



HAL
open science

**Approche Expérimentale de la Planétologie.
Différenciation planétaire et métamorphisme de
matériaux chondritiques**

Valérie Malavergne

► **To cite this version:**

Valérie Malavergne. Approche Expérimentale de la Planétologie. Différenciation planétaire et métamorphisme de matériaux chondritiques. Planétologie. Université de Marne la Vallée, 2008. tel-00816679

HAL Id: tel-00816679

<https://theses.hal.science/tel-00816679v1>

Submitted on 22 Apr 2013

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.



Université Paris – Est Marne La Vallée

Mémoire d’Habilitation à Diriger des Recherches

**Approche Expérimentale de la Planétologie.
Différenciation planétaire et
métamorphisme de matériaux
chondritiques**

Valérie Malavergne

1^{er} décembre 2008

Sommaire

Résumé	3
I. Curriculum Vitae	4
Curriculum Vitae	
Activités de recherche.	
Activités d'encadrement	
Projets scientifiques	
Publications	
Communications	
Collaborations	
II. Mémoire scientifique	21
1. Introduction	22
2. Interactions et partages métal-silicate à hautes pressions et hautes températures: implications sur la chimie et le bilan énergétique des noyaux de la Terre, de Mars et de Mercure	26
2.1. Les éléments légers dans les noyaux planétaires	26
2.2 Les éléments radioactifs dans les noyaux planétaires	33
3. Relations de phase, minéralogie et chimie de chondrites soumises à des conditions extrêmes	41
3.1. Evolution minéralogique et chimique d'une chondrite à enstatite (Indarch) avec la pression, la température et les conditions d'oxydo-réduction.	43
3.2 Le rôle du soufre dans un environnement planétaire primitif	49
4. Conclusions et perspectives	57
Métamorphisme de matériaux chondritiques soumis à des conditions extrêmes.	59
La géochimie des platinoïdes au cours de l'accrétion terrestre et martienne	63
Les éléments légers dans les noyaux planétaires : le cas du C et de H	72
Mercure	73
Références bibliographiques	74

Résumé

Le travail qui est présenté dans ce mémoire aborde différents aspects de la différenciation planétaire et particulièrement les processus pouvant se produire lors de la formation d'un noyau au centre d'une planète. Il traite également de l'évolution de matériaux chondritiques avec la pression, la température et les conditions d'oxydoréduction, les chondrites représentant une classe de météorites communément proposées comme matériaux constructeurs possibles des planètes telluriques de notre système solaire.

Durant mon travail de thèse, j'ai étudié la minéralogie du manteau inférieur de la Terre ainsi que les interactions entre métal et silicates pouvant se produire très en profondeur jusqu'à la frontière noyau-manteau. Les principales techniques utilisées au cours de ce travail furent la cellule à enclume de diamants pour élaborer les échantillons à hautes pressions et hautes températures et la microscopie électronique analytique en transmission (MET) pour extraire les informations chimiques et cristallographiques de ces échantillons.

L'étude des météorites a débuté après ma thèse grâce à la caractérisation minéralogique fine de trois météorites martiennes par MET. Une fois en poste à Marne la Vallée, j'ai pu continuer à explorer les phénomènes liés à la formation de noyaux planétaires en débutant des études à plus basse pression centrées sur l'incorporation de plusieurs éléments légers (Si, O et S dans un premier temps, puis C dans un second temps) dans le métal au cours de la ségrégation. J'ai co-encadré, avec François Guyot, la thèse de Julien Siebert sur cette thématique pendant laquelle nous avons été en mesure de démontrer la miscibilité du système Fe-S-Si à partir de 15 GPa et 2000°C. A travers à ce travail, j'ai appris à utiliser deux nouvelles techniques expérimentales : les presses multi-enclumes et piston-cylindre. Pour finir, le soufre s'est révélé être un élément de première importance dans de tels systèmes avec la formation dans nos échantillons de monosulfures de type ningérite MgS ou oldhamite CaS, deux phases bien connues dans les météorites à enstatite. Une étude détaillant les mécanismes de formation de ces phases CaS-MgS-FeS a débuté au cours de mon séjour au Lunar and Planetary Institute de Houston.

