dans des systèmes chondritiques partiellement fondus montrent que la teneur en FeO du silicate liquide est généralement supérieure à celles des minéraux en équilibre avec le liquide silicaté (e.g. Asahara et al., 2004 ; Draper et al, 2003 ; Agee et al, 1995). Ce comportement est aussi observé dans d'autres systèmes (e.g. Brey et al, 2008 ; Tronnes et Frost, 2002 ; Tronnes et al, 1992 ; Corgne and Wood, 2004), et dans nos échantillons. L'évolution de la teneur en FeO dans le silicate liquide reste ambiguë, tout comme dans cette étude puisqu'à 2000°C et 2500°C, nous observons deux comportements opposés (diminution avec la pression à 2000°C, puis une augmentation à 2500°C). Par contre, les silicates liquides obtenus à partir de chondrites naturelles sont généralement moins riches en SiO_2 (des concentrations moyennes autour 40wt% quelles que soient la pression et la température) pour des teneurs en MgO comparables à celles de nos expériences (autour de 30wt%) et des teneurs en fer (variant de 15 à 25 wt%) bien supérieures à celles de notre étude.

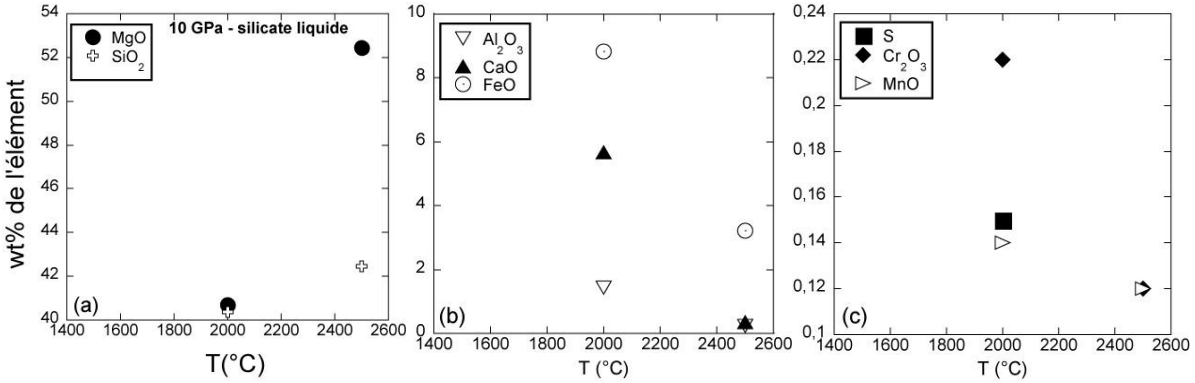


Figure 6.15. Graphes représentant l'évolution avec la température à une pression de 10 GPa de la concentration en wt% des éléments présents dans le silicate liquide: **(a)** Mg et Si, **(b)** Fe, Al, et Ca, **(c)** S, Cr, et Mn.

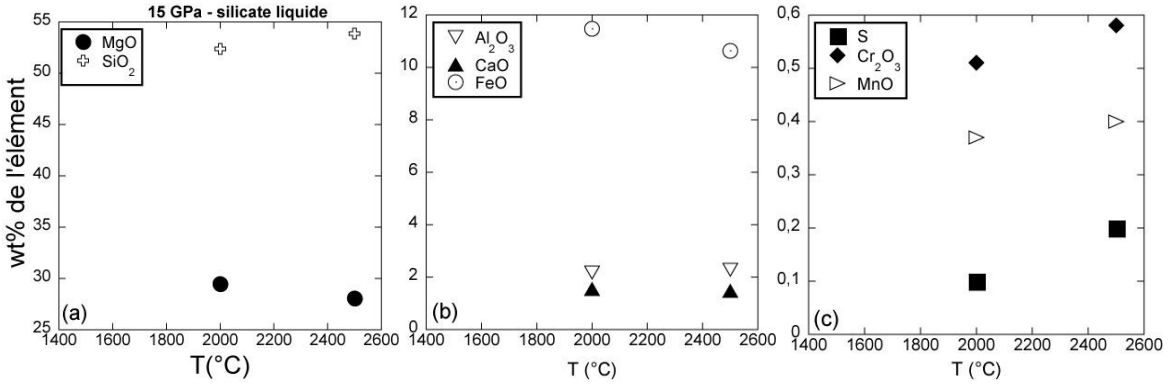


Figure 6.16. Graphes représentant l'évolution avec la température à une pression de 15 GPa de la concentration en wt% des éléments présents dans le silicate liquide: **(a)** Mg et Si, **(b)** Fe, Al, et Ca, **(c)** S, Cr, et Mn.

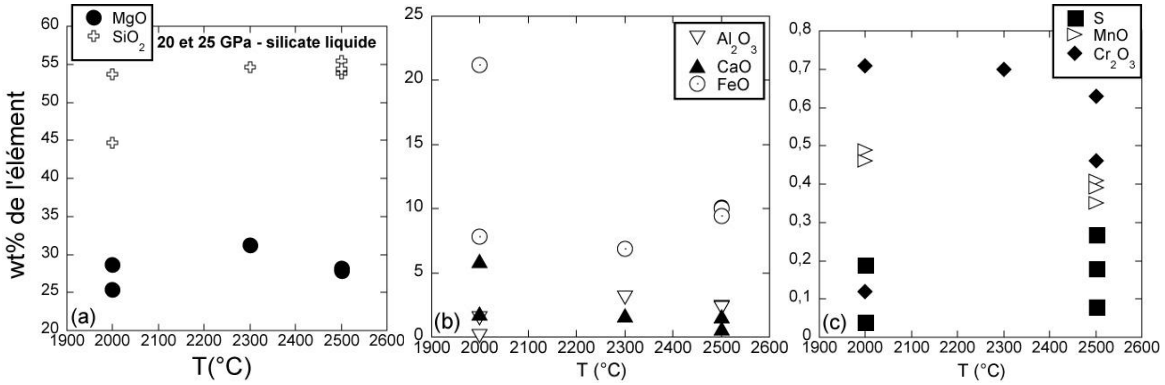


Figure 6.17. Graphes représentant l'évolution avec la température à une pression de 20 et 25 GPa de la concentration en wt% des éléments présents dans le silicate liquide: **(a)** Mg et Si, **(b)** Fe, Al, et Ca, **(c)** S, Cr, et Mn.

Les coefficients de partage de Fe entre pyroxène et grenat déterminés dans notre étude (rapport des concentrations de Fe dans le pyroxène et le grenat) révèlent une diminution assez linéaire avec la pression (Fig.6.10). Ce coefficient est toujours inférieur à 1 indiquant une préférence du Fe pour le grenat. Un comportement similaire a aussi été observé dans une étude récente (Brey et al, 2008) avec des systèmes silicatés très différents des nôtres. Le comportement avec la température est plus délicat à déterminer dans notre étude puisque nos trois coefficients ont été déterminés à 1500 et 1600°C, un intervalle trop petit pour pouvoir comprendre l'évolution de ce coefficient en fonction de la température. Le coefficient de partage de Fe entre majorite et silicate liquide a pu être déterminé à 20 GPa et 2000°C. Ce coefficient est très inférieur à 1, indiquant la préférence de Fe pour le silicate liquide par rapport à la majorite. Notre donnée comparée à celles de la littérature (Corgne and Wood, 2004 ; Tronnes and Frost, 2002) suggère une augmentation de ce coefficient avec la pression mais aussi avec la température (Fig.6.11). Plus de données sont nécessaires pour confirmer ce comportement important. En résumé, les données de partage que nous venons de discuter nous permettent de conclure qu'un matériau chondritique subissant un processus de différenciation planétaire à haute pression et haute température (entre 20 et 30 GPa et entre 2000 et 2500°C) va concentrer son FeO plutôt dans le silicate liquide. Cette concentration aura tendance à diminuer au fur et à mesure de la croissance du corps planétaire. Si cette différenciation planétaire ne fait plus intervenir de fusion du matériau, alors le FeO des silicates se concentrera plus facilement dans les grenats, ce processus étant favorisé dans les profondeurs (entre 5 et 15 GPa) du manteau.

Si la Terre s'est formée en partie à partir de matériaux de type chondrites à entatite, les compositions des silicates liquides de notre étude peuvent représenter les teneurs possibles du manteau de notre proto-Terre. Dans la Table 6.4, nous avons répertorié les concentrations en éléments majeurs d'Indarch, de sa partie silicatée, la moyenne des silicates liquides (SL) de notre étude obtenus entre 2000 et 2500°C puis les teneurs calculées par Palme and O'Neill (2003) pour le manteau terrestre primitif, c'est à dire avant la formation de la croûte, mais après la ségrégation du noyau. Nous remarquons que les teneurs en Fe et Si des SL de nos expériences sont proches de celles estimées pour le manteau. Par contre, les teneurs en Mg de SL de notre étude sont deux fois plus petites que celles estimées pour le manteau (Palme et O'Neill, 2003). Tout naturellement, les rapports Si/Fe des SL et du manteau sont similaires, alors que ceux faisant intervenir Mg sont très différents. Le fait que nos expériences aient été oxydées permet une comparaison directe avec les modèles de manteau primitif terrestre puisqu'il était moins réduit qu'Indarch. Nous constatons que même sous des conditions rédox

moins réductrices, le silicate produit au cours de la fusion d'Indarch garde des écarts importants en composition avec les modèles possibles de manteau primitif terrestre, particulièrement avec un déficit en Mg. Ainsi, les minéraux qui cristalliseraient après la fusion d'Indarch pour constituer un manteau planétaire à haute pression ne permettraient pas de produire certaines caractéristiques minéralogiques majeures de la Terre profonde comme la présence d'olivine dans le manteau supérieur jusqu'à la zone de transition, ou même de magnésiowüstite pour le manteau inférieur. Par contre, si l'accrétion terrestre a effectivement débuté à partir de chondrites à enstatite sous des fO_2 moyennes de l'ordre de IW-2 (e.g. Chabot and Agee, 2003 ; Malavergne et al, 2007), cette première étude permet de comprendre quels types de matériaux il faut ajouter au cours de la différenciation terrestre pour être en accord avec la chimie et la minéralogie de la Terre actuelle : des météorites contenant peu de métal et de sulfures, ayant des rapport $(Mg/Si)_{silicate} > 1$, $(Mg/Fe)_{silicate} >3$, $(Al/Si)_{silicate} >0.05$ et $(Si/Fe)_{silicate}$ autour de 3.

.

Table 6.4. Concentrations en wt% des éléments majeurs et rapports d'Indarch, de sa partie silicatée, de la moyenne des silicates liquides (SL) de notre étude obtenus entre 2000 et 2500°C, et des teneurs calculées par Palme and O'Neill (2003) pour le manteau terrestre primitif**.**

	Wt%	
Mg Indarch	10.5	Kong et al (1997)
Al Indarch	7.8	Kong et al (1997)
Si Indarch	24.06	Newsom (1995)
Fe Indarch	7.2	Kong et al (1997)
Mg Indarch silicate	19.8	Moyenne des silicates d'Indarch (c.f. Chapitre 4)
Al Indarch silicate	1.4	Moyenne des silicates d'Indarch (c.f. Chapitre 4)
Si Indarch silicate	25.6	Moyenne des silicates d'Indarch (c.f. Chapitre 4)
Fe Indarch silicate	2.5	Moyenne des silicates d'Indarch (c.f. Chapitre 4)
Mg silicate liquide	11.5	Moyenne des silicates liquides obtenus dans cette étude
Al silicate liquide	1.2	Moyenne des silicates liquides obtenus dans cette étude
Si silicate liquide	25.29	Moyenne des silicates liquides obtenus dans cette étude
Fe silicate liquide	6.8	Moyenne des silicates liquides obtenus dans cette étude
Mg manteau primitif	22.17	Palme et O'Neill (2003)
Al manteau primitif	2.37	Palme et O'Neill (2003)
Si manteau primitif	21.22	Palme et O'Neill (2003)
Fe manteau primitif	6.3	Palme et O'Neill (2003)
Rapports		
(Mg/Si) silicate liquide	0.45	
(Si/Fe) silicate liquide	3.68	
(Al/Si) silicate liquide	0.05	
(Mg/Fe) silicate liquide	1.67	
(Mg/Si) Indarch silicate	0.77	(Mg/Si) Indarch= 0.63
(Si/Fe) Indarch silicate	10.2	(Si/Fe) Indarch=0.60
(Al/Si) Indarch silicate	0.05	(Al/Si) Indarch=0.46
(Mg/Fe) Indarch silicate	7.94	(Mg/Fe) Indarch=0.38
(Mg/Si) manteau primitif	1.04	(Mg/Si) terre globale= 0.91 (Allègre et al 1995)
(Si/Fe) manteau primitif	3.36	(Si/Fe) terre globale=0.61 (Allègre et al 1995)
(Al/Si) manteau primitif	0.11	(Al/Si) terre globale=0.08 (Allègre et al 1995)
(Mg/Fe) manteau primitif	3.52	(Mg/Fe) terre globale=0.55 (Allègre et al 1995)

Pour aller plus loin dans cette analyse, nous avons représenté les rapports massiques en éléments majeurs (Mg/Fe, Si/Fe, Al/Si,et Mg/Si) en fonction des conditions rédox, de la pression, et de la température pour l'ensemble des silicates liquides de notre travail, ce qui signifie que nous avons aussi utilisé les données de piston-cylindre de plus basse température. Les résultats sont représentés dans les Figures 6.18, 6.19, et 6.20 pour chaque rapport.

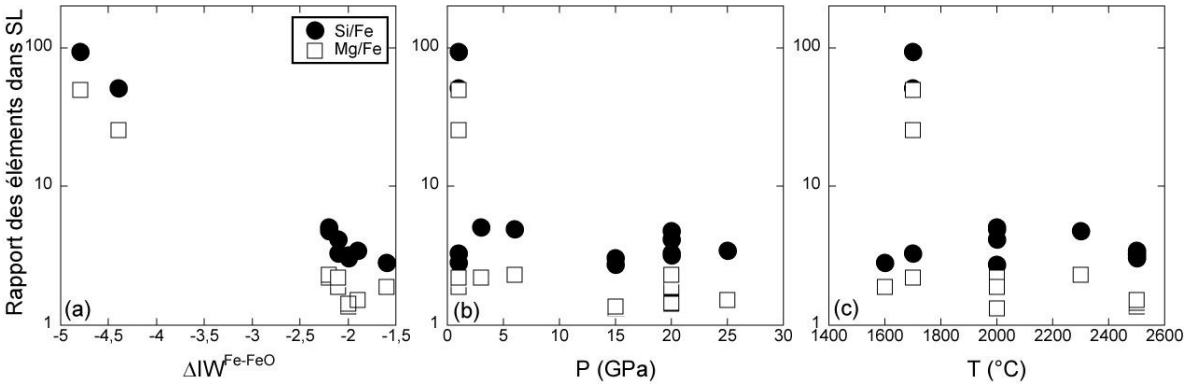


Figure 6.18. Evolution des rapports massiques Mg/Fe et Si/Fe de l'ensemble de nos silicates liquides avec : **(a)** la fO_2 des échantillons correspondants, **(b)** la pression, et **(c)** la température.

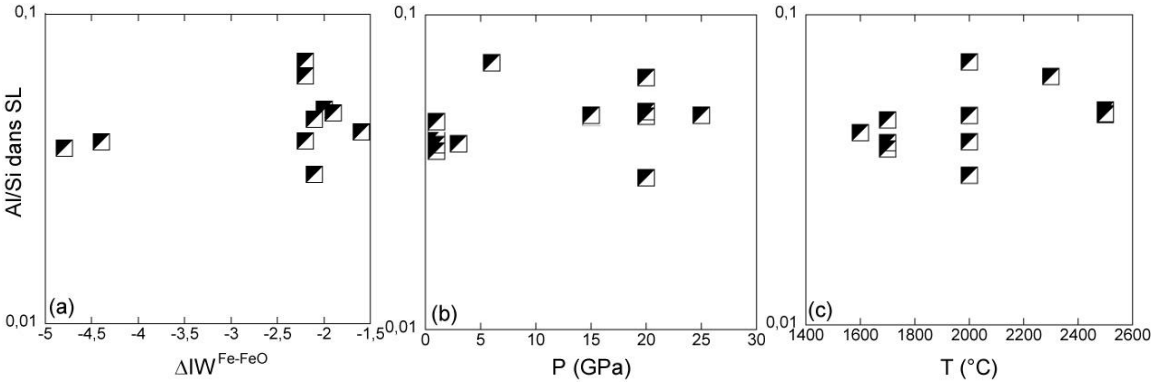


Figure 6.19. Evolution du rapport massique Al/Si de l'ensemble de nos silicates liquides avec : **(a)** la fO_2 des échantillons correspondants, **(b)** la pression, et **(c)** la température.

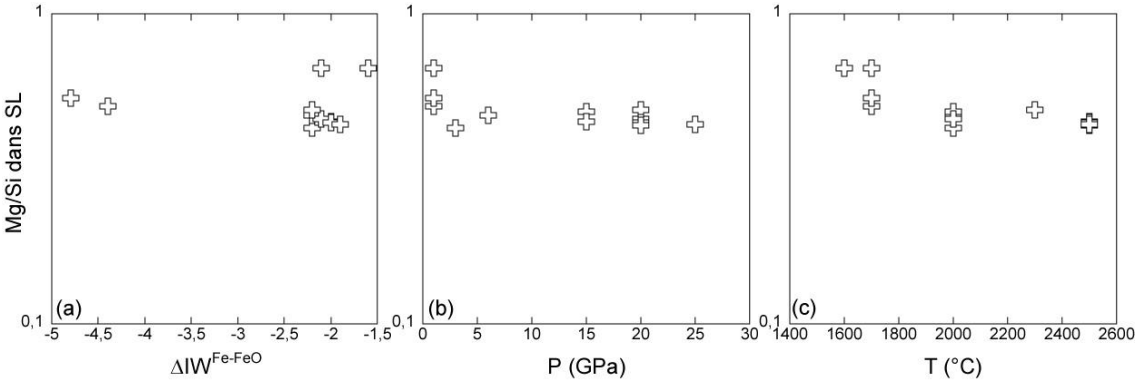


Figure 6.20. Evolution du rapport massique Mg/Si de l'ensemble de nos silicates liquides avec : **(a)** la fO_2 des échantillons correspondants, **(b)** la pression, et **(c)** la température.

Nous remarquons alors, comme cela a déjà été souligné dans le chapitre 5, que les conditions d'oxydoréduction représentent un paramètre très critique, particulièrement pour les rapports Mg/Fe et Si/Fe puisque Fe et Si sont deux éléments très sensibles à la fO_2. Les rapports Mg/Fe et Si/Fe présentent une forte corrélation avec la fO_2, comme nous pouvons le voir sur la Fig. 6.18. Ces mêmes rapports ne montrent aucune corrélation avec la pression et la température. Ainsi, la Figure 6.18 permet de suivre l'évolution de Mg/Fe et Si/Fe au cours de la fusion d'Indarch en fonction de la fO_2. Le rapport Al/Si ne présente aucune corrélation avec la pression, la température mais aussi les conditions rédox (Fig.6.19). Le rapport Mg/Si révèle une légère corrélation avec la température, mais plus difficilement avec la fO_2. Mg/Si varie assez peu avec la pression (Fig.6.20). En conclusion, seule l'évolution du rapport Al/Si ne peut pas être estimé au cours d'un processus de différenciation planétaire faisant intervenir la fusion d'une chondrite à enstatite. Au cours de l'accrétion terrestre, nous constatons qu'il est possible d'obtenir une très grande variation dans la composition de la partie silicatée particulièrement si elle se déroule dans des conditions réductrices au départ, puis de plus en plus oxydantes sur la fin comme nous le voyons sur la Figure 6.21 (e.g. Wade et Wood, 2005 ; Corgne et al, 2008b ; Chabot et Agee, 2003 ; Malavergne et al, 2007).

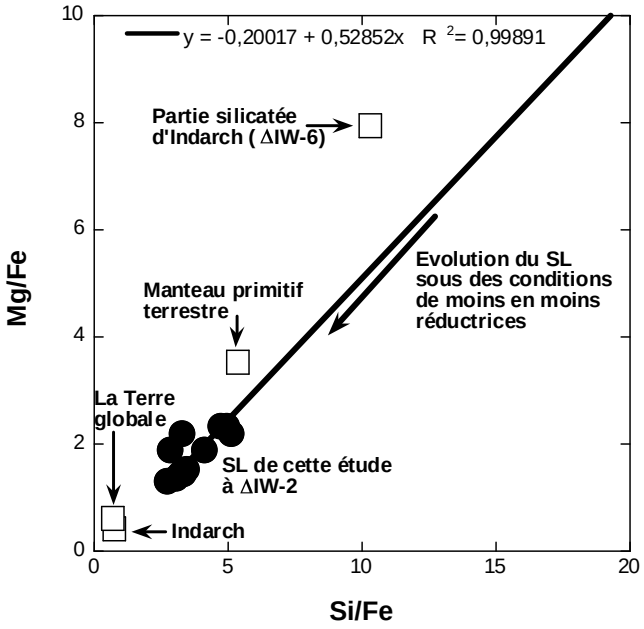


Figure 6.21. Evolution du rapport Mg/Fe en fonction du rapport Si/Fe au cours de l'accrétion terrestre à des conditions d'oxydoréduction de plus en plus oxydantes, par considération des compositions des silicates liquides de nos échantillons, d'Indarch globale, de la partie silicatée d'Indarch, du manteau primitif, et de la Terre globale.

6.3.4. Coefficients de partage entre métal et silicate liquide :

Nos données nous ont permis de calculer les coefficients de partage entre métal et silicates pour différents éléments. La détermination de ces coefficients dans une telle étude constitue un travail important puisqu'elle permet de tester l'équilibre de nos échantillons pour des éléments ayant un partage connu. Ensuite cela offre la possibilité de compléter des données rares pour d'autres éléments. Avant de rentrer dans le détail des résultats, nous voulions rappeler qu'un coefficient de partage dépend de la composition du système étudié (aussi bien des silicates que des métaux), de la pression, de la température et des conditions rédox. Ainsi, des compositions variables auront pour effet un étalement des données même si la pression, la température et la fO_2 sont constantes. Pour cette raison, nous avons fait un « tri » important des données de la littérature, en faisant attention d'être soit dans un système chondritique naturel, soit avec des métaux et des silicates proches en composition. Ensuite, l'évolution du coefficient de partage (wt% de l'élément considéré dans la phase métallique/ wt% de son oxyde dans le silicate) en fonction de la fO_2 donne une information directe sur la valence de

l'élément dans le silicate, ce qui est facilement compréhensible grâce aux équations suivantes (e.g. Gessman et al, 1999 ; Malavergne et al, 2007) :

$$\log(D^{M}_{\text{métal-silicate}}) = A_1(T,P) - \log(\gamma^{M}_{\text{métal}} / \gamma^{M}_{\text{silicate}}) - (x/4)\log fO_2 \text{ (par rapport à IW)} + \log C_1 \quad (1)$$

avec M l'élément étudié, $A_1(T,P) = -\Delta_r G(T,P)/RT$, un paramètre qui ne dépend que de P et T, C_1 est un facteur de conversion des mol% aux wt%, et γ^M le coefficient d'activité de l'élément M. L'équation (1) prédit une dépendance linéaire de $\log(D^{M}_{\text{métal-silicate}})$ avec log fO_2 (par rapport à IW) à P et T constante pour un rapport d'activité constant. La pente théorique (x/4) donne la valence effective de l'élément dans les silicates. Il est aussi possible de déterminer le coefficient de partage de M normalisé par rapport au fer, $K_d^{M}{}_{\text{métal-silicate}}$, comme :

$$K_d^{M}{}_{\text{métal-silicate}} = D^{M}_{\text{métal-silicate}} / (D^{Fe}_{\text{métal-silicate}})^{x/2} \quad (2)$$

avec x la valence de M dans son composé oxydé. Un des avantages de $K_d^{M}{}_{\text{métal-silicate}}$ est qu'à pression et température constante, il est indépendant de la fO_2. Ainsi, les variations de ce coefficient reflètent véritablement des dépendances dues à la pression et à la température.

6.3.4.1. Partage de Fe entre métal et silicate liquide $D_{Fe}^{métal\text{-}SL}$:

Les Figures 6.7 (a), (b) et (c) présentent l'évolution du coefficient de partage de Fe en fonction de la fO_2 (par rapport au tampon IW), de la pression et de la température respectivement. Les données de la littérature comparables à notre étude sont aussi représentées. Il existe un très bon accord entre nos données et celles de la littérature, confirmant le caractère sidérophile très marqué de Fe. Le paramètre qui contrôle de façon majeure $D_{Fe}^{métal\text{-}SL}$ reste la fugacité d'oxygène. La pente de la droite trouvée à partir de nos données donne une valeur de 0.60, ce qui est légèrement supérieur à la pente théorique de 0.5 puisque Fe est attendu sous forme 2+ dans le silicate liquide. Cet écart à la théorie peut être le reflet des incertitudes analytiques liées à notre étude, ou un indicateur du fait qu'il existe une fraction très mineure de Fe^{3+} dans le silicate liquide de nos expériences. En effet, la présence de Fe^{3+} aura pour conséquence d'augmenter la pente de cette droite. Nous notons que $D_{Fe}^{métal\text{-}SL}$ ne présente pas d'évolution claire en fonction de la pression et de la température, renforçant dans ce sens les résultats antérieurs donnés dans la littérature. Dans notre système chondritique, Fe ira de plus en plus facilement dans le noyau avec des conditions de plus en plus réductrices quelles que soient la pression et la température. Donc, la taille du corps planétaire aura peu d'incidence

sur le comportement de Fe.

6.3.4.2. Partage de S entre métal et silicate liquide $D_S^{métal\text{-}SL}$:

Les Figures 6.8 (a), (b), et (c) présentent l'évolution du coefficient de partage de S en fonction de la fO_2 (par rapport au tampon IW), de la pression et de la température. Les données de la littérature comparables à notre étude sont aussi représentées. $D_S^{métal\text{-}SL}$ est toujours supérieur à 1. Tout d'abord, aux vues de nos données et de celles de la littérature, il reste impossible de conclure sur l'évolution $D_S^{métal\text{-}SL}$ en fonction de la température car trop d'études ont été réalisées à 2000°C, n'offrant pas une large gamme de températures explorées. $D_S^{métal\text{-}SL}$ a tendance à diminuer avec la pression et la fO_2, mais l'étalement des données est très important. $D^S_{métal\text{-}SL}$ dépend autant de la pression que des conditions rédox à la différence de $D_{Fe}^{métal\text{-}SL}$. Il faut cependant plus de données avec un système chimique choisi pour pouvoir dégager un comportement clair, puis un modèle d'évolution de $D_S^{métal\text{-}SL}$ avec la pression, la fO_2 puis éventuellement avec la température. Quoi qu'il en soit, au cours d'un processus de ségrégation d'un noyau planétaire, S ira plus facilement dans le noyau si les conditions ne sont pas trop réductrices et si la pression augmente. Donc, la taille du corps planétaire aura une incidence sur le comportement de S vis à vis du noyau : plus le corps planétaire sera de grande taille, plus l'incorporation de S sera facilitée.

6.3.4.3. Partage de Si entre métal et silicate liquide $D_{Si}^{métal\text{-}SL}$:

Les Figures 6.9 (a), (b) et (c) présentent l'évolution du coefficient de partage de Si en fonction de la fO_2 (par rapport au tampon IW), de la pression et de la température. Il faut toutefois souligner que dans notre étude, les analyses de Si dans la phase métallique sont souvent proches des limites de détection, impliquant une incertitude importante dans nos coefficients de partage. Il n'y a que peu de données dans la littérature qui soient directement comparables à notre étude : soit les compositions des phases métalliques sont trop éloignées (e.g. Corgne et al., 2008b, Wade et Wood, 2001), soit ce sont les silicates. Si est lithophile, confirmant le comportement de Si trouvé dans la littérature dans d'autres systèmes (e.g. Kilburn et Wood, 1997 ; Gessman et al, 2001 ; Malavergne et al, 2004 ; Corgne et al, 2008b). $D_{Si}^{FeS\text{-}SL}$ est généralement plus faible que $D_{Si}^{métal\text{-}SL}$. De plus, en théorie, $D_{Si}^{métal\text{-}SL}$ varie en fonction de la fO_2 suivant une droite de pente –1, si nous supposons une valence de 4 pour Si dans le silicate liquide. Nous pouvons effectivement faire passer une droite de pente –1, mais les différences

dans les systèmes chimiques étudiés dans notre étude (différence de composition métallique) et dans la littérature ne permettent pas de mettre en évidence un comportement clair. De plus, la Fig. 6.9 indique qu'il existe une corrélation entre le partage de Si et la pression (confirmant les résultats de Gesmann et Rubie, 2001 et Malavergne et al, 2004 obtenus avec des métaux Fe-Si), mais sans doute aussi avec la température. Ainsi, le partage de Si entre métal et silicate liquide augmente légèrement avec la pression, et la température. En conclusion, un matériau chondritique subissant un processus de ségrégation de son métal, ne pourra pas stocker des quantités de Si significatives dans son noyau s'il est riche en S (c'est à dire une teneur en S> 30wt%), même sous des conditions réductrices. Par contre, si le noyau de ce corps planétaire se forme sous des conditions réductrices et que la concentration de S reste inférieure à 20wt%, alors plusieurs wt% de Si pourront être piégés dans le noyau. Ce processus sera facilité en cours d'accrétion, avec la pression et la température qui augmentent dans le corps planétaire.

6.4. Références bibliographiques :

Agee C. B., Li J., Shannon M. C., and Circone S. (1995) Pressure-temperature phase diagram for the Allende meteorite. *Journal of Geophysical Research* **100**(B9), 17725-17740.

Allègre C. J., Poirier J.-P., Humler E., and Hofmann A. W. (1995) The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **134**, 515-526.

Asahara Y., Kubo T., and Kondo T. (2004) Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**, 421-432.

Bouhifd M.A., Gautron L., Bolfan-Casanova N., Malavergne V., Hammouda T., Andrault D., Jephcoat A.P. (2007) Potassium partitioning into molten iron alloys at high-pressure: Implications for Earth's core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **160**(1), 22-33.

Brey G.P., Bulatov V.K., Girnis A.V., and Lahaye Y. (2008) Experimental melting of carbonated peridotite at 6-10 GPa. *Journal of Petrology* **49**(4), 797-821.

Chabot N. L. and Agee C. B. (2003) Core formation in the Earth and Moon: new experimental constraints from V, Cr, and Mn. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**(11), 2077.

Corgne A. and Wood B.J. (2004) Trace element partitioning between majoritic garnet and silicate melt at 25 GPa. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **143-144**,407-419.

Corgne A., Keshav S., Fei Y., and McDonough W.F. (2007) How much potassium is in the Earth's core? New insights from partitioning experiments. *Earth and Planetary Science Letters* **256**(3-4), 567-576.

Corgne A., Wood B.J., and Fei Y. (2008a) C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **72**(9), 2409-2416.

Corgne A., Keshav S., Wood B. J., McDonough W. F., and Fei Y. (2008b) Metal-silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**(2), 574-589.

Draper D.S., Xirouchakis D., and Agee C.B. (2003) Trace element partitioning between garnet and chondritic melt from 5 to 9 GPa: implications for the onset of the majorite transition in the martian mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **139**(1-2), 149-169.

Fei Y., Bertka C.M., and Finger L.W. (1997) High-pressure iron-sulfur compound, Fe_3S_2, and melting relations in the system Fe-FeS at high pressure. Science **275**, 1621-1624.

Fei Y., Li J., and Bertka C.M. (2000) The equation of state of new iron-sulfur compound (Fe_3S) and its application to modeling of the density of the Martian's core. *Abstract 1722, 31st LPSC.*

Gessmann C.K., Rubie D.C., and McCammon C.A. (1999) Oxygen fugacity dependence of Ni, Co, Mn, Cr, V, and Si partitioning between liquid metal and magnesiowustite at 9-18 GPa and 2200°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **63**(11-12), 1853-1863.

Gessmann C.K., Wood B.J., Rubie D.C., and Kilburn M.R. (2001) Solubility of silicon in liquid metal at high pressure: implications for the composition of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters* **184**(3-4), 367-376.

Kilburn M.R. and Wood B.J. (1997) Metal-silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. *Earth and Planetary Science Letters* **152**(1-4), 139-148.

Kong P., Tadashi M., and Mitsuru E. (1997) Compositional continuity of enstatite chondrites and implications for heterogeneous accretion of the enstatite chondrite parent body. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **61**(22), 4895-4914.

Lee J. and Morita K. (2002) Evaluation of surface tension and adsorption for liquid Fe-S alloys. *Iron and Steel Institute of Japan International* **42**(6), 588-594.

Li J. and Agee C. B. (2001) The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: Implications for the Earth's core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(11), 1821-1832.

Malavergne V., Siebert J., Guyot F., Gautron L., Combes R., Hammouda T., Borensztajn S., Frost D., and Martinez I. (2004) Si in the core? New high-pressure and high-temperature experimental data. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **68**(20), 4201-4211.

Malavergne V., Tarrida M., Combes R., Bureau H., Jones J., and Schwandt C. (2007) New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb: implications for the cores of the Earth and Mars. *Geochimica and Cosmochimica Acta* **71**(10), 2637-2655.

Malavergne V., Berthet S., and Righter K. (2007) Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature : constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet. *Abstract 1737, 38th LPSC.*

Malavergne V., Toplis M.J., Berthet S., and Jones J. (2009) Highly reducing conditions during core formation on Mercury : Implications for internal structure and the origin of a magnetic field. En révision à Icarus.

McCoy T. J., Dickinson T. L., and Lofgren G. E. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics and Planetary Science* **34**, 735-746.

Newsom H. E. (1995) Composition of the Solar System, planets, meteorites, and major terrestrial reservoirs. In *Global earth physics a handbook of physical constants*, Vol. 1 (ed. T. J. Ahrens), pp. 159. Washington, DC American Geophysical Union.

Ohtani E., Yurimoto H., and Seto S. (1997) Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower-mantle minerals: implications for core formation of the Earth. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **100**(1-4), 97-14.

Palme H. and O'Neill H. S. C. (2003) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry*, Vol. 2 (ed. R. W. Carlson), pp. 1-38. Elsevier Science.

Tronnes R. G. and Frost D. J. (2002) Peridotite melting and mineral-melt partitioning of major and minor elements at 22-24.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters* **197**(1-2), 117.

Tronnes R.G.,Canil D., and Wei K. (1992) Element partitioning between silicate minerals and coexisting melts at pressures of 1-27 GPa, and implications for mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters* **111**(2-4), 241-255.

Wade J. and Wood B.J. (2001) The Earth's "missing" niobium may be in the core. *Nature* **409**, 75-78.

Wade J. and Wood B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 78-95.

Zhang J. Z. and Herzberg C. (1994) Melting Experiments On Anhydrous Peridotite KLB-1 from 5.0 To 22.5 GPa. *Journal Of Geophysical Research-Solid Earth* **99**(B9), 17729-17742.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES :

Le travail effectué au cours de ma thèse constitue la première étude systématique à HP-HT de la fusion d'une chondrite à enstatite. Nous avons choisi d'étudier la chondrite à enstatite, de type EH4, nommée Indarch, afin de faire suite à une étude précédente de cette météorite à pression ambiante (McCoy et al., 1999). Egalement, rappelons que les chondrites à enstatite ont une signature isotopique de l'oxygène indiscernable de celle du système Terre-Lune et à ce titre ont été proposées à plusieurs reprises comme matériaux constructeurs de la Terre (Javoy, 1995 ; Javoy, 2005 ; Wänke and Dreibus, 1988).

Notre étude a permis de déterminer les relations de phases d'Indarch entre 1 et 25 GPa, et entre1200°C et 2500°C, simulant ainsi les pressions et températures des profondeurs du manteau supérieur terrestre. Le premier diagramme de phases d'Indarch a été proposé. Ce diagramme apporte une vision complémentaire aux relations de phases à HP-HT d'Allende (une chondrite carbonée, type CV3) et de la péridotite KLB-1 déjà étudiées (Agee et al., 1995 ; Asahara et al., 2004 ; Zhang and Herzberg, 1994 ; Tronnes and Frost, 2002). Entre 3 et 25 GPa, nous observons d'importants changements texturaux au cours de la fusion. La phase métallique est toujours liquide et se compose d'un alliage unique Fe-Ni-S. Les dernières phases cristallines présentes avant la fusion sont le pyroxène sous 6 GPa, le grenat entre 6 et 15 GPa, la majorite entre 15 et 25 GPa. Les températures du liquidus varient de 1500°C à environ 2500°C entre la pression atmosphérique et 25GPa.

La f_{O2} très réduite d'Indarch n'est pas conservée au cours de nos expériences. Ainsi, aux conditions moyennes de f_{O2} de nos expériences, i.e. autour de IW-2, la chimie et la minéralogie d'Indarch subissent de forts changements. La phase silicatée présente un contenu en FeO majeur, et la kamacite initialement riche en Si, ainsi que les monosulfures initialement présents dans Indarch, tels que l'oldhamite, ou la niningérite, ont disparu.

Nous avons alors étudié à 1 GPa l'influence des conditions d'oxydoréduction sur les relations de phases de la météorite, ainsi que sur le comportement de partage métal-silicate des éléments Si, S, Cr, Mn, Ni et Mo, représentatifs des processus de différenciation planétaire se produisant sur un corps parent de composition chondritique. Nos résultats montrent que : (i) les températures du solidus et du liquidus sont élevées d'environ 100°C lorsque des conditions très réduites, similaires à celles ayant prévalu au cours de la formation d'Indarch,

sont atteintes, (ii) l'olivine et le pyroxène sont est les phases sub-liquidus stables aux conditions les plus oxidées, i.e. autour de IW-1.5, (iii) le quartz et le pyroxène sont les phases sub-liquidus stables aux conditions les plus réduites, i.e., $\Delta IW < -4$, (iv) la phase métallique est toujours liquide et se compose de deux liquides immiscibles riches en fer: l'un pauvre en S et riche en C, et l'autre riche en S et pauvre en C. (v) l'alliage Fe-Ni riche en C contient jusqu'à 9.5 wt% de Si à IW-5, (v) des grains de sulfures contenant (Fe, Mg, Mn, Cr, Ca) sont présents en association proche avec le SiO_2 et l'alliage Fe-Ni riche en Si. Les monosulfures de type oldahmite CaS et niningérite MgS sont apparus comme des phases importantes dans certains de nos échantillons. En effet, ils constituent des témoins directs des conditions rédox et de température régnant au moment de l'expérience, donc pour les météorites dans lesquelles ils se forment. Pour cette raison, nous avons entrepris une étude systématique de tous les mécanismes possibles de formation de ces monosulfures à 1 GPa. La compréhension de leur évolution à HP-HT reste un projet en cours (Malavergne et al., 2007).
Puis, nous montrons que Si devient très sidérophile, alors que S devient de plus en plus lithophile avec une f_{O2} décroissante. Par conséquent, cela suggère que l'appauvrissement observé du S dans le manteau silicaté terrestre ne peut pas être expliqué par un équilibre métal-silicate à basse pression (i.e., de 0 à 5 GPa) sous des conditions très réduites. Ceci aurait également des conséquences sur l'identification des éléments légers dans le noyau.

La présence de Si, mais aussi de C, dans l'alliage métallique liquide a un effet significatif sur le partage des éléments mineurs et traces, tels que le Ni et le Mo, entre les liquides métalliques et silicatés. Afin d'apporter de nouvelles contraintes sur les processus de différenciation planétaire et la formation du noyau, nous mettons en évidence la nécessité de quantifier l'effet de Si et de C dans le système Fe-Ni-Si-S-C sur le partage d'éléments mineurs et traces, en particulier dans le but de tester les modèles qui proposent une teneur en Si significative dans le liquide métallique lors de la formation du noyau terrestre.

Notre étude sur le partage des éléments Cr et Mn, entre le métal liquide et le silicate liquide, indique qu'entre 0 à 3 GPa, ces deux éléments changent de comportement, de lithophile à très sidérophile, mais aussi chalcophile, alors que la f_{O2} varie de IW-1.5 à IW-5.

Les résultats obtenus entre 3 et 25 GPa montrent qu'au cours d'un processus de ségrégation d'un noyau planétaire, plus la taille du corps planétaire sera grande, plus S aura une tendance sidérophile. De plus, S ira plus facilement dans le noyau si les conditions ne sont pas trop réductrices. En revanche, un matériau chondritique pourra stocker des quantités de Si significatives, i.e., plusieurs wt%, dans son noyau sous des conditions réductrices à très haute

pression si la concentration de S reste inférieure à 20 wt%. Finalement, les conditions rédox de nos expériences sont bien adaptées à celles qui ont pu régner au moment de la ségrégation du noyau terrestre. Toutefois, la compréhension des conditions de formation du noyau de la Terre basée sur le partage de tous les éléments sidérophiles (modérément et hautement sidérophiles) reste un défi auquel nous espérons encore contribuer dans le futur.

Notre étude permet de proposer un modèle d'évolution d'un matériau chondritique de type EH en train de s'accréter pour former un corps planétaire. En effet, si une EH subit une différenciation planétaire sous des conditions d'oxydo-réduction de plus en plus oxydantes, alors les rapports Mg/Fe et Si/Fe de sa partie silicatée évolueront fortement guidant aussi la minéralogie et la chimie mantellique du corps planétaire. La première conclusion qui ressort de cette étude est qu'il reste impossible d'expliquer toutes les caractéristiques chimiques et minéralogiques de la Terre profonde en prenant une EH comme seul matériau constructeur, même si l'accrétion s'effectue sous des conditions rédox variables. Par contre, notre étude contribuera à mieux cibler l'époque à partir de laquelle de nouveaux matériaux doivent être ajoutés à la proto-Terre, tout en précisant certaines de leurs caractéristiques chimiques majeures.

Afin de compléter le diagramme de phase préliminaire d'Indarch, nous envisageons d'effectuer de prochaines expériences en piston-cylindre et en multi-enclumes. Egalement, nous avons participé à un projet d'expériences de fusion *in-situ* en synchrotron, qui permettra de déterminer à pression constante les relations de phases d'Indarch à température croissante. Ce projet dont les détails expérimentaux et les premiers résultats sont présentés dans l'annexe 5, constitue une innovation importante pour notre travail.

L'étude du partage des éléments trace, V, Zr, Nd, Sc, W, et Mo, entre les différentes phases métallique et silicatée, est un projet que nous désirons mettre en œuvre. Nous envisageons d'effectuer des analyses sur un spectromètre de masse d'ions secondaires à l'échelle nanométrique (nanoSIMS), pour les échantillons aux structures très fines, i.e., grains de taille inférieure à 10 μm. Une collaboration avec Dr. Scott Messenger et Dr. Motoo Ito du Johnson Space Center de la NASA à Houston a déjà été mise en place, et l'élaboration d'échantillons standards, nécessaires à l'obtention des analyses quantitatives, a débuté. Cette machine constitue la dernière génération de microsonde ionique, développée pour les analyses isotopiques et d'éléments trace dans des structures ultra-fines. Pour les échantillons contenant des phases de

silicate liquide et de métal de plus de 30 μm, nous envisageons une analyse des éléments traces par microsonde électronique, et par spectromètre de masse à source plasma et à ablation laser (LA-ICPMS). Le LA-ICPMS est particulièrement adapté pour l'étude des éléments trace dans nos échantillons grâce à une limite de détection très basse, de l'ordre du ppb à plus haute performance.

Enfin, des travaux préliminaires ont été effectués sur la solubilité du carbone dans les phases métalliques à HP-HT (Malavergne et al. 2008). Nous en présentons quelques résultats dans notre étude à 1 GPa et projetons de finaliser ce projet avec d'autres analyses d'échantillons obtenus en multi-enclumes.

Notre étude à HP de la fusion d'une chondrite à enstatite, très réduite, se concentre sur les implications pour la formation et la différenciation terrestre. Par ailleurs, la question des matériaux constructeurs des planètes telluriques, Mercure, Vénus, la Terre, et Mars, reste sans réponse. Ainsi, ce travail a aussi permis d'étudier les conséquences géochimiques et minéralogiques de la formation de Mercure dans des conditions extrêmement réduites (Malavergne et al., 2009, en révision) en considérant que Mercure ait pu s'accréter à partir d'une chondrite à enstatite ou d'une chondrite de type CB très riche en métal.

Références bibliographiques :

Agee C.B., Li J., Shannon M.C., and Circone S. (1995) Pressure-temperature phase diagram for the Allende meteorite. *Journal of Geophysical Research* 100(B9), 17725-17740.

Asahara Y., Kubo T., and Kondo T. (2004) Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 143-144, 421-432.

Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters* 22(16), 2219-2222.

Javoy M. (2005) Where do the oceans come from ? *C.R. Geoscience* 337, 139-158.

Malavergne V., Berthet S., Righter K. (2007) Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature : constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet. *Abstract 1737, 38th LPSC.*

Malavergne V., Gallien J.-P., Berthet S., Bureau H. (2008) Carbon solubility in metallic phases at high pressure and high temperature : preliminary results and application to planetary cores. *Abstract 1340, 39th LPSC.*

Malavergne V., Toplis M.J., Berthet S., and Jones J. (2009) Highly reducing conditions during core formation on Mercury : Implications for internal structure and the origin of a magnetic field. **En révision à Icarus.**

McCoy T.J., Dickinson T.L., and Lofgren G.E. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite : a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics and Planetary Science* 34, 735-746.