Les matériaux constructeurs de la Terre, de Mars et de Mercure restent encore un sujet débattu. Il m'a ainsi semblé essentiel de comprendre l'évolution chimique, minéralogique et texturale de matériaux chondritiques (synthétiques puis naturels) oxydés et réduits soumis à différentes conditions de pression et de température. En effet, tous ces paramètres physiques évoluent avec la taille du corps parent et l'intensité des bombardements des planétésimaux tout au long de la différenciation planétaire. La thèse de Sophie Berthet que je co-encadre avec Kevin Righter a pour but de comprendre le métamorphisme d'une chondrite à enstatite.

I. Curriculum Vitae

Valérie MALAVERGNE

(2 enfants)

Université Paris Est Marne La Vallée
Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'Ingénieur (G2I)
5 boulevard Descartes. Champs-sur-Marne
77454 Marne La Vallée cedex 2

☎: 01 49-32-90-36
e-mail: malaverg@univ-mlv.fr
section CNU : 35

Formations

- 1992-1993 **DEA** de Géophysique interne à l'Université Paris 7 (mention Bien).
- 1993-1996 **Thèse** à l'Université Paris 7 sous la direction des Prof. J.P. Poirier et F. Guyot. (mention très honorable avec félicitations du jury) *Étude expérimentale à haute pression et haute température du partage des éléments de transition entre les phases du manteau et du noyau de la Terre.*
Monitorat à l'Université de Marne-la-Vallée
- 1996-1997 Poste d'A.T.E.R. à l'**Institut de Physique du Globe de Paris**
- 1997-1998 Post-doctorat à l'**Institut de Physique du Globe de Paris**
- Depuis 1998 Maître de Conférences
- Fév. 2004 à déc. 2006 : **chercheur invité au Lunar and Planetary Institute (Houston) et au Johnson Space Center de la NASA (Houston).**

Thèmes de recherche

- 1998-2007 : Caractérisation des propriétés physico-chimiques des systèmes magmatiques hydratés, en particulier la genèse des magmas de zones de subduction. (collaborations avec F. Farges, H. Bureau, B. Menez et M. Wilke, co-encadrement de la thèse de M. Munoz)
- 2003-2007 : Etude expérimentale sur le flux de chaleur radioactif présent et passé du noyau de la Terre, de Mars et de Mercure. (collaborations avec J. Jones, M. Tarrida, H. Bureau et R. Combes)
- 1999-2008: Les stades primitifs d'accrétion planétaires, les processus de formation de noyau, le métamorphisme de matériaux chondritiques (thèses J. Siebert et S. Berthet et

collaborations avec K. Righter, B. Zanda, J. Jones, F. Brunet, F. Guyot, R. Combes et M. Tarrida)

➤ 2004-2008: La géochimie du Pt, Pd, Ru et Au au cours de la formation des basaltes terrestres et martiens ainsi que leurs fractionnements en cours d'accrétion (collaborations avec J. Jones, A. Campbell, A. Agranier et E. Charon).

➤ 2000-2008: Les éléments légers dans les noyaux planétaires : le cas du carbone, du silicium et du soufre (collaborations avec J.P. Galien, H. Bureau, R. Combes, M. Tarrida, B. Zanda, F. Guyot, J. Siebert).

➤ 2007-2008: Mercure (collaborations avec M. Toplis, J. Jones et S. Berthet).

Responsabilité collectives

- Membre du conseil d'administration de l'Institut de Physique du Globe de Paris (1995-1996)
- Membre du conseil d'administration de l'Institut Francilien des Géosciences (2001-2004)
- Membre de la commission de spécialiste (Université de Marne la Vallée) en section 35 (2003-2008)

Divers

- vidéo scientifique (S. Bigot) 1997 : "Transformations minéralogiques à haute pression et haute température : étude des coefficients de partage des éléments de transition entre les phases du manteau inférieur".
- Participation à l'ouvrage "Roches et Minéraux" (Éditions Play Bac, 1999), relecture de l'ensemble des 32 fiches.
- Organisation des séminaires pour le laboratoire G2I au cours de l'année 2006-2007 :
 - Patrick Cordier (le 21 juin 2007)
 - Brigitte Zanda (le 27 mars 2007)
 - Hélène Bureau (le 23 janvier 2007)
 - Fabrice Brunet (le 18 janvier 2007)
 - Sophie Berthet (juin 2005 et juin 2006)

Activités d'enseignement

Dès le début de ma thèse, j'ai eu l'opportunité d'enseigner à l'Université de Marne La Vallée grâce à un poste de moniteur. Puis, au cours de mon poste d'ATER à l'Institut de Physique du Globe de Paris, j'ai enseigné le traitement du signal (travaux dirigés) et la gravimétrie (travaux dirigés) aux étudiants préparant le DESS de l'Institut de Physique du Globe de Paris. Depuis l'obtention de mon poste de Maître de Conférences à l'Université de Marne La Vallée, j'ai pu mettre en place des enseignements complets, comprenant des cours magistraux, des travaux dirigés, des travaux pratiques, des heures de colles, mais aussi des encadrements de stage.