Tronnes R.G., and Frost D.J. (2002) Peridotite melting and mineral-melt partitioning of major and minor elements at 22-24.5 GPa. *Earth and Planetary Science Letters* **197**, 117-131.

Wänke H., and Dreibus G. (1988) Chemical composition and accretion history of terrestrial planets

Zhang J., and Herzberg C. (1994) Melting experiments on anhydrous peridotite KLB-1 from 5.0 to 22.5 GPa. *Journal of Geophysical Research* **99**, 17729-17742.

ANNEXES

Annexe 1 - Cartographie d'une lame mince :

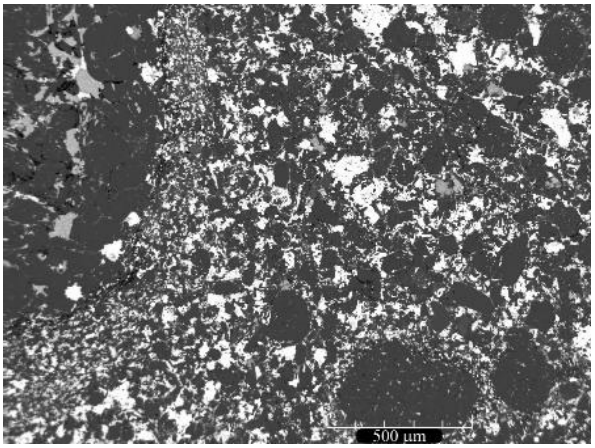
Etant donné que le but principal de cette étude est de comprendre l'évolution des relations de phase d'Indarch équilibrée à HP-HT, il est impératif avant toute expérience de bien caractériser texturalement et chimiquement notre produit de départ. Ainsi, en complément des études déjà publiées (Keil, (1968), McCoy et al. (1999)), nous avons effectué une caractérisation minéralogique fine d'Indarch au MEB à Paris.

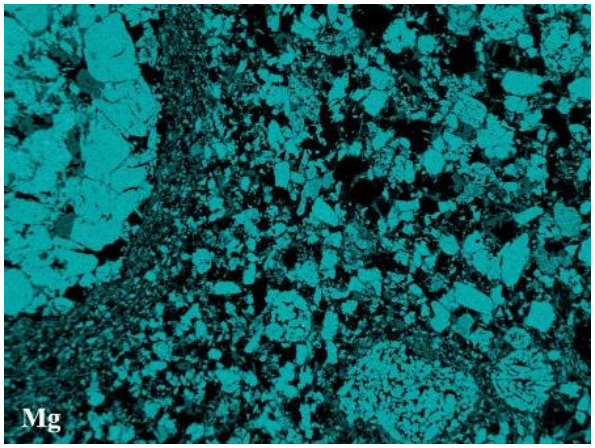
L'oldhamite et la niningerite sont deux phases mineures dans la météorite, mais très importantes, comme nous le verrons plus loin dans ce manuscript. Ainsi nous avons choisi de cartographier deux zones contenant de gros grains de ces phases afin de rassembler un maximum de données (i.e., photos et analyses) concernant les structures classiques se produisant dans Indarch, et de permettre de comprendre l'évolution de la météorite à HP-HT.

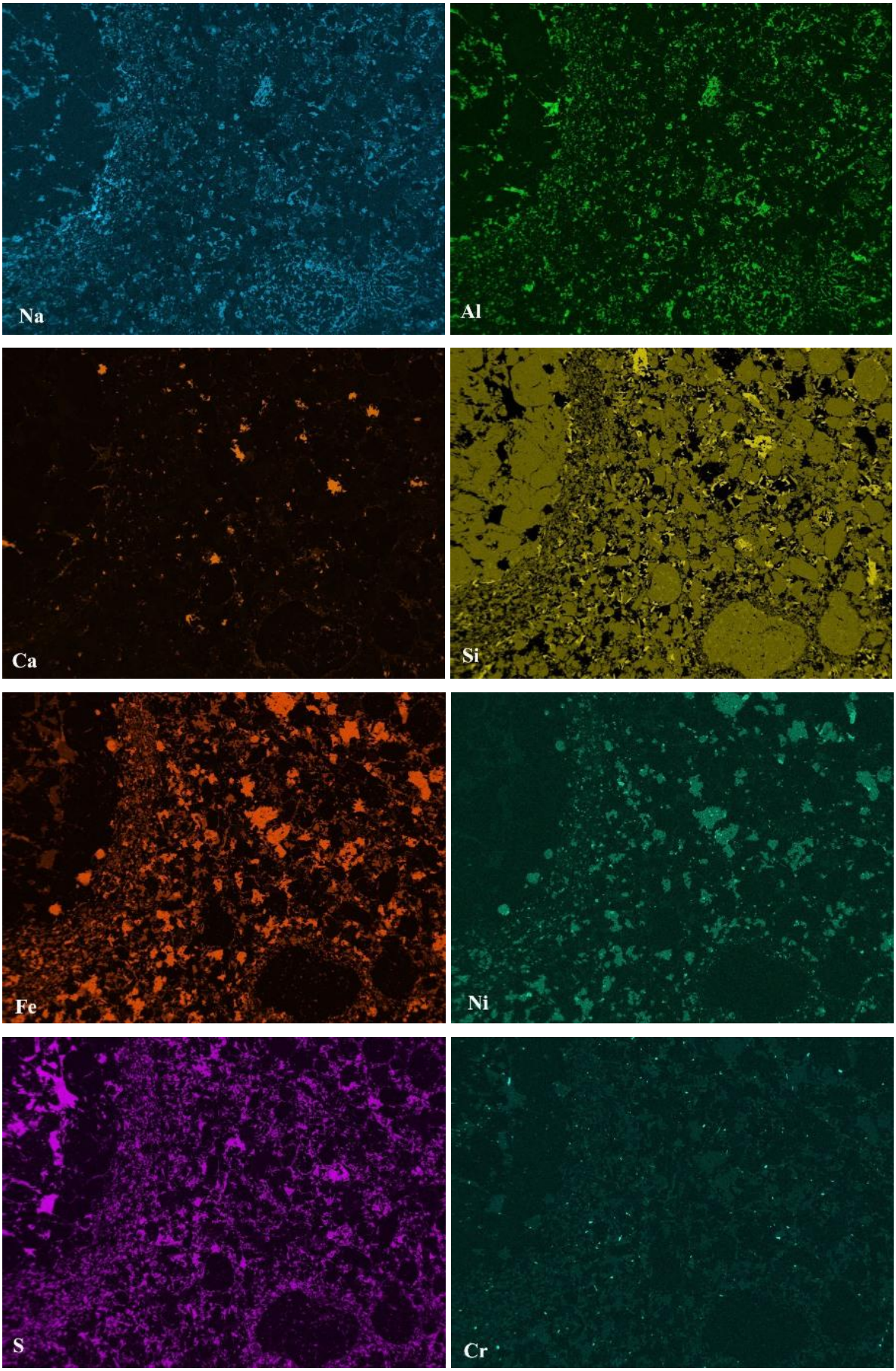
Les éléments : Mg, Si, Fe, S, Al, Ca, Na, Cr et Ni ont été cartographiées dans les deux zones de la lame mince d'Indarch obtenue par Brigitte Zanda.

Cartographie n°1 :

Image en électrons rétrodiffusés de la 1ère zone choisie de la lame mince d'Indarch (la barre d'échelle représente 500 μm) suivie des cartographies de chaque élément.





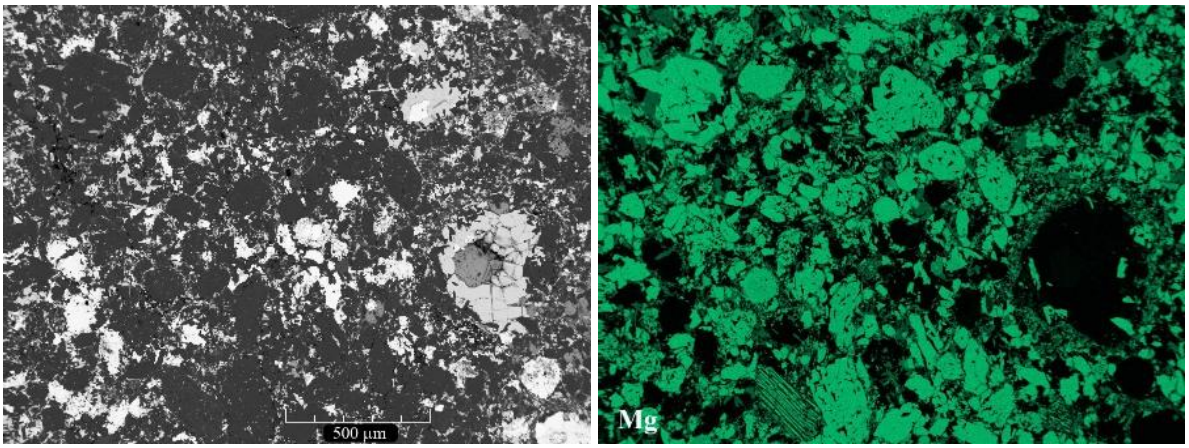

Na
Al
Ca
Si
Fe
Ni
S
Cr

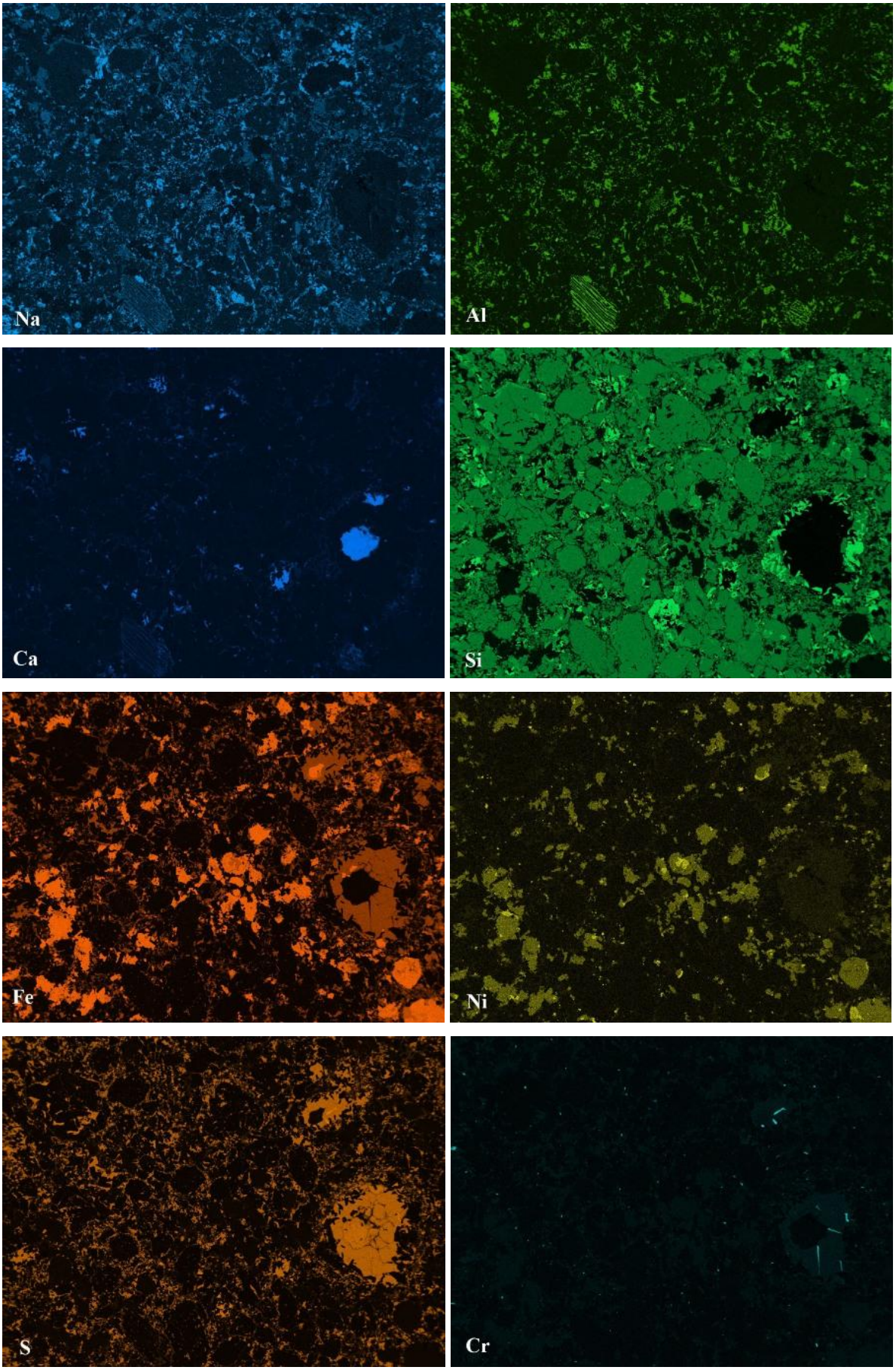
Identification de sulfures et phases métalliques: la répartition des éléments Mg et S nous permet de reconnnaître une zone MgS, située sur la gauche de la zone cartographiée, pour laquelle Mg et S y sont particulièrement concentrés. Cette zone est représentative du minéral niningérite. La cartographie du Ca montre une corrélation avec la cartographie du S, ce qui nous indique la présence du minéral oldhamite. Par ailleurs, l'échelle de ces grains est assez petite (inférieure à 100 μm). Les zones riches en Fe sont également riches en Ni, en S et parfois riches en Si. Ces zones sont représentatives des minéraux caractéristiques de la chondrite Indarch : troilite et kamacite riche en Si. Enfin, les cartographies du Fe, Ni, et S sont en corrélation avec la concentration du Cr. Plus particulièrement, le Cr semble concentré dans les zones riches en S. Ceci nous renseigne sur le caractère modérément sidérophile et chalcophile du Cr à des conditions très réductrices, telles que celles prévalant durant la formation de la météorite Indarch (IW-6 (McCoy et al. (1999)) (également voir Chapitre 5, Publication). On peut également observer que les zones de sulfures sont en association proche avec les zones métalliques riches en Ni.

Identification des silicates : la présence en assez grande concentration des éléments Mg et Si dans certaines zones est corrélée à l'absence totale de Fe dans ces mêmes zones. Il s'agit donc du minéral enstatite ne contenant pas de Fe dans la chondrite EH4 Indarch (ou à l'état de trace (cf., Table 4.2)).

<u>Cartographie n°2 :</u>

Image en électrons rétrodiffusés de la 2ème zone choisie de la lame mince d'Indarch (la barre d'échelle représente 500 μm) suivie des cartographies de chaque élément.




Na
Al
Ca
Si
Fe
Ni
S
Cr

Identification de sulfures et phases métalliques : à nouveau, les cartographies du Ca et du S montrent une corrélation qui nous renseigne sur la présence du minéral oldhamite. Cependant, pour cette zone cartographiée, la présence d'un gros grain d'oldhamite (dans la partie droite) nous permet d'observer la présence tout autour de ce dernier du minéral troilite, riche en Fe et en S.

Nous observons également la présence du minéral kamacite en association proche avec la troilite dans la partie haute de la zone cartographiée.

Identification de silicates : les cartographies du Mg, Al et Si nous indiquent la présence d'une zone intéressante ayant une structure particulière, lamellaire, dans la partie basse de la zone choisie.

L'étude de la lame mince par cartographie nous permet donc de mettre en évidence les différentes structures et les différentes phases présentes (silicates, sulfures, métal), et d'observer leur répartition au sein de la météorite.

Annexe 2 – Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature : constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet.

Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature: constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet. V. Malavergne[1, 2], S.Berthet [1, 2] and K.Righter[3], [1]Lunar and Planetary Institute, Houston, Texas 77058, USA and [2]Université de Marne La Vallée, Laboratoire des Géomatériaux, Champs-sur-Marne, 77454 Cedex, France E-mail: malaverg@univ-mlv.fr [3]NASA Johnson Space Center, Houston, Texas 77058, USA.

Introduction. The cubic monosulfide series with the general formula (Mg,Mn,Ca,Fe)S are common phases in the enstatite chondrite (EH) and aubrite meteorite groups. In the Earth's mantle, sulfide minerals are associated with peridotites and eclogites (e.g. [1]). Study of these sulfide mineral systems is of interest for the mineralogy and petrology of planetary mantles. For example, MgS could occur in the primitive Earth [2] and because it remains a low density phase compared to metal, would stay a separate phase during the core formation process, and thus not segregate to the core. (Mg,Ca,Mn,Fe)S sulphides might thus be important phases even in planetary differentiation processes. The importance of such minerals, and their formation, composition and textural relationships for understanding the genesis of enstatite chondrites and aubrites, has long been recognized [3]. The main objective of this experimental study is to understand the formation and evolution of (Mg,Ca,Mn,Fe)S sulphides, particularly the oldhamite CaS and ningerite MgS, with pressure, temperature but also with redox conditions because EH and aubrites are meteorites that formed under reduced conditions. Piston-cylinder (PC) and multi-anvil (MA) experiments at high pressure (HP) and high temperature (HT) have been performed in order to simulate the evolution of these phases in a small planetary body from a planetisimal (with PC experiments) up to a proto-planet (with MA experiments).

Experimental and analytical procedures. The PC experiments were carried out using the Lunar and Planetary Institute QuickPress at the NASA Johnson Space Center (Houston, Texas, USA). All the details of this PC procedure are given by [4]. MA experiments were carried out in the presses of the Bayerisches Geoinstitut, Bayreuth (Germany) under the European HP-HT facility. Details of these experimental procedures are given by [5] and [2]. Samples were analyzed with a Scanning Electron Microscope (SEM) equipped with a energy-dispersive X-ray analyzer (EDX). A CAMECA SX electron probe microanalyzer (EPMA), equipped with wavelength dispersive X-ray spectrometer (WDX) was also used to analyze the samples. The oxygen fugacities of the samples have been calculated relative to the buffer iron/wüstite (IW) like in [4].

Results. At 1 GPa, grains of (Ca, Mg, Fe)S are observed in close association with grains of SiO_2, Fe-Si alloy and sometimes FeS only when the fO_2 is not too reduced. The silicate phases are pyroxene and melt depending on the temperature (Fig. 1). The first evidence of silicate melt is seen at 1350°C. All the starting material is molten at 1700°C (Fig. 1). At 20 GPa and 2200°C, grains of majorite, which are almost FeO-free, are present with a homogeneous Fe-S-Si alloy, small grains of (Mg,Ca)S, and SiO_2. When no Si is added in the starting material (in PC or MA experiments), the fO_2's of the samples are close to ΔIW-2 and no (Mg,Ca)S is formed showing that the redox conditions were not enough reduced to form this sulfide. As shown in the Fig.2, the S content of the silicate melt depends strongly on the redox conditions of the samples. If we report the S value found [6] in some aubrite glasses, we obtain a redox value around ΔIW-4.5. The partition coefficients (D in wt% ratios) for Ca, Mg and S between (Mg, Ca, Fe)S sulfide and pyroxene (px), between (Mg, Ca, Fe)S sulfide and silicate melt, and finally between melt and px are reported in the Fig. 3 as a function of the redox conditions and T. The D's of Ca and S depend on the fO_2 (except the Dsul-melt), whereas the D's of Mg seem to be more sensitive to T as $D^{Ca}_{sul\text{-}melt}$. Last PC experiments, where the cooling of the samples was controlled and slow, were performed in order to see if the crystallization of (Mg,Ca)S could occur through the cooling as already suggested by [6, 7]. In these samples, a massive crystallization of (Mg, Ca, Fe)S phases from the silicate melt have been characterized. This observation is thus in agreement with the suggestions of [6, 7].

Discussion. Due to the Si added in some starting material, it was possible to reach highly reduced redox conditions for most of the experiments. We obtain a minimum relative fO_2 value around –7 log units below the IW buffer. That means that these samples underwent the same range of fO_2 that prevailed during the formation of enstatite meteorites. Because of these very low fO_2 it was possible to form some (Ca,Mg,Fe)S likely through the following reactions:

$$2FeS+2CaSiO_{3silicate}+Si_{metal}\leftrightarrow 2CaS+3SiO_2+2Fe \quad (1).$$

$$2FeS+2MgSiO_{3silicate}+Si_{metal}\leftrightarrow 2MgS+3SiO_2+2Fe \quad (2).$$

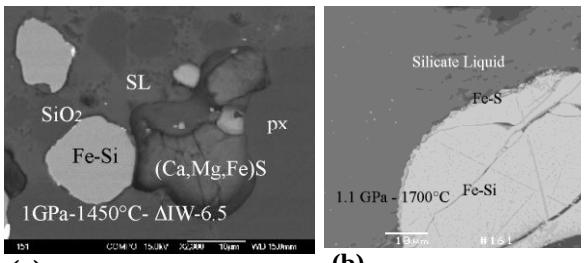
The high amount of dissolved S in the silicate melt that range up to 10wt% at ΔIW-7 could be the result

of CaS° and MgS° complexes occuring in the melt at low fO_2 [6, 7], as suggested by the crystallization of (Mg, Ca)S phases in the slow quench PC runs. From the Fig. 2, we see that the valence of S above ΔIW-5 is 2. The redox conditions are also an important parameter, which could control the differentiation pattern of Ca and S in EH and aubrites, but also in a growing planetesimal under reduced conditions.

Two different mechanisms of formation have been characterized for CaS-MgS phases: (i) a crystallization through process (1) or (2) where no melting is required, (ii) crystallization of CaS-MgS from a silicate melt through a slow cooling. The distribution coefficients of U and Nd between metal and CaS have been measured at 20 GPa. Our first result indicates that Nd prefers CaS, even stronger than U does. To finish, it is interesting to note that these observations are in agreement with previous observations done on EH [8,9].

References: [1] Sharp 1996 *Nature*, 211, 402-403. [2] Siebert et al., 2004, *Phys. Earth Planet. Int.*, 144, 421-432. [3] Keil, 1989 Meteoritics, 24: 195-208. [4] Musselwhite, D.S., H.A. Dalton, W.H. Keifer and A.H. Treiman (2006) *Meteoritics and Planet. Sci.* 41, 1271-1290. [5] Malavergne V, Siebert J, Guyot F, Hammouda T, Gautron L, Combes R, Borensztajn S, et Frost D (2004) GCA, 68, 4201-4211 [6] Fogel 2005 *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1633-1648 [7] Mc Coy et al. 1999 *Meteoritics* 34,735-746. [8] Furst et al. 1982 *Geophys. Research Lett.* 9, 41-44. [9] Murrell and Burnett 1982 *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 2453-2460.