Dans ce qui suit, j'ai détaillé la liste complète des enseignements que j'ai effectué depuis que je suis en poste à l'Université de Marne La Vallée. Les enseignements indiqués en gras sont ceux que j'ai entièrement mis en place, ceux qui sont soulignés représentent ceux que j'effectue cette année.

- (a) Thermodynamique (L2) : TD et colles (70 h).
- (b) Thermodynamique (L3) : cours et TD (30 h).
- (c) **Résistance des matériaux (L1) : cours et TD (40 h).**
- (d) **Introduction aux sciences de la Terre : formation de l'Univers, du système solaire et de la Terre (L3) : cours (20h).**
- (e) **Mathématiques (L3) : cours et TD (40 h).**
- (f) **Communication et bibliographie (M1) : cours et TD (15h).**
- (g) Stage en laboratoire (M1) : organisation et encadrement (de 10 à 20h par an).
- (h) Optique (L1) : TD et TP (50h).

Activités d'encadrement

Dès mon poste d'ATER à l'Institut de Physique du Globe de Paris, j'ai pu co-encadrer un stage de M2. Ensuite, dès ma prise de poste à l'Université de Marne La Vallée, j'ai eu l'opportunité de co-encadrer à nouveau des stages de M2. Depuis mon retour de Houston, j'ai eu chaque année deux stagiaires travaillant avec moi sur différents sujets de recherche. Je vais, dans ce qui suit, détailler ce travail d'encadrement qui a pris une part très importante dans ma vie professionnelle. En effet, encadrer un étudiant effectuant un stage de recherche est très exigeant au niveau investissement humain et scientifique, mais aussi captivant et gratifiant.

- (1) Raphael Greffe (1997-1998) : stage de M2 co-encadré avec P. Besson et D. Andrault et J.P. Poirier. *La couche D'' contient elle du fer provenant de la réduction de la perovskite (Mg,Fe)SiO₃?*
- (2) Manuel Munoz (1998-1999) : stage de M2 co-encadré avec F. Farges. *Spéciation du Ni dans des verres silicatés à haute température par spectroscopie d'absorption X.*
- (3) Julien Siebert (2000-2001) : stage de M2. *Etude des interactions métal-silicate à haute pression et haute température.*
- (4) Manuel Munoz (1999-2002) : Thèse co-encadré avec F. Farges. *Spéciation des métaux de transition dans des silicatés hydratés à haute pression et haute température par spectroscopie d'absorption X.*
- (5) Julien Siebert (2000-2001) : Thèse co-encadré avec F. Guyot. *Ségrégation expérimentale du noyau de la Terre en conditions réductrices.*
- (6) Sophie Berthet (2005-2008) : Thèse co-encadrée avec K. Righter. *Évolution de sources chondritiques dans un contexte planétaire primitif.*
- (7) Emeline Charon (2006-2007) stage de M1. *Contraintes sur la formation de mono-sulfures dans les chondrites et achondrites à enstatite en fonction des conditions rédox et de la température.*
- (8) Jérôme Buessard (2006-2007) stage de M1. *L'étude d'Itqiy et Zaklodzie : deux météorites anormales.*
- (9) Emeline Charon (2007-2008) stage de M2. *La géochimie du platine au cours de l'accrétion terrestre.*
- (10) Caroline Avril (2007-2008) : stage de M2. *Bioaltération de sulfures et d'analogues simplifiés d'origine terrestre et extraterrestre.*
- (11) Caroline Avril (2007-2008) : Thèse co-encadrée avec Eric Van Hullebusch et Stéphanie Rossano. *Etude minéralogique fine de matériaux chondritiques et de leur bioaltération : implications sur l'évolution chimique de la Terre primitive.*

Programmes scientifiques

Programmes Nationaux

Programme National de Planétologie (1998) : (Coordinatrice du projet)

Etude minéralogique fines de météorites martienne.

Action Thématique Innovante (1999-2000) : (Coordinateur du projet : F. Farges)

Etude de la spéciation in-situ (1000°C-10 kbars) des éléments de transition dans des silicates fondus et des solutions hydrothermales

Programme Terre Profonde (2001-2002) : 10 000 € (Coordinatrice du projet)

Etude expérimentale à haute pression et haute température de l'effet du soufre, silicium et carbone dans le fer liquide : contributions sur les interactions métal-silicates et sur la cristallisation de la graine.

Programme National de Planétologie (2003) : 1500 € (Coordinatrice du projet)

Équilibre de Chondrites à Haute Pression et Haute Température sous Conditions Réductrices.

Programme DyETI (2004-2005) : 6 000 € (Coordinatrice du projet)

U, Th et K dans le noyau ? Etudes expérimentale et théorique: conséquences sur le flux de chaleur actuel et passé du noyau terrestre.

Programme National de Planétologie (2004-2005) : 6000 € (Coordinateur du projet : F. Guyot)

Evolution de sources chondritiques dans le contexte de la Terre Hadéenne.

Programme National de Planétologie (2007-2008) : 9500 € (Coordinatrice du projet)

Contraintes sur la formation de CaS-MgS dans les chondrites et achondrites à enstatite en fonction des conditions rédox, de la température et leur évolution au sein de planétésimaux puis d'une proto-planète.

Programmes Européens

J'ai obtenu des financements européens réguliers pour aller travailler au Bayerisches Geoinstitut en Allemagne. Ainsi, depuis 1999, de nombreuses campagnes d'échantillons de multi-enclumes ont été menées (en 2001, 2002, 2003, 2005, 2007 et 2008) grâce à des fonds européens qui prennent en charge tous les frais de mission ainsi que les frais liés à l'élaboration des échantillons. J'ai aussi travaillé à plusieurs reprises à l'ESRF, où tous les frais sont pris en charge.

Publications

Revues internationales avec comité de lecture

Malavergne V., Guyot F., Peyronneau J., Poirier J.P., **1995**, Partitioning of iron, cobalt and nickel between minerals of the Earth's lower mantle at high temperature and high pressure, C.R. Acad. Sci. Paris, t 320, série II a, p. 455-462.

Malavergne V., Guyot F, Wang Y., Martinez I., **1997**, Partitioning of nickel, cobalt and manganese between silicate perovskite and periclase : a test of crystal field theory at high pressure, Earth. Planet. Science Lett., 146, p. 499-509.

Poirier J.P., **Malavergne V.**, Le Mouel J.L., **1998**, Is there a thin electrically conducting layer at the base of the mantle?, AGU Geophysical Monograph sur "The core-Mantle Boundary Region",p.131.

Malavergne V., Guyot F., Peyronneau J., Poirier J.P., **1999**, High-pressure equilibrium of nickel and cobalt between metal and mantle minerals, Geochimica. Cosm. Acta, 63, p. 1819.

Farges F, Siewert R, Munoz M, **Malavergne V**, Brown GE, Behrens H, Nowak M et Petit PE, **2001**, Transition elements in water-bearing silicate glasses/melts. Part II. Ni in water-bearing glasses, Geochimica. Cosm. Acta, 65, p. 1679-1693.

Malavergne V., Guyot F, Benzerara K. et Martinez I., **2001**, Description of new shock-induced phases in the meteorites of Shergotty, Zagami, Nakhla and Chassigny, Meteoritics, 36, p. 1297-1305.

Ménez, B. , Bureau, H. , Simionovici, A., Somogyi, A.c , Massare, D., **Malavergne V**, **2003**, In situ SXRF determination of Pb partitioning in Hydrothermal Diamond Anvil Cell,, Journal de Physique, 104, 391.

- Siebert J., **Malavergne V.**, Guyot F., Combes R. et Martinez I., **2004**, the behaviour of sulphur in metal-silicate core segregation experiments under reducing conditions, *Phys. Earth Planet. Int.*, 144, p. 421-432.
- Malavergne V.**, Siebert J, Guyot F, Hammouda T, Gautron L, Combes R, Borensztajn S, et Frost D, **2004**, Si in the core ? New high pressures and high temperature experimental data, *Geochimica. Cosm. Acta*, 68, p. 4201-4211.
- Muñoz M., Bureau H., **Malavergne V.**, Ménez B., Simionovici A., Somogyi A., Schmidt C., Wilke M. et Farges F., **2005**, *In-situ* speciation of nickel in hydrous melts exposed to extreme conditions, *Physica Scripta*, T115, 921-922.
- Siebert J., Guyot F , **Malavergne V.**, **2005**, Diamond formation in core segregation experiments *Earth. Planet. Science Lett.*, 229, 205-216.
- Wilke M., Schmidt C., Farges F., **Malavergne V.**, Gautron L., Simionovici A., Hahn M., Petit P.E., **2006**, Structural environment of Fe in water bearing silicate glass and melt – evidence from X-ray absorption spectroscopy, *Chemical Geology*, 229, 144–161.
- Burchard M., Kubsky S., Bureau H., Somogyi A., **Malavergne V.**, Menez B., Munoz M., **2006**, X-ray transmission properties of intelligent Diamond Anvil Cells (iDACs), *High Pressure Research*, 26, 235-241.
- 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
- 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.
- Bureau H., Ménez B., **Malavergne V.**, Somogyi A., Simionovici A., Massare D., Khodja H., Daudin L., Gallien J.P., Shaw C., Bonnin-Mosbah M., **2007**, In situ mapping of high pressure fluids using hydrothermal diamond anvil cells,, *High Pressure Research*, 27, 235-247.