Acknowledgements. The multianvil experiments were performed using a 1200-tonne multianvil apparatus at the Bayerisches Geoinstitut under the EU "Research Infrastructures: Transnational access" Programme (Contract N° 505320 RITA High Pressure) and with the precious help of Dan Frost.



(a) (b)

Fig. 1 : BSE images of two PC runs :1GPa-1450°C (a), 1.GPa-1700 °C (b). The scale bar represents 10µm. SL : silicate liquid, px : pyroxene

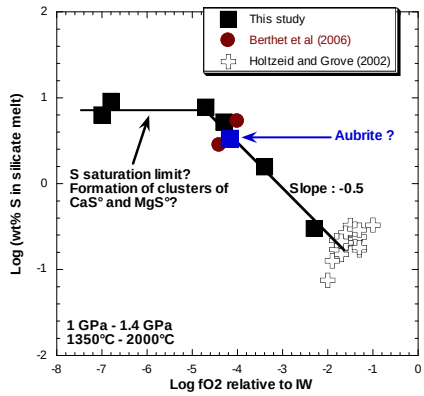
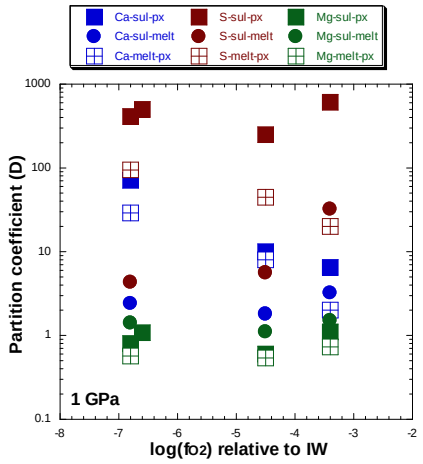
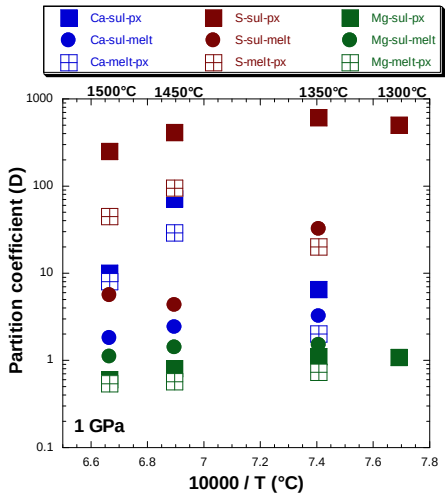


Fig. 2: The S contents in silicate melt, from this study for S and previous work, are plotted vs fO_2 relative to IW at different T.



(a)

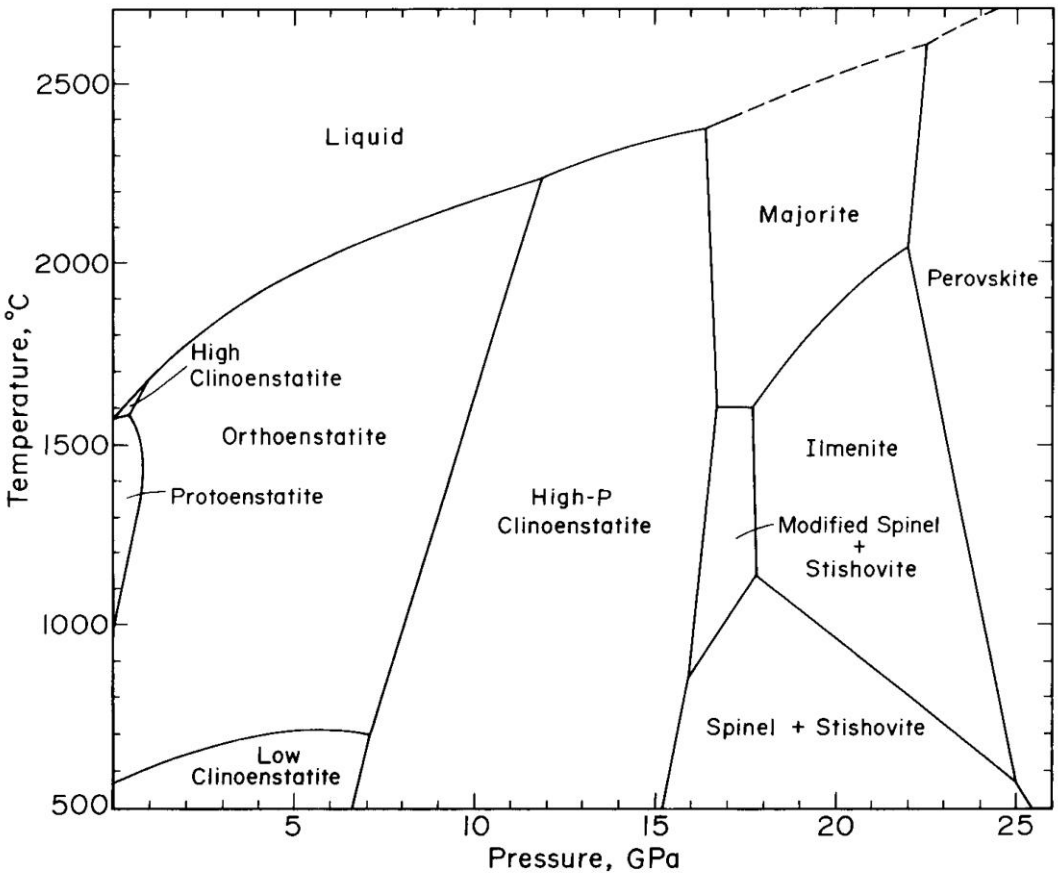


(b)

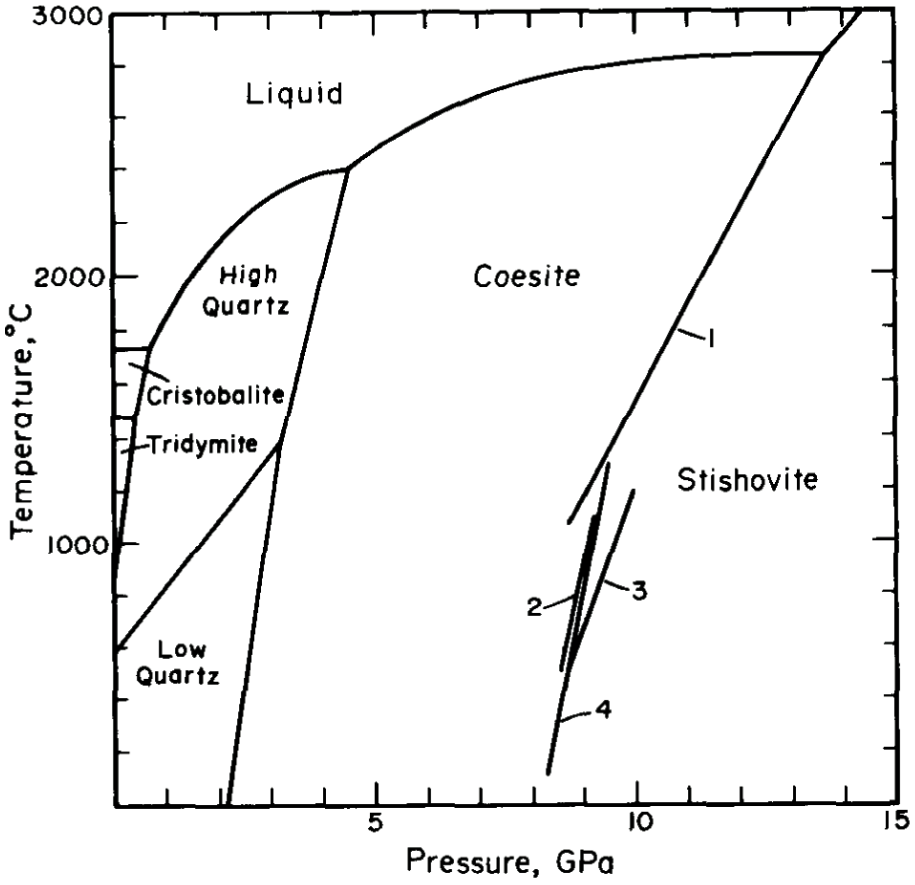
Fig. 3: The partition coefficients for Ca, Mg and S between (Mg, Ca, Fe)S sulfide (sul) and pyroxene (px), between (Mg, Ca, Fe)S sulfide and silicate melt (melt), and between melt and px as a function of the redox (a) conditions and T (b).

Annexe 3 - Diagramme de phases P-T

Annexe 3.1. Diagramme de phases P-T de l'enstatite (Presnall, 1995)



Annexe 3.2. Diagramme de phases P-T de SiO_2 (Presnall, 1995)



Annexe 4 – Highly reducing conditions during core formation on Mercury : Implications for internal structure and the origin of a magnetic field.

Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the origin of a magnetic field.

Valérie Malavergne [1 and 2], Michael J. Toplis[3], Sophie Berthet[1 and 2] and John Jones[4] .

1 Université Paris Est, Marne La Vallée, Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (G2I), EA 4119, 5 boulevard Descartes, Champs sur Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex 2, France

2 Lunar and Planetary Institute, 3600 Bay Area boulevard, Houston, TX, USA.

3 Laboratoire Dynamique Terrestre et Planétaire (CNRS-Université de Toulouse, UMR 5562), 14, Av. E. Belin, 31400, Toulouse, France.

4 NASA Johnson Space Center, Houston, TX, 77058 USA.

33 pages

6 figures

5 tables

Running head: Highly reducing conditions during the formation of Mercury?

Corresponding author: Valérie Malavergne,

Université Paris Est, Marne La Vallée, Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (G2I), EA 4119, 5 boulevard Descartes, Champs sur Marne, 77454 Marne la Vallée Cedex 2, France

malaverg@univ-mlv.fr
Fax: (33)1 49329137.

Abstract

The high average density and low surface FeO content of the planet Mercury are shown to be consistent with very low oxygen fugacity during core segregation, in the range 3 to 6 log units below the iron-wüstite buffer. These low oxygen fugacities, and associated high metal content, are characteristic of high-iron enstatite (EH) and Bencubbinite (CB) chondrites, raising the possibility that such materials may have been important building blocks for this planet. With this idea in mind we have explored the internal structure of a Mercury sized planet of EH or CB bulk composition. Phase equilibria in the silicate mantle have been modeled using the thermodynamic calculator p-MELTS, and these simulations suggest that orthopyroxene will be the dominant mantle phase for both EH and CB compositions, with crystalline SiO_2 being an important minor phase at all pressures. Simulations for both compositions predict a plagioclase-bearing "crust" at low pressure, significant clinopyroxene also being calculated for the CB bulk composition. Concerning the core, comparison with recent high pressure and high temperature experiments relevant to the formation of enstatite meteorites, suggest that the core of Mercury may contain several wt% silicon, in addition to sulfur. In light of the pressure of the core-mantle boundary on Mercury (~7GPa) and the pressure at which the immiscibility gap in the system Fe-S-Si closes (~15 GPa) we suggest that Mercury's core may have a complex shell structure comprising: (i) an outer layer of Fe-S liquid, poor in Si; (ii) a middle layer of Fe-Si liquid, poor in S; and (iii) an inner core of solid metal. The distribution of heat producing elements between mantle and core, and within a layered core have been quantified. Available data for Th and K suggest that these elements will not enter the core in significant amounts. On the other hand, for the case of U both recently published metal/silicate partitioning data, as well as observations of U distribution in enstatite chondrites, suggest that this element behaves as a chalcophile element at low oxygen fugacity. Using these new data we predict that U will be concentrated in the outer layer of the Mercurian core. Heat from the decay of U could thus act to maintain this part of Mercury's core molten, potentially contributing to the origin of Mercury’s magnetic field. This result contrasts with the Earth where the radioactive decay of U represents a negligible contribution to core heating.

Keywords: Mercury, Mercury Interior, planetary formation, meteorites, magnetic field.

1. Introduction.

Within the solar system, Mercury is a planet of extremes (e.g. Taylor and Scott, 2003). For example, it is the smallest terrestrial planet (with a radius of 2440 km), the closest to the sun, the most slowly rotating, and the planet with the highest density (5.43± 0.01g.cm^{-3}). In addition, Mercury is the only inner planet other than the Earth to have a significant magnetic field, discovered by Mariner 10 in 1974-1975 (Ness et al, 1975, 1976).

The high bulk density of Mercury is generally considered to indicate a large metallic core, constituting between 55 and 75% of the mass (e.g. Riner, 2008). Such a high proportion of metal implies an unusual bulk composition, possibly related to chemical and/or thermal gradients in the solar nebula during planetary accretion (e.g. Lewis, 1972, 1974 ; Wetherill, 1975; Morgan and Anders, 1980; Goettel, 1988 ; Taylor and Scott, 2003;), or to partial removal of the silicate portion by a giant impact (e.g. Benz et al, 2007) or volatilization (e.g.Cameron, 1985; Fegley and Cameron, 1985). In any case, not only is the Mercurian core unusually large, but surprisingly, at least part of it would appear to be partially molten, even today (Margot et al., 2007). The presence of a partially molten core is somewhat contrary to the notion that the small size of Mercury would have led to cooling of the interior long ago (e.g.Taylor and Scott, 2003; Breuer et al, 2007). On the other hand, the existence of light elements such as sulphur could act to decrease the melting point of the metallic core, keeping part of it liquid (Fei et al,1997, 2000; Chen et al, 2008). In this respect we note that the Fe content of the Mercurian core has been suggested to range between 76wt% to 93wt%, with sulfur contents from 0 to almost 18 wt.% (e.g. Goettel, 1988; Hauck et al, 2004 and references therein). Indeed, the presence of sulfur at the polar caps (Sprague et al, 1995, 1996) is consistent with a significant sulfur content of the planet Mercury, although this conclusion is currently a matter of scientific debate (Solomon, 2003).

Furthermore, given that the observed magnetic field is difficult to model exclusively in terms of remanent crustal magnetization (e.g. Hauck et al, 2004; Stanley et al, 2005; Christensen, 2006), the existence of a partially molten core may help explain the existence of a present-day dynamo. In this respect it is of note that theoretical studies predict that if a dynamo on Mercury works in a similar way to that of the Earth, the magnetic field around Mercury should be ~30% that of its terrestrial equivalent (e.g. Christensen, 2006). However, in reality Mercury's magnetic field is only 1% that of the Earth, suggesting that the Mercurian dynamo works in a fundamentally different way, either in a thin external shell (Stanley et al., 2005) or limited to the lower part of the molten core (Christensen, 2006; Christensen and Wicht, 2008).

Another critical observation concerning Mercury is that despite regional-scale heterogeneities (Warell et al., 2006), spectroscopic measurements consistently imply that Mercury is the terrestrial planet with the lowest FeO content (e.g., Emery et al., 1998; Burbine et al, 2002; Solomon, 2003). Values of ~3wt% FeO are commonly reported and are certainly less than 6wt% (Solomon et al., 2003). For comparison, the Earth and Venus have ~8 wt% of FeO in their mantles (e.g. Turcotte and Schubert, 1982; Taylor and Scott, 2003 and references therein), while Mars and the Moon have even more (14-26 wt.% FeO; e.g., Longhi et al., 1992; Bertka and Fei, 1998; Righter et al, 2006). The combination of high metal fraction and low FeO content of the silicate portion is most simply explained by highly reducing conditions during core formation (stabilizing iron in its metallic rather than its oxidized form at the planetary scale). While a planet the size of Mercury was almost certainly built from a mixture of compositional sources, if meteorites which fall to Earth are considered as representative of the possible building blocks of planetary accretion, then highly reduced iron-rich chondrites such as the enstatite chondrites (EH) or the Bencubbin-like chondrites (CB) may therefore be good analogues for bulk Mercury (e.g. Lewis, 1972; Wasson, 1988; Brown and Elkins-Tanton, 2008; Taylor and Scott, 2003). The principal mineralogical components and their relative proportions are summarized in Table 1 for these two meteorite classes. In addition, enstatite chondrites are known to have formed under highly reducing nebular conditions, and have negligible amounts of FeO in silicates (Keil 1968). Furthermore, they contain a wide variety of exotic sulfides such as oldhamite CaS, niningerite (Mg,Fe,Mn)S, daubreelite $FeCr_2S_4$ and alabandite (Mn,Fe)S, providing significant sulfur. On the other hand, the metal proportion of EH chondrites is only ~30wt%, much less than the core of Mercury which could represent up to 75wt% of the planet. Thus, if EH chondrites were the main building blocks of Mercury, some mechanism for removing part of the silicate mantle after core segregation is required (see above). This would not be true for CB building blocks, as the Bencubbinites contain proportions of metallic iron up to 60-70 vol%, although bulk sulfur contents are significantly lower than EH chondrites.

The aim of the work presented here is to highlight the principal structural and geochemical consequences of core formation under extremely reducing conditions. For this purpose we will use EH and CB chondrite compositions as endmember analogues of bulk Mercury. While recognizing the simplicity of this assumption, we note that once the first order consequences have been explored using these two potential scenarios, compositional models may be refined at a later date to be consistent with bulk density and moment of inertia (e.g.

Riner et al., 2008) and to constrain time-dependent changes such as convection (e.g. Breuer et al., 2007).

2. The fO_2 during the formation of Mercury.

Without making any assumptions regarding Mercury's bulk composition, equation 1 below may be used to estimate the oxygen fugacity (fO_2) during core segregation, relative to the iron-wüstite (IW) buffer:

$$\log fO_{2\ Mercury} = \log fO_{2\ IW} + 2\log(a_{FeO}/a_{Fe}) \quad (1)$$

where a_{FeO} and a_{Fe} are the activities of FeO in the silicate portion of Mercury and of Fe in the metal of its core, respectively. Assuming that activity coefficients of both Fe and FeO are close to 1, thermodynamic activities can be approximated by concentration such that $a_{FeO} \approx X_{FeO}^{mantle}$ and $a_{Fe} \approx X_{Fe}^{core}$. Values of X_{FeO}^{mantle} used here are based on remote sensing data which are sensitive to FeO absorption features (e.g., Robinson and Lucey, 1997). However, it is possible that meteorite and micrometeorite impacts could reduce FeO to Fe, wiping out this absorption signal (Cintala, 1992), in which case values of fO_2 derived using equation 1 will be too low. Despite this uncertainty, for the rest of this contribution we will assume (as have most others) that the FeO signal of Mercury (or, rather, the lack thereof) is a true measure of the redox state of the planet. Using FeO contents in the range 0.5 to 5 wt% (e.g. Taylor and Scott, 2003 and references therein) and assuming that the core consists of 92 to 76 wt% of pure iron (e.g. Goettel, 1988, Taylor and Scott, 2003; Chen et al, 2008; Riner et al, 2008), we find that the possible fO_2's, under which Mercury might have formed range between 3 to 6.5 log units below the Iron-Wüstite buffer (IW) (i.e., IW-3 to IW-6.5). As expected, this range of fO_2 is much more reduced than that inferred for terrestrial (~IW-2) and martian (~IW-1) core formation (e.g. Wade and Wood, 2005; Rubie et al, 2004), but consistent with that implied during formation of EH and CB chondrites (Table 2).

3. Implications for the silicate part of Mercury

We begin by considering the structure and mineralogy of the silicate portion of Mercury assuming that the bulk planet has a composition of either EH or CB chondrites. The first step in this procedure is to estimate the composition of the material residual to metal and metal-sulfide extraction. One way to calculate this composition is to use quantitative elemental X-rays maps obtained on the Scanning Electron Microscope (SEM). This method has been applied to a sample of the EH4 chondrite Indarch, based upon analysis of two independent areas of size, 1.5 mm x 1.5mm each. Bulk average element concentrations in silicate phase was then

obtained (Table 2) by recombining the analyses using the SPIRIT-image analysis software. In more details, the bulk composition of the silicate portion of Indarch was obtained thanks to selected areas in each map, which were representative of the silicate phases, from which an average EDX spectra was extracted. The resulting composition of the silicate component of Indarch (shown in Table 2) is found to be rich in silica and poor in FeO. Independent assessment of the bulk silicate composition is also possible based upon the results of partial melting experiments, such as those of Mc Coy et al. (1999) at 1 bar and Berthet et al (2006, 2008) at 1GPa. In both of these studies Indarch was used as starting material, and melting was performed under a variety of different oxygen fugacities. The silicate portion of this meteorite is found to be totally liquid at 1500°C and 1 bar, and at 1700°C at 1GPa. At the silicate liquidus, the average silicate liquid composition is characterized by a high silica and low iron content in both cases, the bulk liquid composition resembling that obtained by image analysis (see Table 2). Furthermore, as shown in Table 2, these compositions are close to that of the average silicate composition of CB meteorites proposed by Brown and Elkins-Tanton (2008). It is of note that such silica-rich compositions are rather different from previous estimates (Table 3), even the one given by Taylor and Scott (2003) based on metal-rich chondrites. We will therefore consider the phase equilibria of these silica-rich compositions as a function of pressure and temperature within the context of the Mercurian mantle.

The experimental studies of Mc Coy et al (1999) and Berthet et al (2006, 2008) provide some important and direct constraints on phase equilibria in these systems. For example, at 1 bar and redox conditions in the range IW-4 to IW-5, McCoy et al. (1999) found that close to the liquidus olivine and enstatite are the stable phases, with Mg-Ca-Fe-rich monosulfides and SiO_2 as minor phases. Below the solidus enstatite and plagioclase are the major phases, but minor Mg-Ca-Fe-rich monosulfides and SiO_2 remain (McCoy et al., 1999). At 1 GPa and similar redox conditions Berthet et al. (2008) show that in the temperature range 1300°C to 1700°C pyroxenes and quartz are the principal crystalline phases, again coexisting with minor Mg-Ca-Fe-rich monosulfides. It is of note that olivine is generally of minor importance in these experiments, in contrast to predictions made by Taylor and Scott (2003) for Mercury. The reason for this difference is two-fold, being related to the fact that the Indarch silicate component is significantly richer in silica than bulk compositions considered by Taylor and Scott (2003), in addition to the fact that low fO_2 is found to stabilize pyroxene relative to olivine.

While these results provide some indication of the internal structure of a planet of bulk composition approaching that of EH chondrites, the experimentally studied pressure range

only covers the uppermost 80 km of the Mercurian crust/mantle. In light of this fact we have therefore employed the thermodynamic phase equilibrium calculator p-MELTS to predict the evolution with pressure and temperature of the bulk silicate compositions of EH and CB chondrites. p-MELTS is an extension of the MELTS programme (e.g. Ghiorso and Sack, 1995), a software package (http://melts.ofm-research.org/) which uses the principal of Gibbs free energy minimization to calculate solid-solid and solid-liquid equilibria in silicate systems at high temperature and pressure. The p-MELTS programme has been specifically tailored to simulate liquid-solid equilibria during partial melting of the Earth's mantle at pressures in the range 1 to 3 GPa (e.g. Ghiorso et al., 2002). As such its application to the case of Mercury requires some caution. First of all, the experimental database on which the model is constructed contains few silica-rich bulk compositions such as those proposed here. However, comparison of the predictions with experimentally derived phase equilibria at 1GPa for the EH composition (Berthet et al., 2008) shows very good agreement, with both experiments and predictions characterized by iron-poor pyroxenes and quartz . Secondly, the lowest oxygen fugacity which can be modelled is the iron-wüstite buffer (IW), well above that we propose for Mercury. However, the principal effect of oxygen fugacity concerns the distribution of Fe and Si between "metallic" and silicate reservoirs. Because we only model the silicate portion of the planet (and do not take into account interaction with the metal fraction), the critical consideration is to use concentrations of FeO and SiO_2 in the silicate fraction relevant to the redox conditions we wish to model (e.g. very low bulk FeO content). For example, using values provided by the study of Indarch, predicted phase equilibria agree well with experiments of Berthet et al. (2008) performed at IW-5 (FeO-free pyroxene and quartz), but are distinct from experiments at higher oxygen fugacity (containing iron-bearing olivines and pyroxenes). Thirdly, the equation of state of silicate liquid is poorly known at pressures above 3GPa (Ghiorso et al., 2002) potentially limiting application of the model above that pressure. For this reason we do not consider liquid *composition*, but limit ourselves to consideration of phase equilibria. In this respect we note that *solidus* phase equilibria should not be sensitive to uncertainties in the equation of state of the liquid phase, justifying simulations at higher pressure. Even so, quartz is predicted by p-MELTS above 3 GPa, pressure at which transformation to coesite is to be expected (e.g. Presnall, 1995). On the other hand, just above the transformation pressure the consequences of the absence of coesite in the thermodynamic database should not have a major effect on calculated phase equilibria given the isochemical nature of the quartz-coesite phase transition. Overall, use of p-MELTS would therefore appear robust in the pressure range 1-3 GPa. Above this pressure range solidus phase equilibria should be well

approximated, with the exception of the identity of silica polymorph. With these remarks and limitations in mind, we present the results of simulations on the average silicate EH composition given in Table 2, and that for CB chondrites proposed by Brown and Elkins-Tanton (2008). Simulations were performed at pressures from 1 to 6 GPa, an oxygen fugacity along the IW buffer, and a temperature range from the liquidus to close to the solidus.

Assuming that Mercury experienced an episode during its formation where all or part of its silicate mantle was molten (e.g. Benz et al, 1988), one essential consideration is whether or not large-scale liquid-solid segregation occurred (i.e. cumulate settling or flotation in a magma ocean). If no such net movements occurred (for example, through vigorous convection keeping crystals in suspension), then the solidus assemblage calculated by our equilibrium crystallization simulations will provide direct insight into the interior structure of Mercury. On the other hand, if crystal segregation was important then it is the calculated liquidus mineralogy which may provide more relevant insights into the interior structure of the Mercurian mantle. In the latter case we note that our equilibrium crystallization calculations have not been designed to take account of chemical fractionation associated with crystal settling and as such, the insights provided are qualitative in nature.

Assuming *in-situ* crystallization of a EH composition, we find that the solidus assemblage (Fig. 1) is dominated by orthopyroxene (Opx) at all pressures, with a crystalline silica polymorph and clinopyroxene (Cpx) being the principal secondary phases above 4 GPa (constituting between 5 and 10wt% each). Below a pressure of 3 GPa plagioclase (Plag) is an additional solidus phase, increasing in relative proportion towards the surface at the expense of Cpx. For the CB bulk composition (Fig. 1) Opx is also the dominant phase at all pressures, although generally of lower proportion than equivalent simulations using the EH composition. The principal difference between the solidus mineralogy of EH and CB compositions is the stability of garnet (Gt) in the latter case at pressures from 3 to 6 GPa. Furthemore, for the case of a CB bulk composition, the proportion of crystalline silica is relatively high (on the order of 20%) throughout the mantle column and Cpx is also present at all pressures, including at the lowest pressure modeled (1 GPa). Plagioclase is predicted to be stable, but only at 1 GPa. In summary, assuming no net crystal movement during crystallization of the Mercurian mantle we predict that in both the cases of a EH or CB bulk composition a plagioclase-bearing crust will exist. This crust will be significantly thicker in the case of a EH composition, but will contain significant quartz and Cpx in the case of a CB composition. Furthermore, in the case of a CB bulk composition, a transition from garnet-free to garnet-bearing lithologies will

be expected at a pressure of approximately 3GPa, but no such transition will occur in the case of an EH bulk composition.

If, on the other hand, we assume that solids may float or sink during crystallization of a hypothetical magma ocean, our results may be used to predict which phases are likely to accumulate and where. For both compositions garnet is the liquidus phase at 6GPa, and Opx the liquidus phase below that pressure (Fig. 2). The calculated density difference between garnet and coexisting liquid is typically 500-600 kgm^{-3}, suggesting a clear tendency for Gt to sink to the bottom of a magma ocean, while the density difference between liquid and Opx is significantly smaller, on the order of 100 to 300 kgm^{-3}. Efficient segregation and isolation of Gt may have important consequences for the mineralogy and structure of the Mercurian mantle, because in the equilibrium crystallization simulations performed here, Gt is observed to decrease in proportion once the liquid saturates in Opx. This feature is particularly pronounced for the EH composition, explaining why Gt is the liquidus phase at 6GPa, but absent on the solidus (Fig. 1 and 2). In other words, in the case of an EH bulk composition, efficient crystal settling in a magma ocean may lead to preservation of a deep Gt-rich layer, while if crystals were maintained in suspension Gt may have been eliminated from the solidus assemblage through reaction with the liquid during crystallization. At pressures typical of the uppermost mantle plagioclase is calculated to be denser than coexisting liquids, a feature related to the silica-rich, iron-poor character of the liquids. On the other hand the density of Qz is typically less than that of coexisting liquids at all pressures (by up to 300 kgm^{-3}). However, it is of note that Qz saturation occurs when the proportion of liquid is on the order of 20-30%, making it unlikely that this mineral may efficiently segregate.

In summary, the thermodynamic simulations illustrated here suggest that Opx may be the dominant phase throughout the Mercurian mantle. A lowermost mantle containing significant garnet may be present if crystal settling occurred during crystallization of a magma ocean. Garnet-bearing lithologies may also be present at depth even if crystal settling did not occur, but only in the case of a CB bulk composition. Surface lithologies should contain significant Opx, and variable proportions of Cpx, Plag and Qz. Spectral identification of Cpx at the surface of Mercury (Warell, 2006) is more consistent with a CB bulk composition, but more independent evidence is clearly needed to constrain the bulk composition of silicate Mercury in this way.

4. Implications for the core of Mercury

Turning now to the core, one of the most important consequences of highly reducing conditions during metal-silicate segregation is the possibility that silicon may enter the metallic phase in significant amounts. For example, EH chondrites such as Indarch typically contain Fe-rich alloys with 3wt% silicon. On the other hand, although the silicon content of the metal of CB chondrites is considerably lower (<1 wt%) it has been suggested that this is the result of a lack of thermodynamic equilibrium caused by a combination of the rapid nature of the chondrule-forming process and the slow diffusion coefficient of Si in iron metal (Schoenbeck and Palme, 2003 and 2005). In this respect experimental studies may provide better constraints on the equilibrium behaviour of silicon. For example, Berthet et al (2008) and McCoy et al (1999) found that the silicon content of the metal in their experiments increases from an average of 3 wt.% in the starting material, up to an average of 7.5 wt.% silicon after high temperature reactions under fO_2's of approximately IW-5, an oxygen fugacity close to that thought to have prevailed during the formation of Indarch. Alternatively, based upon experimental results for the Fe-Si binary system (Gessmann et al., 2001; Malavergne et al., 2004) the amount of silicon calculated to enter the metal phase at 10 GPa and 2000°C is in the range ~1-30wt.% for oxygen fugacities from IW-3 to IW-6.5. Hence, if Mercury was formed from highly reduced precursors, as postulated here, an iron-rich alloy in its core is likely to contain at least 5 wt.% of silicon.

The incorporation of significant amounts of silicon into Mercury's core may be of importance, as at these low fO_2 conditions sulfur may be driven into the silicate portion of the planet (e.g. Kilburn and Wood, 1997). In this case simultaneous incorporation of several light elements (e.g. Van Hoollst et al, 2007) would appear difficult. However, loss of sulfur from the core will only be expected if the core is composed of a single metal-rich phase. Alternatively, if a miscibility gap exists between an iron-rich liquid and a sulfur rich liquid, significant concentrations of both silicon and sulfur may be present (albeit in distinct phases). Petrographic observations of both CB and EH chondrites **(Table 1)** show the co-existence of sulfur-rich and metal-rich phases, suggesting immiscibility (e.g. Keil, 1968; Krot et al., 2005; Weisberg et al., 2000). Furthermore, in the experiments of Mc Coy et al. (1999) and Berthet et al. (2008), FeS-rich liquids and Fe-rich liquids were found in close textural association, confirming that the miscibility gap of the Fe-S-Si system is not closed at these pressures and temperatures. We note in passing that the Fe-Ni-Si alloys characterized by Mc Coy et al. (1999) and Berthet et al. (2008) are all S-poor, consistent with the results of Kilburn and Wood (1997). However, the key issue here is whether or not such immiscibility exists at core pressures on Mercury, from the core-mantle boundary at ~7GPa (Harder and Schubert, 2001) to

the centre of the planet at ~40 GPa. Recent experimental work by Siebert et al (2004), Sanloup and Fei (2004) and Malavergne et al (2007) has shown that immiscibility in the system Fe-S-Si disappears around 15 GPa and 2000°C, for an Fe-rich alloy, potentially typical of Mercury's core, containing 8 wt.% Si and 18 wt.% S (Fig. 3). Given that this critical point is at pressures significantly greater than the core-mantle boundary on Mercury, we conclude that it is highly probable that at least two distinct iron-rich liquids may occur in Mercury's core (i.e. an Fe-S liquid with almost no Si, and an Fe-Si alloy with almost no S), a situation contrasting with the case of the Earth for which a single phase is expected (e.g. Raghavan, 1988; Poirier, 1994).

The coexistence of two iron-rich liquids in the Mercurian core will have several important consequences. For example, a Fe-S-rich phase has a lower melting point than a Fe-Si-rich metal. Hence if these two distinct liquids are present in the core of Mercury, the Fe-S-rich phase would be the last to crystallize upon cooling. More importantly, being less dense (Badro et al, 2007), the Fe-S liquid would tend to rise, comprising the uppermost layer. In this case a thin shell of an Fe-S-rich liquid may constitute the external part of the mercurian core, followed by a deeper layer of a Fe-Si-rich liquid, and an inner core of solid Fe-Si metal (Fig. 4).

From a quantitative point of view, the thickness of the uppermost Fe-S-rich layer can be calculated for any bulk core composition by assuming that the radius of the core is 1850 km, and that the outer layer contains all the initial sulfur, in the form of troilite (Fig. 5). Thus, we have assumed that the proportion of FeS and metal observed in EH and CB chondrites are those of the building blocks of Mercury at least during the core formation (c.f. Table 1). The figure 5 may be used to constrain the possible thicknesses of the outermost FeS (troilite) layer of Mercury's core. For example, when calculated in this way we find that if CB chondrites are the primitive material of Mercury, the thickness of the FeS layer would range between 5 and 15 km whereas with a S-rich EH chondrite bulk composition the same layer could reach 100 to 220 km in thickness (Fig. 5.). Because of the relatively thin nature of this layer, pressure will always be less than 15 GPa. Furthermore, in order to be above the melting curve of FeS (e.g. Boehler, 1992; Fei et al, 1997, 2000; Stewart et al, 2007) temperatures above 1600°C are implied. This temperature could be lower (e.g. Chen et al, 2008) if a eutectic exists in the Fe-S-Si system at these pressures, but the presence of immiscibility would argue against that possibility. At the other extreme, experimentally determined phase diagrams (Fe-S, Fe-Si and Fe-S-Si) imply that at the outer boundary of the solid inner-core, temperature must be below 2000°C (Fig. 4). Such a solid inner core (Fig. 4) would grow from the liquid Fe-Si layer, lead-

ing to a gradual increase in the silicon content of the latter (assuming precipitation of pure iron). We note that the increase in concentration of Si in the lowermost liquid layer of the core would have little chemical effect on the uppermost Fe-S-rich layer because of the miscibility gap in the Fe-S-Si system and the fact that Si and S do not generally occur in the same phase (Kilburn and Wood, 1997). The S-rich part of the core may also precipitate iron crystals, as experimentally studied by Chen et al. (2008). However, given the relatively small thickness of the S-rich zone predicted for our CB and EH bulk compositions, the pressure in that zone should remain less than 10GPa and the idea of multiple zones of "iron-snow" precipitation proposed by Chen et al (2008) may not be applicable. On the other hand, the results of Chen et al. (2008) may be used to reinforce the idea that the outer Fe-S–rich layer of Mercury's core proposed here would remain chemically stable, even during partial crystallization of iron crystals.

5. The presence and distribution of radioactive elements in Mercury's core

Recent high pressure and high temperature experimental studies (Wheeler et al, 2006; Malavergne et al, 2007) have determined the uranium partition coefficient $D^{U}_{metal\text{-}silicate}$ between metal and silicate, the silicate being liquid or crystalline majorite. Three important results of these studies are: (i) the independence of $D^{U}_{metal\text{-}silicate}$ with respect to pressure and temperature, (ii) the increase of $D^{U}_{metal\text{-}silicate}$ with increasing S content of the metal, (iii) the strong increase of $D^{U}_{metal\text{-}silicate}$ with decreasing oxygen fugacity, U becoming siderophile at ~IW-5. Taken together, these results qualitatively suggest that uranium might be an important heat-producing element in the mercurian core. To assess the quantitative implications of these results, an estimate of the uranium concentration in Mercury's silicate mantle is required. Using values compiled by Taylor and Scott (2003), the uranium content predicted by various models ranges from 0.2 to 80 ppb, with 30 ppb being a value which appears in four models. The lowest proposed uranium abundance (0.2 ppb) is predicted by the evaporation model of Cameron (1980), almost all the uranium being lost due to the formation of volatile UO_3 gas. However, given that the presence of hexavalent uranium is inconsistent with the reduced conditions implied here for Mercury's formation, we do not consider this value of U concentration any further. We maintain the upper bound of 80 ppb (Taylor and Scott, 2003), while considering values of up to 30 ppb more typical, in agreement with more recent models of Hauck et al. (2004) and Breuer et al (2007). On the other hand, if enstatite chondrites are considered as direct analogues for Mercury, then their measured bulk uranium concentration of. 10 ppb

(e.g. Murrell and Burnett, 1982) may provide an indication of the U content of the mercurian mantle. Unfortunately, the bulk concentration of uranium in the silicate portion of CB chondrites is not known.

For the following calculations we make the assumption that metal-silicate equilibrium has been reached on Mercury during the core segregation processes at high pressures and temperatures. From the $D^U_{\text{metal liquid-silicate liquid}}$ values of Malavergne et al. (2007) (shown in Table 5) and the possible uranium contents of the mantle, we can calculate the uranium content of the core, whether its metal is Fe-S-rich or Fe-Si rich, or both. The results are shown in Fig. 6 assuming a totally molten mantle containing 80, 30, or 10 ppb U. If the mantle was not molten during the segregation process, the amount of uranium trapped in the metal would be even larger since the partition coefficient $D^U_{\text{metal- majorite}}$ is 2.5 orders of magnitude larger than $D^U_{\text{metal -silicate liquid}}$. The same would be true for a lower-pressure dry olivine-bearing mantle (e.g. Hauck, et al, 2004), because $D^U_{\text{olivine-silicate liquid}}$ is ~ 0.05 (Bédard, 2005), implying values of $D^U_{\text{metal liquid-olivine}}$ ~1.3 log units greater than corresponding values in equilibrium with a silicate liquid. As illustrated in Figure 6, the calculated concentrations of uranium in the core are significant in the fO_2 range relevant for CB or EH meteorites (values used for the calculations given in Table 5).

An independent (albeit indirect) constraint on the amount of heat-producing elements in Mercury's core is provided by heat-flow estimates across the core-mantle boundary. Early in the planet's history, heat flow from the core to the mantle is estimated to have been 30 mW/m^2, decreasing to ~ 5mW/m^2 at the present time (e.g. Schubert et al., 1988; Christensen and Wicht, 2008). To supply 30 mW/m^2, the required uranium abundance in the core (assuming no other radioactive heat sources) is about ~ 40 ppb, a value calculated for a core radius of 1850 km (e.g. Christensen, 2006), a core comprising 70% of the planet’s mass, and a silicate density of 3 g/cm^3. Employing the same reasoning, 1-7 ppb of uranium is needed to supply 5 mW/m^2. A related issue of significant interest is the generation of a magnetic field in Mercury's core, A totally liquid core seems to be insufficient to drive convective motions which could generate a magnetic field (Breuer et al, 2007) because the heat flow would be below the critical value of 11 mW/m^2 along the adiabat (Schubert et al, 1988). Early in Mercury's past, a dynamo might have been generated by thermal convection, but only if the core was superheated with respect to the mantle (Breuer et al, 2007). Today, it seems impossible that the dynamo is driven by thermal convection alone since the core should be in thermal equilibrium with the mantle (Breuer and Spohn, 2003). However, the presence of radioactive elements in

the core may act to prevent solidification (e.g. Siegfried and Solomon, 1974; Solomon, 1976, 1977). This will be particularly true if such elements are preferentially concentrated in a low melting temperature sulfide liquid. As such, the structural model for Mercury's core proposed here (Fig. 4) consisting of an external liquid shell is consistent with independent models for the existence of a present-day dynamo (e.g. Stanley et al, 2005; Takahashi and Matsushima, 2006). Furthermore, the concentration of U in that shell (see Fig. 6) may also have important consequences for the workings of the dynamo, although the presence of heat-producing elements has not been explicitly taken into account in recent dynamo models. In any case, we stress our conclusion that significant amounts of uranium may be incorporated in Mercury's core, particularly where sulfur concentrations are high.

If uranium may enter the core, one may ask the question as to whether this is also the case for the two other important radioactive elements, thorium and potassium. For thorium, no experimental partitioning data exist, despite attempts to measure the evolution of $D^{Th}_{\text{metal liquid-silicate}}$ in the same way as for uranium (Malavergne et al., 2007). In those experiments thorium was always below the detection limit in metallic phases even at low oxygen fugacity, although we note that Th in E-chondrites would not appear to be lithophile. For potassium, on the other hand, a significant number of partitioning data exist in the literature (Chabot and Drake, 1999; Gessmann and Wood, 2002; Murthy et al, 2003; Hirao et al, 2006; Bouhifd et al, 2007; Corgne et al, 2007) although no self-consistent set of $D^{K}_{\text{metal liquid-silicate}}$ values exists. However, it is of note that K is always completely lithophile in S-free systems, the effects of pressure and temperature seem to be weak, and no trend with fO_2 has been shown. Given a possible range for $D^{K}_{\text{FeS-silicate}}$ from 0.017 (Corgne et al, 2007) to 0.035 (Bouhifd et al, 2007) and assuming that the bulk chemical composition of the silicate portion of Mercury has a maximum K_2O content of 0.04 wt% (Taylor and Scott, 2003), a maximum value of 6 ppm K is calculated in the core. Comparing that value with the minimum required to explain the heat flux of the core (30 ppm, assuming that potassium is the only radioactive source) we conclude that potassium alone is not sufficient to be a major source of radioactive heating. Thus, K would not appear to significantly delay core solidification on Mercury nor to control heat transport through the core which drives the dynamo, in contrast to the case of U described above.

6. Conclusion.

We have explored the implications that Mercury formed under highly reducing conditions and that its bulk composition is that of known metal-rich chondrites (CB and EH). Based

upon previous experiments performed on an EH chondrite (McCoy et al, 1999; Berthet et al, 2008) and simulations using the thermodynamic calculator p-MELTs, we predict the mantle mineralogy of Mercury as a function of depth. We calculate that the mantle will be dominated by orthopyroxene, with garnet being potentially stable below approximately 6 GPa. A silica polymorph and clinopyroxene are the other principal phases. For both bulk compositions plagioclase is stable at the lowest modeled pressures. These results are of interest as they infer that the "crust" of Mercury has a mineralogy consisting of Opx, Plag, quartz, with or without Cpx (and that surface composition should be silica-rich) predictions that should be testable with the instruments on-board the probe Messenger (Solomon et al. 2008).

Concerning Mercury's core, we predict that it may consist of a complex shell structure, composing at least two distinct liquid layers and a solid inner part. Furthermore, the low oxygen fugacities associated with EH or CB chondrites could lead to significant concentrations of heat-producing uranium in the outermost S-rich liquid layer of the core. Both of these characteristics may play a critical role in the generation of magnetic field on Mercury (e.g. Stanley et al, 2005; Takahashi and Matsushima, 2006), although the effect of heat-producing elements has not been explicitly taken into account in current dynamo models. We finish by stressing that if a thin-shell dynamo does exist on Mercury, this state of affairs is likely to be unique amongst the terrestrial planets in the solar system, requiring pressures low enough at the core mantle boundary that immiscibility between FeSi and FeS liquids exists, and highly reducing conditions during core segregation such that U can be incorporated in the core.

References

Badro J., Fiquet G., Guyot F., Gregoryanz E., Occelli F., Antonangeli D., d'Astuto M., 2007. Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: implications for the compositions of earth's core. Earth Planet. Sci. Lett, 254, 233-238.

Bédard J.H., 2005. Partitioning coefficients between olivine and silicate melts. Lithos, 83, 394-419.

Benz W., Slattery W.L. and Cameron A.G.W., 1988. Collisional stripping of Mercury's mantle, Icarus, 74, 516-528.

Benz W., Anic A., Horner J., Whitby J.A., 2007. The origin of Mercury. Space Sci Rev, 10.1007/s11214-007-9284-1.

Berthet S., Malavergne V., Righter K., Corgne A. and Combes R., 2006. The evolution of the EH4 chondrite indarch at high pressure and temperature: the first experimental results. LPSC XXXVII, Abstract #1635.

Berthet S., Malavergne V., Righter K., 2008, Evolution of Indarch (EH4 chondrite) at 1 GPa and temperature, LPSC XXXIX, #2026.

Bertka C.M. and Fei Y., 1998. Implications of Mars pathfinder data for the accretion history of the terrestrial planets. Science, 281, 1838-40.

Boehler R., 1992. Melting of Fe-FeO and the Fe-FeS systems at high pressure : constraints on core temperature, Earth Planet. Sci. Lett., 111, 217-227.