Malavergne V, Berthet S., J. Jones, **2008**, Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure, the distribution of heat-producing elements and the origin of a magnetic field., soumis à Icarus.

Berthet S., **Malavergne V.**, Richter K., **2008**, evolution of Indarch (EH4 chondrite) at 1 GPa and high temperature: implications for early planetary differentiation processes., en révision à Geochimica et Cosmochimica Acta.

Autres Publications (rapport annuel, proceedings ...)

Malavergne V, **1999**, Les hautes pressions et hautes températures en Sciences de la Terre, Actes du Séminaire Descartes 1998-1999, Polytechnicum de Marne-la-Vallée, Presses de l'ENPC, 33-43.

Malavergne V., Farges F., Guyot F., Martinez I., Shen A., Wilke M., Baudalet F. et Itié JP, **2000**, Metals in hydrothermal and supercritical systems: nickel. LURE activity report, period 1997-2000.

Malavergne V, Siebert J, Combes R, Gautron L, and Frost D, 2001, Interactions between silicates and (Fe,Si) alloys at high pressures and high temperatures, Bayerisches Geoinstitut annual report 2001, p. 65-66.

Siebert J., Malavergne V., Combes R., **2002**, formation of monosulfide at high pressure and high temperature under reducing conditions, Bayerisches Geoinstitut annual report 2002, p. 78-80.

Siebert J., Guyot F., Malavergne V., **2004**, Diamond formation in core segregation experiments LPSC XXXV, #1573.

Malavergne V., Tarrida M., Combes R., Bureau H., **2005**, U and Pb in the early planetary core segregation : new insights given by high pressure and temperatures experiments. LPSC XXXVI, #1823.

Bureau H., Ménez B., Malavergne V., Somogyi A., Munoz M., Simionovici A., Massare D., Burchard M., Kubsky S., Shaw C., **2005**, In situ determination of the partitioning of lead, strontium and rubidium between hydrous melts and aqueous fluids at high pressure and temperature, LPSC XXXVI, #1847.

- Malavergne V., Berthet, Combes R, **2005**, Partitioning of trace elements among silicate, sulfide and metal at high pressures and high temperatures, Bayerisches Geoinstitut annual report 2005.
- Malavergne V., Tarrida M.; Siebert J., Combes R.; Bureau H., and Berthet S., **2006**, Partitioning of trace elements between silicate, sulfide and metal at high pressure and high temperature: investigation of dopant influence on partition behavior, LPSC XXXVII, #1951.
- Malavergne V., Jones J.H., Campbell A.J. and Perronet M., **2006**, Pt, Au, Pd and Ru partitioning between olivine and silicate liquid, LPSC XXXVII, #1974.
- 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, #2026.
- 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., LPSC XXXVIII, #1737.
- Jones J.H., Malavergne V., C.R. Neal., **2007**, Crystal field effects and siderophile element partitioning: implications for Mars HSE geochemistry., LPSC XXXVIII, #1170.
- Malavergne V., Gallien J-P., Berthet S., Bureau H., **2008**, Carbon solubility in metallic phases at high pressure and high temperature: preliminary results with application to planetary cores, Lunar and Planetary Science Conference XXXIX, Abstract #1340.
- Berthet S., Malavergne V., Righter K., **2008**, Evolution of the Indarch (EH4 chondrite) at 1 GPa and temperature., Lunar and Planetary Science Conference XXXIX, Abstract # sur le CD-R.

Communications

Congrès Internationaux

Malavergne V., Guyot F, Peyronneau J., Poirier J.P, **1994**. Annales Geophysicae, Supplement I to Vol 12, Part I, p. C 7 European Geophysical Society meeting in Grenoble). Oral.