Bouhifd M.A., Gautron L., Bolfan-Casanova N., Malavergne V., Hammouda T., Andrault D., Jephcoat A.P., 2007. Potassium partitioning into molten iron alloys at high-pressure: Implications for Earth's core. Phys. Earth Planet. Int., 160, 22–33

Breuer D., Spohn T., 2003. Early plate tectonics versus single-plate tectonics on Mars: Evidence from magnetic field history and crust evolution.. J. Geophys. Res. Planets 108, 5072, doi:10.1029/20002JE001999.

Breuer D., Hauck II S.A., Buske M., Pauer M., Spohn T., 2007. Interior evolution of Mercury. Space Sci Rev, 10.1007/s11214-007-9228-9.

Brown S. and Elkins-Tanton L.T., 2008, Predicting Mercury's ancient crustal composition, LPSC XXIX, abstract # 1281.

Burbine T.H., Mc Coy T.J., Nittler L.R., Benedix G.K. and Cloutis E.A., 2002. Spectra of extremely reduced assemblages: implications for Mercury. Meteorit. Planet. Sci., 37, 1233-1244.

Cameron A.G.W., 1985. The partial volatilization of Mercury. Icarus, 64, 285-294.

Chabot N.L. and Drake M.J., 1999. Potassium solubility in metal: the effect of composition at 15 kbar and 1900°C on partitioning between iron alloys and silicate melts. Earth Planet. Sci. Lett., 172, 323-335.

Chen B., LI J., Hauck II S.A., 2008. Non-ideal liquidus curve in the Fe-S system and Mercury's snowing core, Geophys. Res. Lett.. 35, L07201, doi:10.1029/2008GL033311.

Christensen U.R., 2006. A deep dynamo generating Mercury's magnetic field. Nature, 444, 1056-1058.

Christensen U.R., Wicht J. 2008, Models of magnetic field generation in partly stable planetary cores: applications to Mercury and Saturn, Icarus, 196, 16-34.

Cintala M.J., 1992. Impact-induced thermal effects in the lunar and Mercurian regoliths. J. Geophys. Res., 97, 947-973.

Corgne A., Keshav S., Fei Y., McDonough W., 2007. How much potassium is in the Earth's core? New insights from partitioning experiments. Earth Planet. Sci. Lett., 256, 567-576.

Emery, J. P., Sprague, A. L., Witteborn, F. C., Colwell, J. E., Kozlowski, R. W. H., and Wooden, D. H., 1998. Mercury: Thermal Modeling and Mid-infrared (5-12 mum) Observations. Icarus 136, 104-123.

Fegley B., Jr. and Cameron A.G.W., 1985. A vaporization model for iron/silicate fractionation in the Mercury protoplanet. Earth Planet. Sci. Lett., 82, 285-294.

Fei, Y., Bertka, C.M., Finger, L.W., 1997. High-pressure iron–sulfur compound, Fe_3S_2, and melting relations in the system Fe–FeS at high pressure. Science, 275, 1621–1624.

Fei Y., Li, J., Bertka, C.M., Prewitt, C.T., 2000. Structure type and bulk modulus of Fe_3S, a new iron–sulfur compound. Am. Mineral., 85, 1830–1833.

Gessmann C.K. and Wood B.J., 2002. Potassium in the Earth's core?. Earth Planet. Sci. Lett. 200, 63-78.

Gessmann, C.K, Wood B.J, Rubie, D.C., Kilburn M.R., 2001. Solubility of silicon in liquid metal at high pressure : implications for the composition of the earth's core. Earth Planet. Sci. Lett., 184, 367-376.

Ghiorso, M.S., Sack, R.O., 1995. Chemical Mass Transfer in Magmatic Processes. IV. A Revised and Internally Consistent Thermodynamic Model for the Interpolation and Extrapolation of Liquid-Solid Equilibria in Magmatic Systems at Elevated Temperatures and Pressures. Contributions to Mineralogy and Petrology, 119: 197-212.

Ghiorso, M.S., Hirschmann, M.M., Reiners, P.W., Kress, V.C. III, 2002. The pMELTS: A revision of MELTS aimed at improving calculation of phase relations and major element partitioning involved in partial melting of the mantle at pressures up to 3 GPa. Geochemistry, Geophysics, Geosystems 3(5), 10.1029/2001GC000217.

Goettel, K.A., 1988. Present bounds on the bulk composition of Mercury - Implications for planetary formation processes. in: Mercury (A89-43751 19-91). Tucson, AZ, University of Arizona Press, 1988, p. 613-621.

Harder H. et Schubert G., 2001, Sulfur in Mercury's core ?, Icarus, 151, 118-122.

Hauck S.A., II, Dombard A.J., Phillips R.J., Solomon S.C., 2004. Internal and tectonic evolution of Mercury. Earth Planet. Sci. Lett. 222, 713-728.

Hirao N., Ohtani E., Kondo T., Endo N., Kuba T., Suzuki T., 2006. Partitioning of potassium between iron and silicate at the core-mantle boundary, Geophys. Res. Lett., 33, doi:10.1029/2005GL025324.

Keil K., 1968, Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. J. Geophysical Res., 73, 6945-6976.

Kilburn, M.R. and Wood, B.J., 1997. Metal-silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. Earth Planet. Sci. Lett., 152: 139-148.

Krot A.N., Keil K., Goodrich C.A., Scott E.R.D., Weisberg M.K., Classification of meteorites, 2003, In Treatise on Geochemistry , The mantle and the core, R.W. Carlson (Ed.), vol 1, 83-128.

Krot A.N., Amelin Y., Cassen P., Meiboum A., 2005, Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early solar system, Nature, 436, 989-992.

Lewis, J.S., 1972. Metal-silicate fractionation in the solar system. Earth Planet. Sci. Lett. 15, 286-190.

Lewis, J.S., 1974. The temperature gradient in the solar nebula. Science, 186, 440-443.

Longhi, J., Knittle, E., Holloway, J. R. and Waenke, H., 1992. The bulk composition, mineralogy and internal structure of Mars. In Mars (A93-27852 09-91), Univ. Arizona Press, Tucson, 184-208.

Malavergne V., Siebert J., Guyot F., Gautron L., Combes R., Hammouda T., Borenstajn S., FrostD.J., Martinez I., 2004. Si in the core? New high pressures and high temperature experimental data. Geochim. Cosmochim. Acta, 68, 4201-4211.

Malavergne V, Tarrida M., Combes R., Bureau H., J. Jones, C. Schwandt, 2007, New High-Pressure and High-Temperature Metal/Silicate partitioning of U and Pb : Implications for the Cores of the Earth and Mars. Geochimica. Cosm. Acta, 71, 2635-2655.

Margot J.L., Peale S.J., Jurgens R.F., Slade M.A., Holin L.V, 2007. Large Longitude libration of Mercury reveals a molten core, Science, 316, 710-714.

McCoy T.J., Dikinson T.L. and Lofgren G.E., 1999. Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: a textural, chemical, and phase relation view of melting and melt migration, Meteoritics and Planetary Science, 34. 735-746.

Morgan J.W. and Anders E., 1980. Chemical composition of Earth, Venus and Mercury. Proc. Natl. Acad. Sci., 77, 6973-6977.

Murrell M. T. and Burnett D. S., 1982. Actinide microdistributions in the enstatite meteorites. Geochim. Cosmochim. Acta , 46, 2453-2460.

Murthy V.R., Van Westrenen W., Fei Y., 2003. Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores. Nature, 423, 163-78.

Ness N.F., Behannon K.W., Lepping R.P., Whang Y.C., 1975. The magnetic field of Mercury, 1, J. Geophys. Res. 80, 2708-2716.

Ness N.F., Behannon K.W., Lepping R.P., Whang Y.C., 1976. Observations of Mercury's magnetic field. Icarus, 28, 479-488.

Poirier, J.P., 1994. Light elements in the Earth's outer core: a critical review. Phys. Earth Planet. Inter., 85: 319-337.

Presnall D.C., 1995. Phase diagrams of Earth-forming minerals, Mineral Physics and Crystallography*:* A handbook of Physical constants, AGU Reference Shelf volume 2, (ed. T.J. Ahrens). American Geophysical Union, Washington, DC, 248-268.

Raghavan, V., 1988. Phase diagrams of ternary iron alloys. Part 2: Ternary systems containing iron and sulphur. The Indian institute of metals, Calcutta.

Righter K., Drake M.J., Scott E., 2006. Compositional relationships between meteorites and terrestrial planets, in Meteotites and the early solar system II. Eds D. Lauretta, L. Leshin, H.Y. McSween Jr, Univ. Arizona Press, Tucson.

Riner M.A., Bina C.R., Robinson M.S., Desch S.J., 2008. Internal structure of Mercury: Implications of a molten core, J. Geophys. Res., 113, E08013, doi:10.1029/2007JE002993..

Robinson M.S. and Lucey P.G., 1997. recalibrated Mariner 10 color mosaics: implications for Mercurian volcanism. Science, 275, 197-200.

Rubie D.C., Gessmann C.K. and Frost D.J., 2004, Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars. Nature 429, 58-61.

Sanloup C. and Fei Y., 2004. Closure of the Fe–S–Si liquid miscibility gap at high pressure, Phys Earth Planet. Int .,147, 57–65.

Schoenbeck T.W. and Palme H., 2003, Silicon concentrations in metal grains of CB-, CH- and CR-chondrites- implications for their formation. LPSC XXXIV, Abstract #1605.

Schoenbeck T.W. and Palme H., 2005, SIMS analysis of moderately lithophile elements in CR and CB chondrite metal – characterictic properties of pristine and processed metal. LPSC XXXVI, Abstract #2130.

Schubert G., Ross M.N., Stevenson D.J. and Spohn T.,1988. Mercury's thermal history and the generation of its magnetic field, in: Mercury (A89-43751 19-91). Tucson, AZ, University of Arizona Press, p. 429-460.

Siebert J., Malavergne V., Guyot F., Combes R., Martinez I., 2004. The behaviour of sulphur in metal-silicate core segregation experiments under reducing conditions. Phys. Earth Planet. Int., 143-144, 421-432.

Siegfried R. W. and Solomon S.C., 1974. Mercury: internal structure and thermal evolution. Icarus, 23, 192-205.

Solomon, S.C., 2003. Mercury: the enigmatic innermost planet. Earth Planet. Sci. Lett. 216, 441-455.

Solomon S.C., 1976, Some aspects of core formation in Mercury. Icarus, 28, 509-521

Solomon S.C., 1977. The relatioship between crustal tectonics and internal evolution in the Moon and Mercury, Phys. Earth Planet. Inter. 15, 135-145.

Sprague A.L., Hunten D. M., Lodders K. 1995. Sulfur at Mercury, elemental at the poles and sulfides in the regolith. Icarus 118, 211-215.

Sprague A.L., Hunten D. M., Lodders K. 1996. Erratum. Icarus 123, 247.

Stanlay S., Bloxham J., Hutchison W.E., Zuber M.T., 2005. Thin shell dynamo models consisten with Mercury's weak observed magnetic field. Earth Planet. Sci. Lett. 234, 27-38.

Stewart A.J., Schmidt M.W., van Westrenen W., Liebske C., 2007, Mars: a new core-crystallization regime, Science, 316, 1323-1325.

Takahashi F. and Matsushima M., 2006. Dipolar and non-dipolar dynamos in a thin shell geometry with implications for the magnetic field of Mercury. Geophys. Res. Lett., 33.

Taylor G. J. and Scott E. R. D., 2003. In: Treatise on Geochemistry (ed. A.M. Davis), volume 1: Meteorites, Comets, and Planets, Elsevier Press, New York, pp. 477-485.

Turcotte, D.L. and Schubert, G., 1982. Geodynamics: Applications of Continuum Physics to Geological Problems. John Wiley and Sons, New York, 450 pp.

Van Hoolst T., Sohl F., Holin I., Verhoeven O., Dehant V., Spohn T., 2007, Mercury's interior structure, rotation and tides, Space Sci. Rev., DOI 10.1007/s11214-007-9202-6.

Wade J. and Wood B.J., 2005, Core formation and the oxidation state of the Earth. Earth Planet. Sci. Lett., 236, 78-95.

Warell J., Sprague A.L., Emery J.P., Kozlowski R.W.H., Long A., 2006, The 0.7-5.3 spectra of Mercury and the Moon: evidence for high-Ca clinopyroxene on Mercury, Icarus, 180, 281-291.

Wasson J. T., 1988. The building stones of planets. In *Mercury* (F. Vilas, C. R. Chapman, and M. S. Matthews, eds), University of Arizona Press, Tucson, pp. 622-650.

Weisberg M.K., Prinz M., Humayun M., Campbell A.J., 2000. Origin of metal in the CB (Bencubbinite) chondrites, LPSC XXXI, Abstract #1466.

Wetherill, G.W., 1975. Occurrence of giant impacts during the growth of the terrestrial planets. Science, 228, 877-879.

Wheeler K.T., Walker D., Fei Y., Minarik W., McDonough W., 2006. Experimental partitioning of Uranium between liquid iron sulfide and liquid silicate: implications for radioactivity in the Earth's core. Geochim. Cosmochim. Act, 70, 1537-1547.

Wiik H. B., 1956. The chemical composition of some stony meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta **9**, 279-289.

Table 1: Important general features of EH and CB chondrites (from Keil, 1968 and Krot et al, 2003).

	EH meteorites	CB meteorires
Silicate	**89-90 vol%**	**30-40 vol%**
Metal and sulfide	**10-25 vol%**	**60-70 vol %**
kamacite	17-24	67-69.5
troilite	**7-15 vol%**	**0.5-1.5 vol%**
schreibersite	0.2 -1.1	-
oldhamite	0.2 -1	-
daubreelite	0.05 -0.3	-
niningerite	1 - 11	-
Chondrules (vol%)	**60-80**	**30-40**
Matrix (vol%)	**<0.1-10**	**<5**

Table 2**:** Average composition of EH and CB meteorites in weight percent.

	EH average (1)	Molten EH at 1 bar- 1500°C (2)	CB average (3) and (4)
ΔIW (5)	**-4 to –5.5**	**-5.9**	**Between –2.5 and –5.5**
Silicate			
SiO_2	58.6 –61.3	54.7(0.6)	67.9
TiO_2	0.1	0.15 (0.03)	0.2
Al_2O_3	2.5	3.29 (0.37)	3.1
Cr_2O_3	0.2-0.8	bd	1.1
FeO*	0-2.6	0.12 (0.05)	0.3 to 5
MnO	0.2-0.4	0.43 (0.1)	0.1
MgO	30.3-30.5	38.1 (1.0)	25
CaO	1.0-1.7	2.37 (0.34)	2.6
Na_2O	1.5-1.75	bd	0.1
K_2O	0.2	bd	0.01
P_2O_5	0.3-0.9	bd	n.d.
S	2.3	4.47 (0.22)	n.d.
Total	100.0	103.81	
metal			
Fe	90.6	78.9 0.8)	90 -92.3
Ni	6.5	4.03 0.19)	6-7
Si	3	15.1 (0.29)	0.05 to 2.5
Co		0.23 (0.03)	2.7-3.1
Cr		0.78 (0.04)	1-2
S		bd	n.d.
		99.21	
sulfide		**(*)**	
S	35	34.5 (0.57)	36
Fe	59	5.99 (0.88)	59-63
Ni	4	nd	
Si	-	nd	
Cr	-	9.25 (1.1)	0-4
Mn	-	46.6 (1.7)	
Ti	-	1.70(0.25	
	100	98.96	

(1) (Wiik, 1956) and this study. The bulk silicate composition of Indarch has been determined in this study using a method based on elemental quantitative X-ray intensity maps done with the SEM. A section of Indarch have been borrowed to the collection of the Museum of Natural History of Paris (thanks to B. Zanda). Bulk average element concentrations in all phases were obtained by recombining the analyses using the SPIRIT-image analysis software. (2) Mc Coy et al (1999). (*) the Fe-rich sulfide phases have been lost maybe because of a reaction between the sample and the buffer or because of a volatilization of S during the heating (see Mc Coy et al, 1999 for more details). (3) Brown and Elkins-Tanton (2008). (4) Schoenbeck and Palme (2003) and (2005)

(5) Calculated relative fO_2 to the Iron Wüstite (IW) buffer. See text for more details and Malavergne et al (2007) for activity coefficients in silicate and metallic phases.

Table 3: Compositions of the bulk silicate fraction of Mercury in weight percent given by different previous studies.

	(1)	(2)	(3)	(4)
Silicate				
SiO_2	38-48	47.1	37.6	50.8
TiO_2	0.15-0.3	0.3	0.5	0.2
Al_2O_3	3.5-7	6.4	11.7	5.2
Cr_2O_3	-	3.3	0.2	0.7
FeO	0.5-5	3.7	3	2.0
MnO	-	0.06	0.05	0.1
MgO	32-38	33.7	36.1	37.4
CaO	3.5-7	5.2	10.7	3.6
Na_2O	0.2-1	0.08	0.1	<0.04
K_2O	-	-	-	<0.04
Total	100	99.84	99.95	

(1) Goettel (1988)
(2) Morgan and Anders (1980)
(3) Refractory-volatils mixtures, Taylor and Scott (2003)
(4) Metal-rich chondrite: Taylor and Scott (2003)

Table 4: Surface mineral assemblages of Mercury proposed by different models.

Model	**Surface mineralogy (major phases)**
CB Chondrite	Plag+px+qz+il+chrom
EH chondrite	Plag+px+qz+sulf
Refractory-volatils mixtures (1)	Plag+ px+ qz
Metal-rich chondrite (2)	Ol+px+plag
Enstatite meteorite (3)	Plag+ px+enst

(1) Goettel (1988) and Taylor and Scott (2003)
(2) Taylor and Scott (2003)
(3) Wasson (1988) and Taylor and Scott (2003)
Plag= plagioclase, Px= pyroxene, Ol=olivine, il= ilmenite, chrom= chromite, sulf= sulfide, qz= quartz.

Table 5 : Values used here to constrain the U and K concentrations in the core of Mercury in the Fig. 6 (from (1)Harder and Schubert, 2001; (2)Taylor and Scott, 2003, (5)Hauck, II et al, 2004, (6)Christensen and Wicht, 2008, (7)Corgne et al, 2007, (8)Bouhifd et al 2007, (4)Malavergne et al, 2007 (3) Wheeler and Walker, 2006).

Characteristics of Mercury	$D_{metal\text{-}silicate}$	**ΔIW**
U in mantle : 10 –30-80 ppm **(1, 2)**	$D^U_{FeS\text{-}silicate\ melt} = 0.002$ **(3,4)**	-3
K_2O in mantle : < 0.04 wt% **(2, 5)**	$D^U_{Fe\text{-}Si\text{-}silicate\ melt} = 0.00025$ **(4)**	-3
Current heat flow from the core ~ 5mW/m^2 **(5)**	$D^U_{FeS\text{-}silicate\ melt} = 1.3$ **(3,4)**	-6
Core radius= 1850 km **(6)**	$D^U_{FeSi\text{-}silicate\ melt} = 0.20$ **(4)**	-6
Mantle density 3 to 3.35 g/cm^3 **(5, 6)**	$0.017 < D^K_{FeS\text{-}silicate} < 0.035$ **(7, 8)**	No dependency

Figure captions.

Figure 1: The mineral assemblage obtained at different pressures with p-MELT for (a) a bulk EH composition, and (b) a bulk CB composition. These mineral assemblages are obtained with no crystallization of a magma ocean.

Figure 2: Possible mercurian mantle mineralogy determined with p-MELT after crystallization of a magma ocean, (a) from a bulk silicate EH chondrite composition, (b) from a bulk silicate CB chondrite composition. Opx: orthopyroxene, Qz: quartz, Cpx: clinopyroxene, Gt: garnet.

Figure 3: Melting relations in the Fe-S-Si systems (with ~ 8 wt.% of Si and ~18 wt.% of S), determined by Sanloup and Fei (2004) (SF) , Siebert et al (2004) (Si) and Malavergne et al (2007). The pressure of the core mantle boundary is shown, as well as the pressure where the miscibility gap is closed.

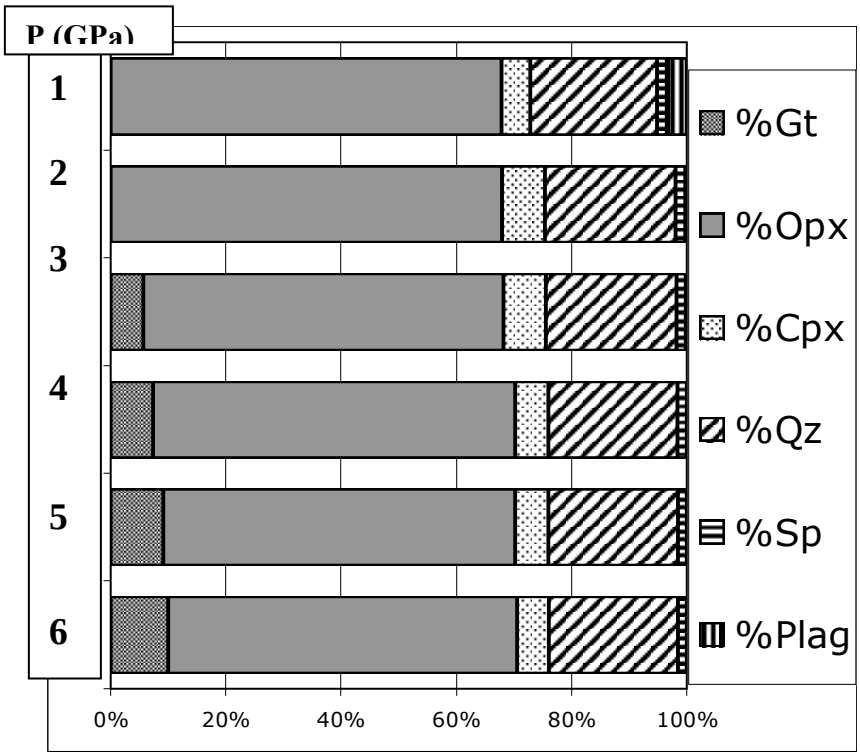
Figure 4: Cross section through the mercurian core illustrating two possible layered cores (not drawn to scale): A/ The immiscibility gap in the Fe-S-Si system is not closed up to the center of the core; B/ The immiscibility gap in the Fe-S-Si system is closed in the center of the core.

Figure 5: Thicknesses of the external layer of FeS in the core of Mercury *vs* the vol% of troilite in the assuming building blocks of the planet: CB or EH meteorites.

Figure 6: Estimated uranium content in the core of Mercury *vs*. the oxygen fugacity relative to the Iron Wüstite buffer (IW), when its mantle contains: (a) 80 ppb of uranium, (b) 30 ppb of uranium, (c) 10 ppb of uranium. The upper limit of ~7 ppb of uranium in the core is shown based on a core heat flow of 5 mW/m^2 (Schubert et al, 1988; Christensen and Wicht, 2008).

Figure 1.

(a) with CB composition (between 1 and 6 GPa).



(b) with EH composition (between 1 and 6 GPa)

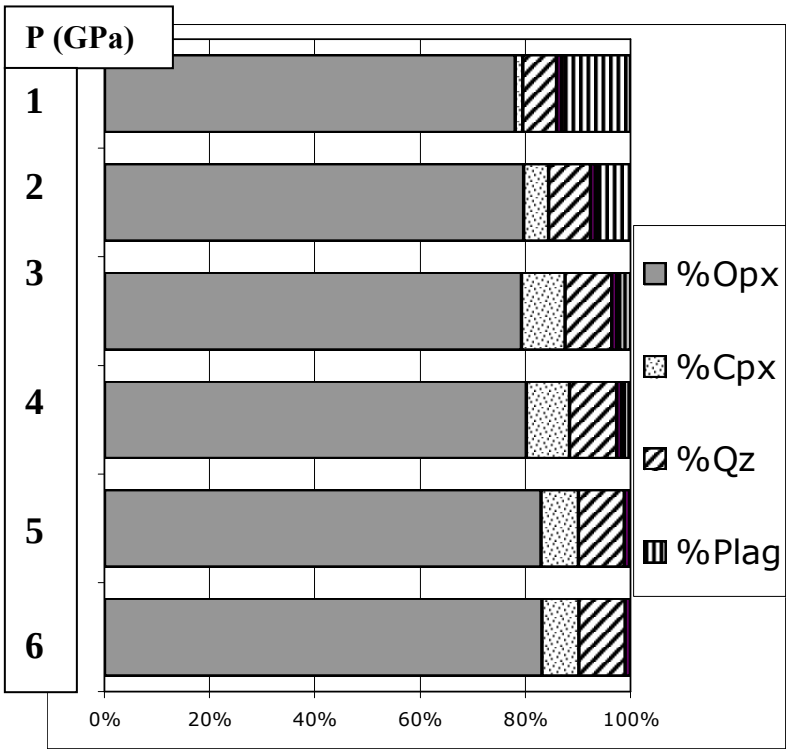
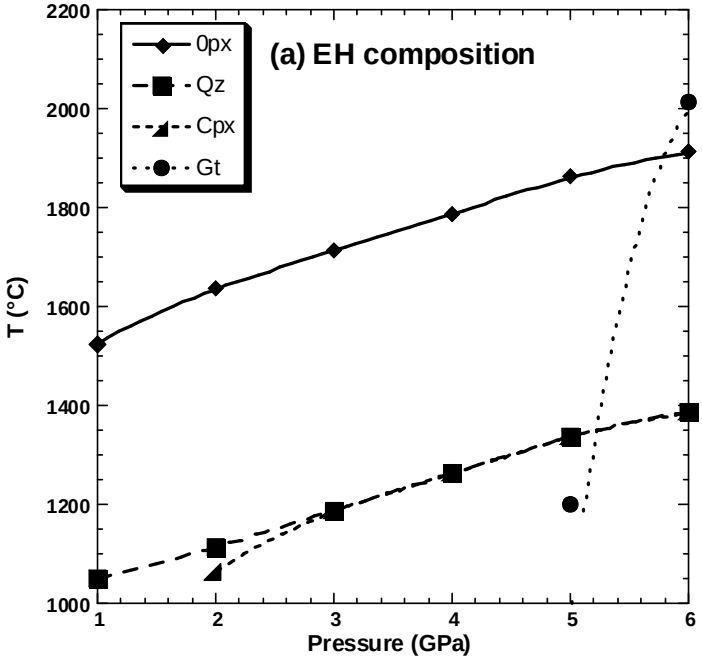


Figure 2


(a) EH composition
0px
Qz
Cpx
Gt
T (°C)
Pressure (GPa)
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
1
2
3
4
5
6

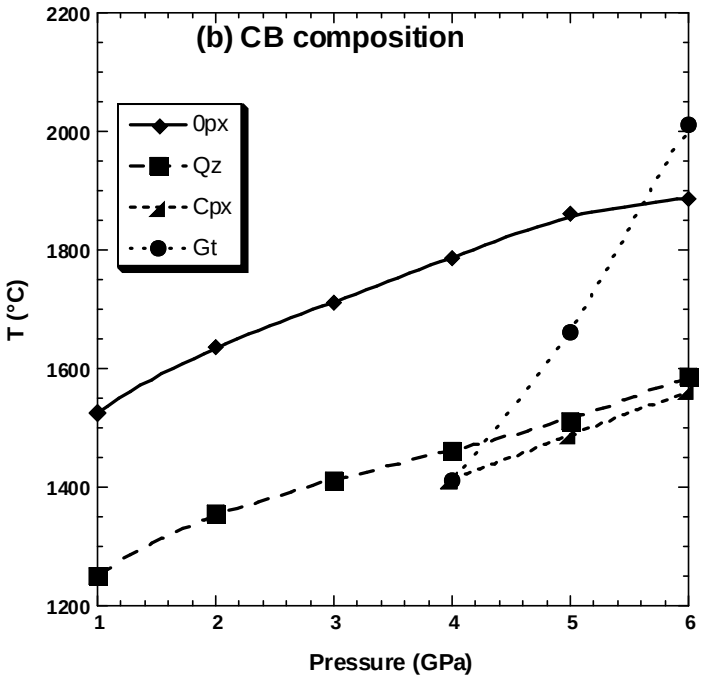

(b) CB composition
0px
Qz
Cpx
Gt
T (°C)
Pressure (GPa)
2200
2000
1800
1600
1400
1200
1
2
3
4
5
6

Figure 3

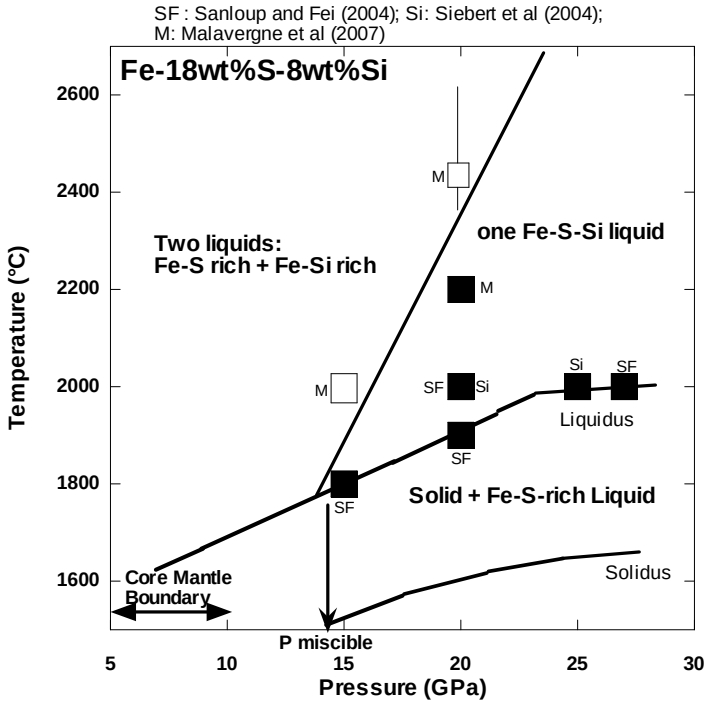
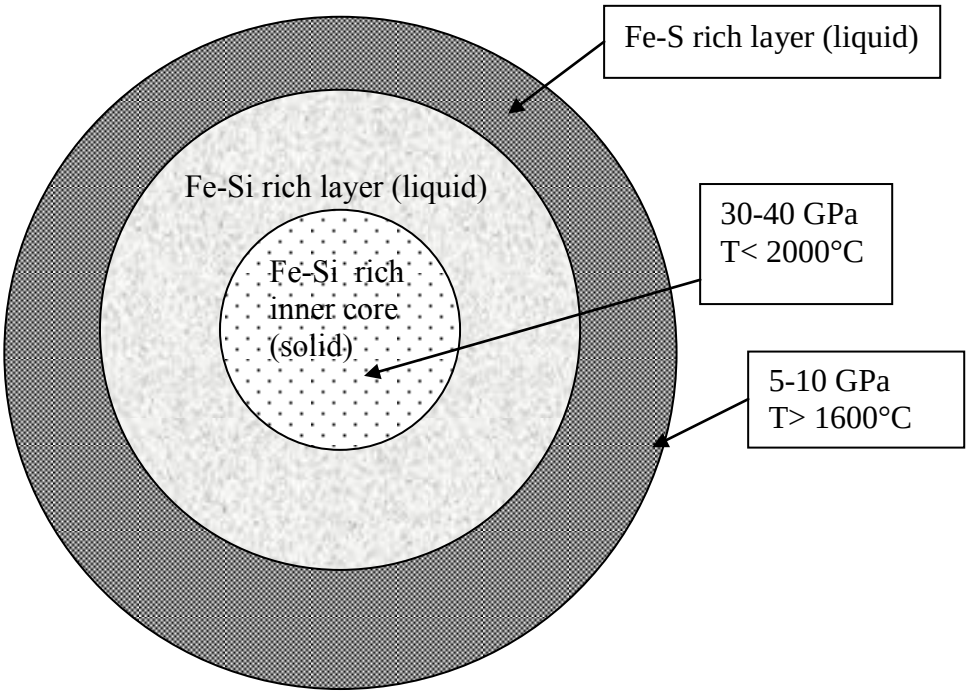

SF : Sanloup and Fei (2004); Si: Siebert et al (2004);
M: Malavergne et al (2007)
Fe-18wt%S-8wt%Si
Two liquids:
Fe-S rich + Fe-Si rich
one Fe-S-Si liquid
Liquidus
Solid + Fe-S-rich Liquid
Solidus
Core Mantle
Boundary
P miscible
Temperature (°C)
Pressure (GPa)
2600
2400
2200
2000
1800
1600
5
10
15
20
25
30
M
SF
Si

Figure 4

A/ The immiscibility gap in the Fe-S-Si system is not closed up to the center of the core.



B/ The immiscibility gap in the Fe-S-Si system is closed in the center of the core.

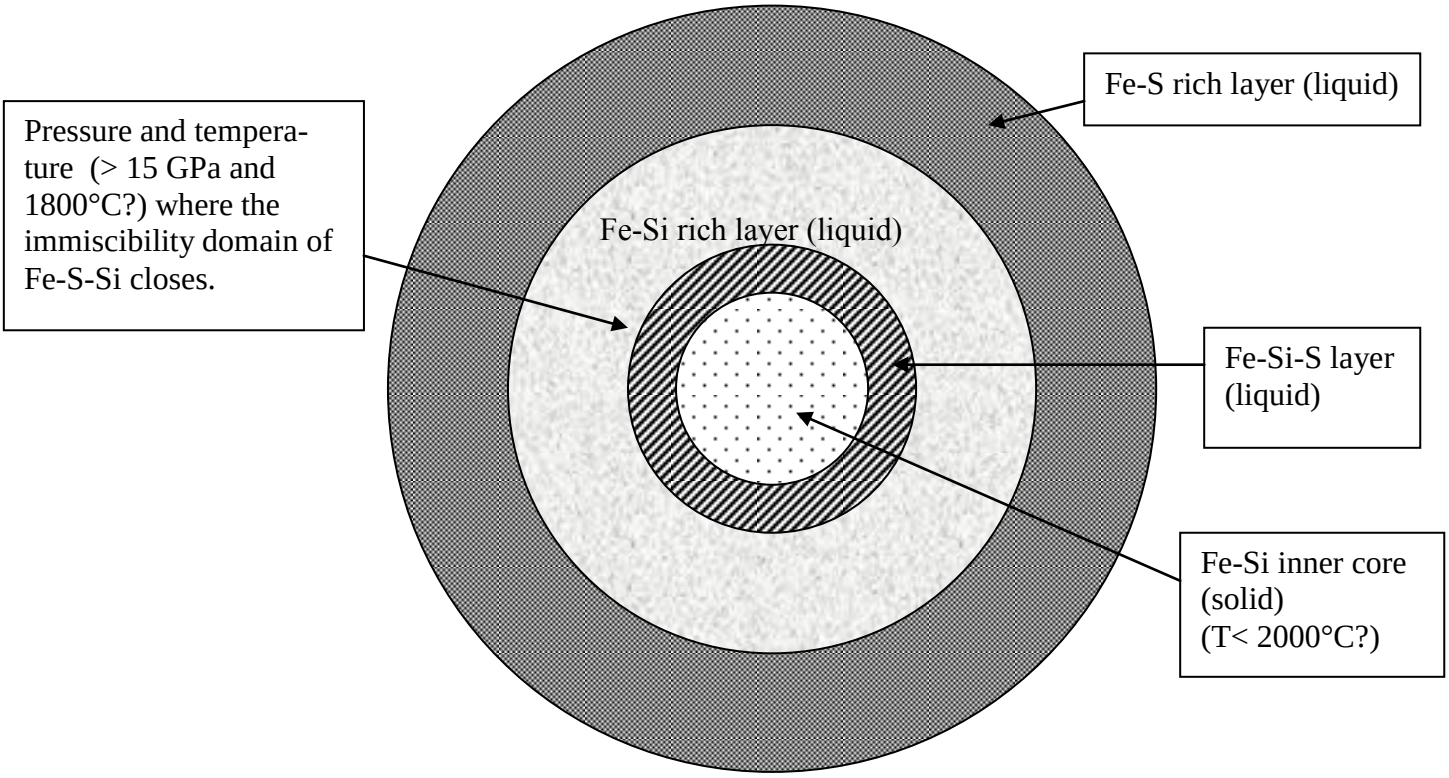


Figure 5.

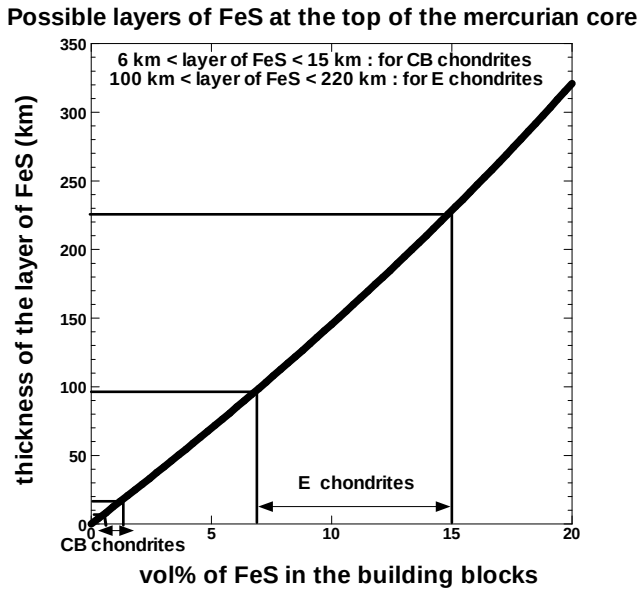
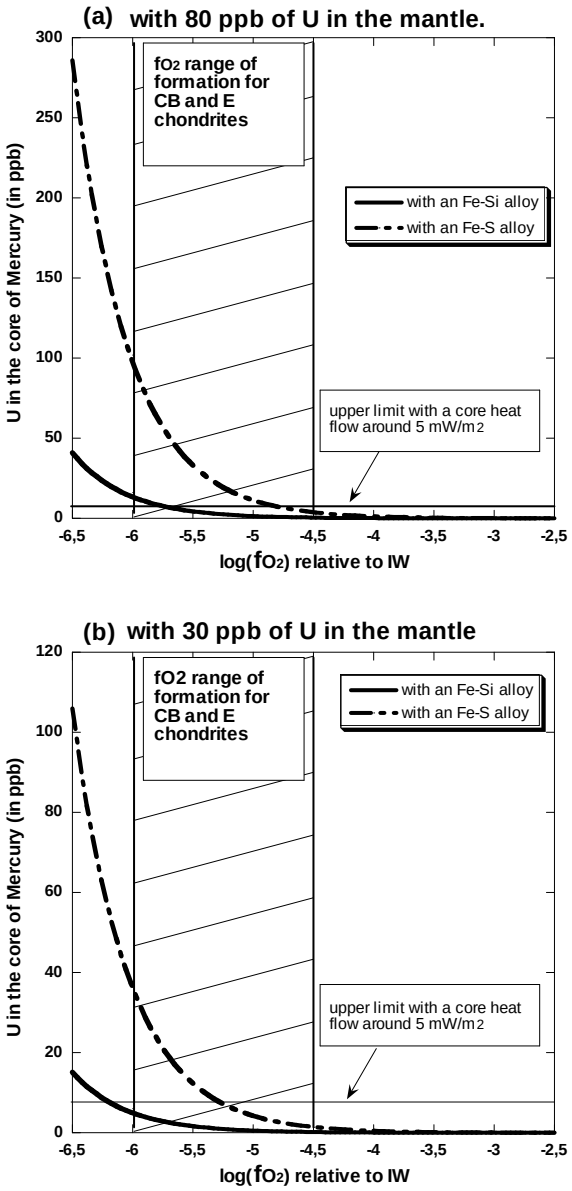
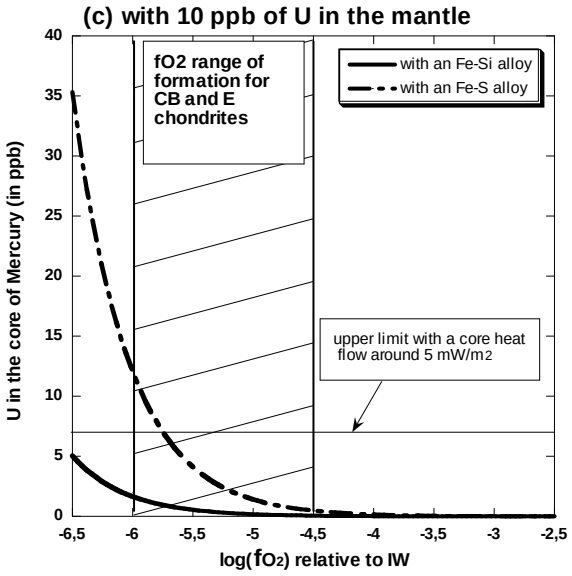

Possible layers of FeS at the top of the mercurian core
6 km < layer of FeS < 15 km : for CB chondrites
100 km < layer of FeS < 220 km : for E chondrites
thickness of the layer of FeS (km)
350
300
250
200
150
100
50
0
0
5
10
15
20
E chondrites
CB chondrites
vol% of FeS in the building blocks

Figure 6.


(a) with 80 ppb of U in the mantle.
fO2 range of formation for CB and E chondrites
with an Fe-Si alloy
with an Fe-S alloy
upper limit with a core heat flow around 5 mW/m2
U in the core of Mercury (in ppb)
log(fO2) relative to IW
(b) with 30 ppb of U in the mantle
fO2 range of formation for CB and E chondrites
with an Fe-Si alloy
with an Fe-S alloy
upper limit with a core heat flow around 5 mW/m2
U in the core of Mercury (in ppb)
log(fO2) relative to IW


(c) with 10 ppb of U in the mantle
fO2 range of formation for CB and E chondrites
with an Fe-Si alloy
with an Fe-S alloy
upper limit with a core heat flow around 5 mW/m2
U in the core of Mercury (in ppb)
log(fO2) relative to IW
40
35
30
25
20
15
10
5
0
-6,5
-6
-5,5
-5
-4,5
-4
-3,5
-3
-2,5

Annexe 5 -Etude in-situ en synchrotron :

Au cours de ma thèse, j'ai participé à trois projets nécessitant la réalisation d'expériences in-situ en synchrotron à l'Argonne Photon Source (APS) de l'Argonne National Laboratory de Chicago (IL, USA). L'APS constitue un établissement de recherche national dans le domaine du rayonnement X en synchrotron.

Ces projets ont été réalisés en collaboration avec Dr. Lisa Danielson et Dr. Kevin Righter du centre JSC de la NASA, Dr. Kurt Leinenweber de l'Université d'Etat d'Arizona, et de Yanbin Wang, de l'APS de Chicago. Un de ces projets est directement lié à mon travail de doctorat et a consisté à étudier, *in-situ*, les relations de phases d'Indarch. Bien que cette partie reste mineure, elle constitue une innovation en termes d'apprentissage d'une nouvelle méthode expérimentale. Il me semble donc important de décrire en détail les étapes liées à la réalisation de ce projet. Les résultats liés à cette expérience sont en cours d'analyses.

Annexe 5.1. Diffractométrie de rayons X à HP-HT :

Annexe 5.1.1. Le rayonnement synchrotron :

Tout d'abord, un faisceau d'électrons fin comme un cheveu, émis par un canon à électrons, est accéléré dans un accélérateur linéaire appelé Linac jusqu'à une vitesse très proche de celle de la lumière. Les électrons atteignent alors un premier niveau d'énergie de l'ordre d'une centaine de MeV. Puis, le faisceau d'électrons est dirigé vers un deuxième accélérateur circulaire appelé Booster, qui porte leur énergie à la valeur de fonctionnement de la source synchrotron, de l'ordre du GeV. A ce niveau d'énergie, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage de plusieurs centaines de mètres de circonférence et tournent pendant plusieurs heures. Dans l'anneau de stockage, des dispositifs magnétiques : dipôles (aimants de courbure) et éléments d'insertion (onduleurs ou Wiggler), dévient la trajectoire des électrons ou les font osciller. Ces derniers perdent alors de l'énergie sous forme de lumière : le rayonnement synchrotron. Il s'agit d'un rayonnement polychromatique de photons dont le spectre est relativement large, et peut s'étendre de l'infrarouge lointain aux rayons X durs. Il est émis tangentiellement à la courbure de la trajectoire des électrons. Le faisceau de photons, qui se sépare alors du faisceau d'électrons, est envoyé dans des lignes de lumière situées à différents endroits de l'anneau. L'énergie perdue par les électrons en émettant ce rayonnement est com-

pensée par des cavités radiofréquence, accélératrices, mises en route environ trois fois par jour pour ré accélérer les électrons et leur rendre leur énergie nominale. La Figure 1 illustre le principe de fonctionnement d'un synchrotron. Les éléments d'insertion sont utilisés essentiellement afin d'obtenir des faisceaux de photons très intenses. Le rayonnement est ensuite dirigé, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques (lentilles, miroirs, monochromateurs) vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière. Chaque ligne de lumière constitue un laboratoire instrumenté pour préparer et analyser les échantillons à étudier, mais aussi traiter les informations recueillies.

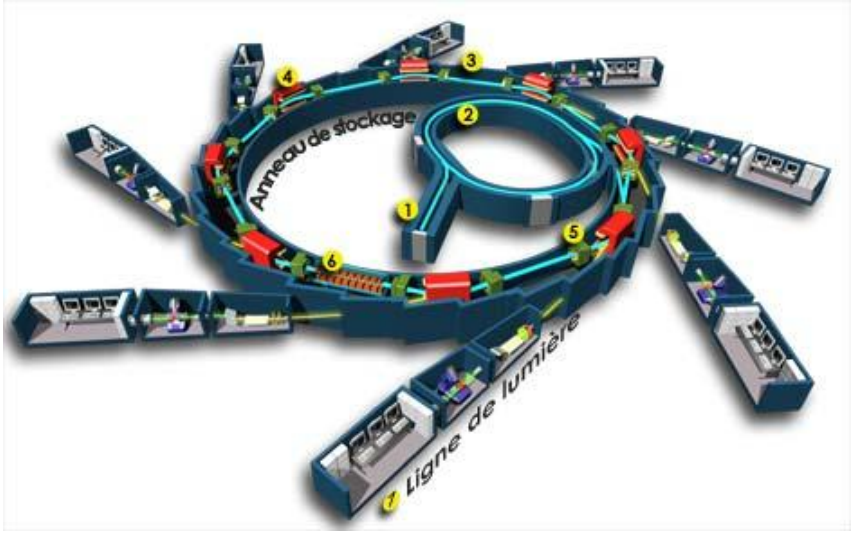


Figure 1. Schéma d'un synchrotron de 3ème génération, comprenant le Linac (1), le Booster (2), l'anneau de stockage (3), les aimants de courbure (4), les cavités radiofréquence (5), les éléments d'insertion (6), et les lignes de lumière (7).

Le synchrotron à APS a pour caractéristiques des électrons accélérés à un niveau d'énergie de 7 GeV, puis injectés dans un anneau de stockage de 1104 mètres de circonférence et contenant plus de 1000 électroaimants. Trente-quatre lignes de lumière sont situées le long de la trajectoire circulaire des électrons.

Annexe 5.1.2. La diffractométrie de rayons X à HP-HT :

La diffractométrie de rayons X (DRX, ou plus communément XRD en anglais pour X-ray diffraction) est l'une des applications du rayonnement synchrotron.

Chaque solide cristallin possède un diagramme de diffraction caractéristique, qui peut être utilisé pour son identification. La diffractométrie de rayons X est donc utilisée dans deux principaux domaines, pour la caractérisation des matériaux cristallins et la détermination de leur structure. Elle permet la détermination de la structure cristalline et des paramètres de la maille élémentaire d'un cristal en fonction de la pression et de la température, et des transformations de phase. Le couplage de la radiation X intense en synchrotron avec l'utilisation de machines telles que les presses multi-enclumes de gros volume (Large Volume Presses LVP) a révolutionné la minéralogie physique en permettant de faire des mesures in situ de diffraction à des conditions de haute pression et haute température. La LVP est capable de générer des hautes températures (>2000°C) à des pressions modérées (<30GPa), pour l'étude in situ des transformations de phases silicatées.

Typiquement, une LVP destinée à l'utilisation en synchrotron, avec des applications à la diffraction des rayons X, consiste de quatre composants majeurs : (1) une presse hydraulique avec un système de contrôle en pression et température, (2) un module de pression, au sein duquel l'assemblage contenant l'échantillon est comprimé pour générer une pression quasi-hydrostatique, (3) un système optique à rayons X pour la diffraction et/ou l'imagerie, et (4) un « goniomètre » qui est capable de porter la presse et de localiser l'échantillon dans le volume de diffraction défini par l'optique des rayons X.

Annexe 5.2. Description de l'expérience in-situ HP-HT en synchrotron:

Annexe 5.2.1. Choix de la composition de départ :

Pour ce type d'expériences, la présence d'une importante quantité de métal et sulfures dans la composition de départ, telle que celle d'Indarch (17,5 wt% de kamacite et environ 9 wt% de sulfures), est problématique. En effet, au cours de ces expériences *in-situ*, de grosses billes de métal peuvent se former et si ces dernières se trouvent sur le trajet du faisceau de diffraction, cela perturbe l'analyse. Afin de s'affranchir de cet effet du métal, et afin de bien comprendre la fusion de la partie silicatée d'Indarch pour l'élaboration du diagramme de phases, nous avons décidé de mettre au point une poudre synthétique représentative de la portion silicatée d'Indarch uniquement. La Table 1 donne la composition chimique, par oxides, de cette poudre. Puis, afin d'homogénéiser la poudre de composition synthétique, nous avons effectué une expérience dans un four à pression ambiante, avec pour objectif de former un

verre. La composition de la poudre étant très proche de celle de l'enstatite, i.e., très riche en MgO, le point de fusion est très élevé, supérieure à 1500°C (cf. Annexe 3 : Diagramme de phase de l'enstatite (Presnall, 1995)). La capacité des fours présents au laboratoire ne nous a pas permis l'atteinte de cette température. Nous avons pu chauffer à une température maximale de 1495°C et un verre n'a pas été formé. Nous avons toutefois utilisé la poudre obtenue après expérience, puis re-broyée dans un mortier en agathe avec un pilon en agathe.

Table 1. Composition synthétique de la poudre représentative de la portion silicatée d'Indarch

Oxides	Wt%
SiO_2	61,03
MgO	31,52
Al_2O_3	2,50
CaO	1,00
Na_2O	1,50
FeO	2,00
Cr_2O_3	0,20
MnO	0,20
TiO_2	0,05
Total	100

Annexe 5.2.2. Méthode expérimentale :

La LVP 1000 tonnes à APS a été utilisée pour la réalisation de l'expérience à une pression de 600 tonnes, correspondant à 22 GPa environ, et à une température de ~2362°C±2°C (Figure 2.(a)). La détermination exacte de la valeur de la pression en gigapascals au cours de l'expérience est décrite plus loin dans le chapitre Annexe 4.4.

Le passage des rayons X à travers l'assemblage contenant l'échantillon est assuré tout d'abord par la présence d'espaces entre les enclumes externes de la LVP (Figure 2.(b)). Un assemblage 8/3 (CEL/TEL) modifié « Fei-type », développé par Kurt Leinenweber et Emmanuel Soignard, du Département de Chimie et Biochimie de l'Université d'Etat d'Arizona (Tempe, AZ, USA), a été utilisé pour l'expérience in-situ. Cet assemblage se compose d'un four en Re, d'un élément isolant en $LaCrO_3$, de bouchons en alumine et d'une capsule en graphite contenant la composition synthétique de départ (Figure 3). Des fenêtres sont découpées dans le four et le composant isolant pour permettre le passage des rayons X à travers l'échantillon (Figure 4). Afin de déterminer la pression exacte au cours de l'expérience, en

gigapascals, un marqueur de pression composé d'un mélange de poudre de diamant et de périclase MgO, établi avec un rapport 1:1 en poids et tassé en forme de pastille, est positionné entre la capsule et le thermocouple. De cette façon, il est possible de visionner l'échantillon et le marqueur de pression avec un mouvement minimal de la presse. La température a été contrôlée par l'utilisation d'un thermocouple $W_5Re/W_{26}Re$ sans corrections pour l'effet de la pression sur l'emf. L'assemblage est tout d'abord comprimé à la pression cible, puis le chauffage commence jusqu'à la température désirée. Avant et après la mise sous pression, avant de commencer à chauffer, l'expérience est « en pause » de façon à pouvoir localiser le centre de l'échantillon et celui du marqueur de pression (Figures 4 et 5). Puis, les données de diffraction sont alors collectées à 1000°C et 1500°C sur l'échantillon et le marqueur de pression, la localisation du centre de l'échantillon et de celui du marqueur de pression étant à nouveau effectuée. A partir de 1500°C, les données de diffraction sont collectées sur l'échantillon et le marqueur de pression tous les 100°C, puis à partir de 1800°C, les données de diffraction sont collectées tous les 50°C sur l'échantillon, et tous les 200°C sur le marqueur de pression. Le temps de collecte des données à chaque P et T est de 60 secondes. L'assemblage 8/3 modifié est très robuste, avec un temps d'expérience au-delà de 1500°C de plus de 55 minutes et d'environ 15 minutes au-delà de 2000°C. La collection de données de diffraction des rayons X lors d'un refroidissement de l'échantillon n'est pas possible car des monocristaux sont alors produits. L'expérience est alors trempée par coupure du courant, la pression est ensuite lentement relâchée. Après décompression, un diagramme de diffraction de l'échantillon est acquis afin de confirmer les phases présentes aux conditions de P et T ambiantes.

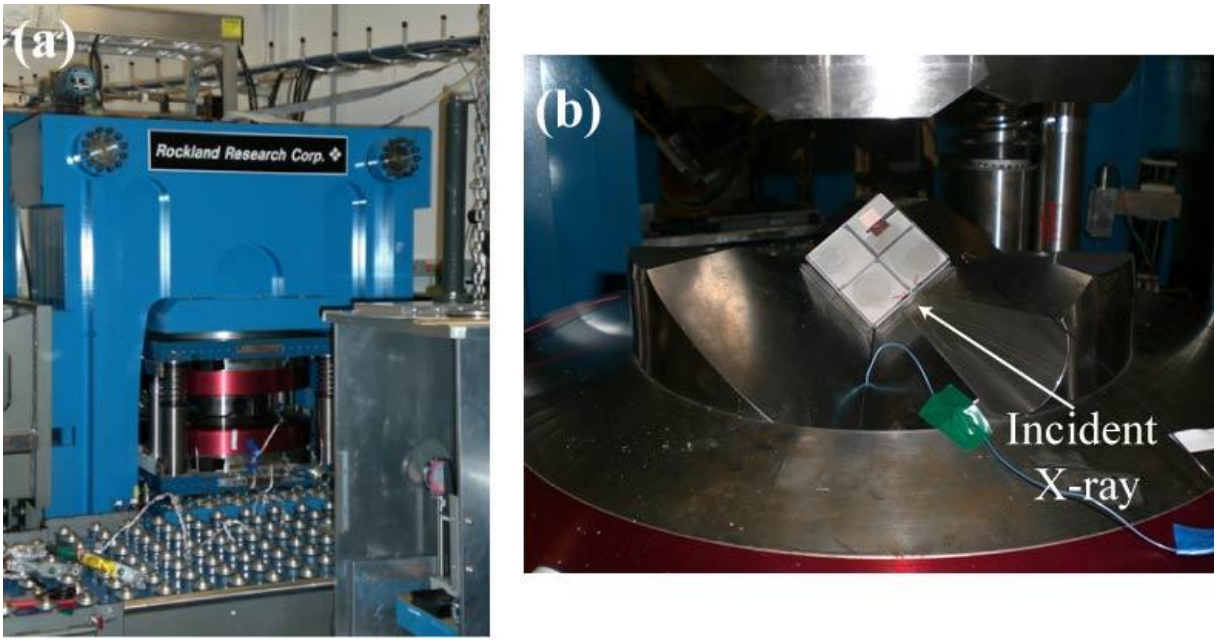


Figure 2. (a) Photographie de la LVP à APS, prête pour une expérience in-situ de diffraction des rayons X. **(b)** Photographie de l'assemblage, i.e. les 8 cubes en WC contenant l'échantillon, placé dans les enclumes externes de la LVP. L'assemblage est prêt à être comprimé et les rayons X sont introduits grâce à la présence d'espaces entre les enclumes de la presse.

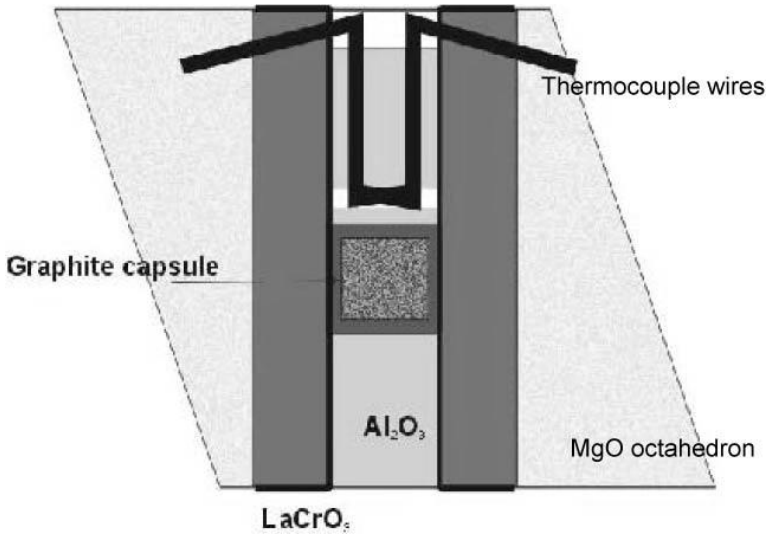


Figure 3. Schéma de l'assemblage expérimental modifié 8/3. Entre la pièce en $LaCrO_3$ et la pièce en alumine se trouve la feuille de rhénium (fin trait noir).

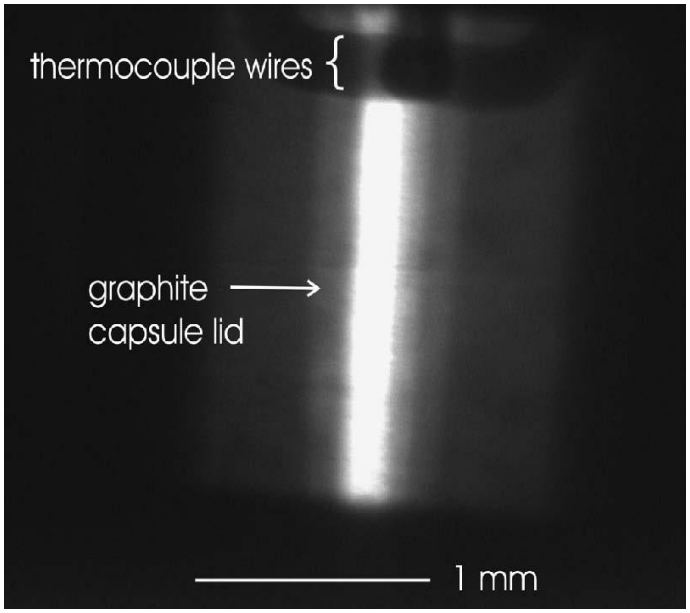


Figure 4. Image radiographique de la presse à pression et température ambiantes. La zone très brillante est la vue à travers les fentes dans le four en Re. On distingue les fils du thermocouple dans la partie supérieure de l'image et la localisation de la capsule contenant l'échantillon est établie. Le marqueur de pression est localisé immédiatement au-dessus de l'échantillon.

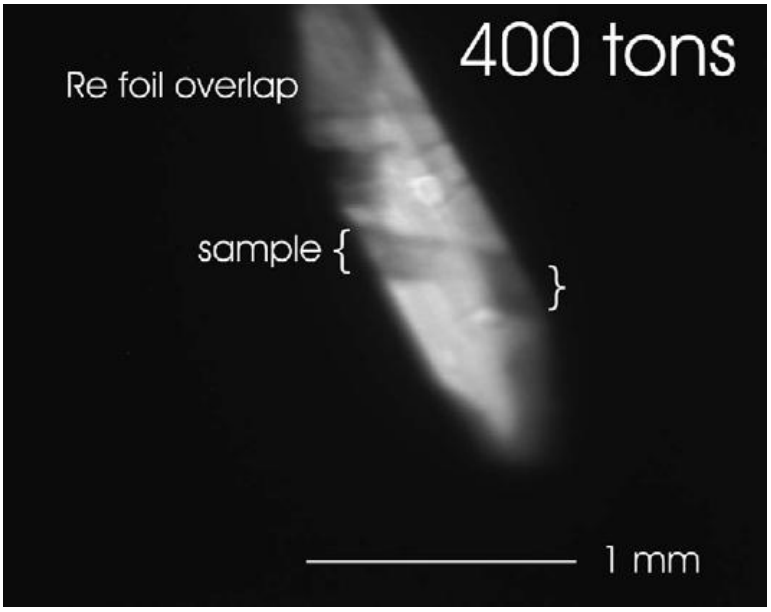


Figure 5. Image radiographique illustrant un échantillon comprimé à 400 tonnes. La localisation du centre de l'échantillon après la mise sous pression est une étape importante de l'expérience in-situ. L'échantillon est indiqué sur l'image par la zone sombre entre les accolades. Le marqueur de pression est localisé immédiatement au-dessus de l'échantillon. La

zone sombre en haut à gauche est une zone où l'on voit une partie de l'extrémité de la fenêtre dans le four en Re.

Annexe 5.2.3. Méthode analytique : la diffraction par énergie dispersive :

L'identification des phases présentes dans l'échantillon au cours du chauffage a été effectuée par diffraction de rayons X par énergie dispersive.

Le principe de base de la diffraction des rayons X est la loi de Bragg :
$\lambda = 2d\sin\theta$ avec λ la longueur d'onde du rayon X, d la distance inter réticulaire qui donne naissance à la diffraction, et θ l'angle de Bragg, i.e., l'angle entre le rayon incident et le rayon diffracté, mesuré à partir du plan réticulaire de diffraction.

Pour les mesures de diffraction par énergie dispersive, un rayonnement synchrotron polychromatique (blanc) est utilisé, qui diffracte avec un angle 2θ. Le spectre de rayons X collecté est un spectre d'énergie continue et la relation de Bragg pour un angle fixe 2θ présente des maximas pour des énergies E_{hkl} telles que $E_{hkl} = \frac{h*c}{2*d_{hkl}*\sin\theta}$, où h est la constante de Planck, c est la vitesse de la lumière et hkl sont les indices de Miller permettant de désigner les plans cristallographiques.

Dans le cadre de la diffractométrie de rayons X à HP-HT, la calibration de l'angle 2θ est effectuée à pression ambiante par la mesure des énergies de pics de diffraction de plans interréticulaires connus de solides tels que l'or, le platine, le quartz, et l'alumine. Pour notre expérience, la calibration de l'angle de diffraction 2θ a été effectuée grâce au marqueur de pression (mélange périclase et diamant) et une valeur d'environ 6° a été déterminée.

Annexe 5.2.4 Courbe pression-température :

Alors que la pression désirée est atteinte, la température croissante va avoir un effet sur la pression. La détermination de l'évolution de la pression au cours de l'expérience in-situ, en fonction de la température croissante, a été effectuée en gigapascals, d'après les spectres de diffraction collectés sur le marqueur de pression composé de diamant et de périclase. Ces spectres ont été analysés à l'aide du logiciel « Peak Fit », qui permet une détermination de

l'énergie des différents pics de diffraction correspondant aux différents plans interréticulaires du cristal. Puis, l'utilisation du logiciel « Cubic Pressure », donné par Kurt Leinenweber, a permis de déterminer les paramètres de maille à partir de régressions linéaires des distances interréticulaires, et le volume élémentaire de la maille V_0. Puis, ce logiciel faisant intervenir l'équation d'état Birch-Murnaghan, contenant les données de module de compressibilité de (Fei 1999), et l'équation d'état pression-volume-température de la périclase MgO, établie par (Speziale et al. 2001), la pression correspondante a été déterminée. Les résultat de ce traitement de données du marqueur de pression sont présentés sur la Figure 6. On observe une variation de la pression avec la température au cours de l'expérience, qui est peu significative. La pression diminue tout d'abord au cours du chauffage jusqu'à 1700°C environ, puis augmente à nouveau jusqu'à l'atteinte de la température maximale, i.e., ~2362°C ± 2°C. Les pressions déterminées sont en accord dans une gamme de 0.7 GPa, et la pression de 600 tonnes à laquelle l'expérience a été effectuée correspond à une pression entre 21.5 et 22.1 GPa.

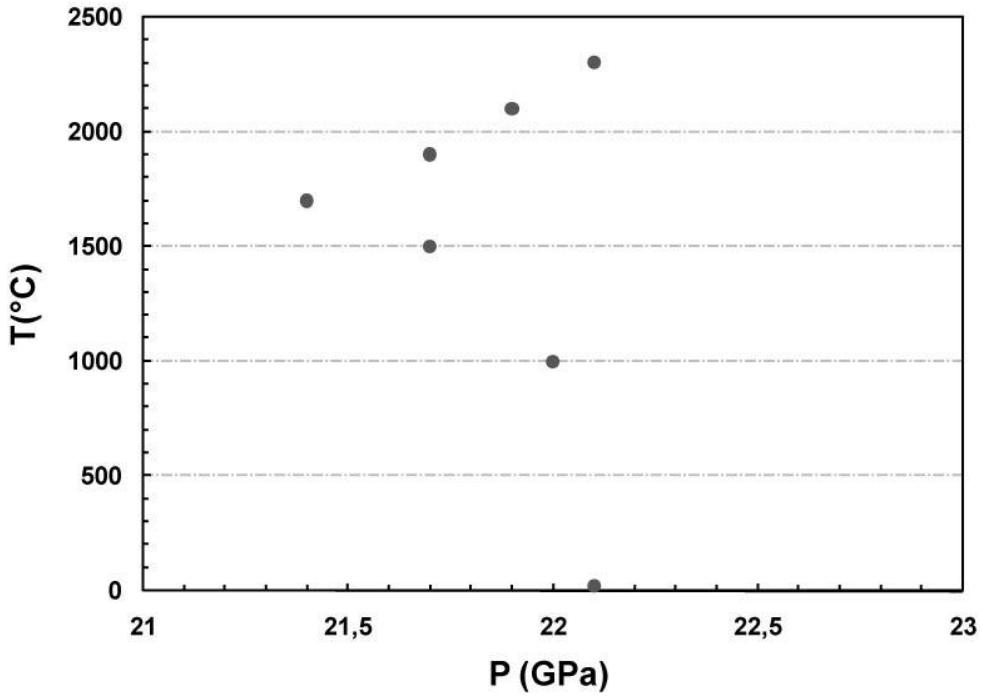


Figure 6. Graphe représentant l'évolution de la pression en fonction de la température croissante au cours de l'expérience *in-situ*.

Le traitement des données obtenues sur l'échantillon pour la détermination des phases présentes en fonction de T est actuellement en cours.

Références bibliographiques :

Fei Y. (1999) Effect of temperature and composition on the bulk modulus of (Mg,Fe)O. *American Mineralogist* **84**, 272-276.

Keil K. (1968) Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites. *Journal of Geophysical Research* 73(22), 6945-6976.

Malavergne V., Berthet S., Righter K. (2007) Formation of CaS-MgS in enstatite chondrites and achondrites as a function of redox conditions and temperature : constraints on their evolution in a planetesimal and in a proto-planet. *Abstract 1737, 38th LPSC.*

McCoy T.J., Dickinson T.L., and Lofgren G.E. (1999) Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite : a textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics and Planetary Science* 34, 735-746.

Presnall D.C. (1995) Phase diagrams of Earth-forming minerals. In *Handbook of Physical Constants, Mineral Physics and Crystallography* (ed. Ahrens T.J.), pp.248-268. American Geophysical Union.

Speziale S., Zha C.-S., Duffy T.S., Hemley R.J., Mao H.K. (2001) Quasi-hydrostatic compression of magnesium oxide to 52 GPa : Implication for the pressure-volume-temperature equation of state. *Journal of Geophysical Research* **106** (B1), 515-528.