Malavergne V., Guyot F, Peyronneau J., Poirier J.P, Wang Y., Martinez I., **1995**. Terra nova, vol 7, p.75 et p. 97 (8th European Union of Geosciences in Strasbourg). Oral.

Malavergne V., Guyot F, Peyronneau J., Poirier J.P, **1995**. EOS, Transactions, AGU, Vol 76, n°46, supplement, p F553 (AGU fall meeting in San Francisco). Oral.

Malavergne V., Guyot F, Peyronneau J., Poirier J.P, **1997**.Terra nova, vol 9, p.34 (9th European Union of Geosciences in Strasbourg). Oral.

Guyot F., Malavergne V., **1997**.Terra nova, vol 9, p.30 (9th European Union of Geosciences in Strasbourg). Oral.

Malavergne V., Guyot F.,Peyronneau J, **1998**, Shock histories of SNC martian meteorites studied by analytical transmission electron microscopy , Netlander workshop, CNES, Paris. Poster.

Malavergne V., Guyot F.,Peyronneau J, **1999**, (**invité**) Experimental study of high-pressure and high-temperature reactions between minerals and metals, AGU Spring meeting in Boston, EOS, p. S334. Poster.

Malavergne V., Gautron L., Combes R., Guyot F.,Martinez I et Poirier J.P., **2000** , High-pressure and high-temperature reactions between lower mantle minerals and metals in the Fe-Si-O system, Journal of Conference Abstract, p. 66, EMPG VIII. Poster.

Muñoz M., Farges F., Malavergne V., Petit P.-E., **2001**, In situ XAFS study of the effect of water on local structure around nickel in silicate melts. European Union of Geosciences XI. Poster.

Muñoz M., Farges F., Malavergne V., Heald S., Cross J. and Petit P.-E. , **2002**, *In situ* XAFS study of the effect of water on local structure around transition metals in silicate melts. EMPG IX. Oral.

- Wilke M., Farges F. , Behrens H., Rossano S., Malavergne V. , Gautron L. and Petit P.-E., **2002**, Coordination chemistry of Fe in hydrous synthetic glasses. Congrès EMPG IX. Oral.
- Ménez B., Bureau H., Simionovici A., Somogyi A., Massare D., Malavergne V., **2002**, In situ SXRF determination of Pb partitioning in Hydrothermal Diamond Anvil Cell, XRM 2002 in Grenoble. Oral.
- Siebert J., Malavergne V., Guyot F., Combes R., **2002**, Silicon, sulphur and carbon behaviour during core/mantle segregation, Goldschmidt conference 2002 (Switzerland, august 2002). Oral.
- Malavergne V., Siebert J., Guyot F, Gautron L., Combes R., Hammouda T., Frost D., **2002**, Experimental study of interactions between silicates and iron-silicon alloys at high pressures and high temperatures, VI^{ème} HPMPS in Verabania (Italy, august 2002) Poster
- Siebert J. , Malavergne V., Guyot F. and Combes R., **2002**, Sulphur and carbon behaviour during core/mantle segregation, VI^{ème} HPMPS in Verabania (Italie, august 2002) “ **Award for the high scientific quality of the study** ” Poster
- Muñoz M., Bureau H., Malavergne V., Ménez B., Simionovici A., Somogyi A., Schmidt C., Wilke M. et Farges F., **2003**, In situ XAFS study of water-saturated haplorhyolitic melt at 1.2 GPa / 800 °C: Nickel speciation and melt-density measurements. Geophysical Research Abstracts, Vol. 5, 12630. European Geophysical Society. Oral.
- Malavergne V., Siebert J., Guyot F, Gautron L., Combes R., **2003**, Si in the Core ? New constraints given by high pressure and high temperature experiments, Geophysical Research Abstracts, Vol. 5. European Geophysical Society. Oral.
- Bureau H., Ménez B., Malavergne V., Somogyi A., Simionovici A., Massare D., Shaw C, **2003**, *in situ* mapping of high pressure fluids with synchrotron microbeam. Geophysical Research Abstracts, Vol. 5. European Geophysical Society. Oral.
- Siebert J. , Malavergne V., Guyot F. et Combes R., **2003**, The behaviour of sulphur in metal-silicate core segregation experiments under reducing conditions. Geophysical Research Abstracts, Vol. 5. European Geophysical Society. Poster.
- Siebert J., Guyot F , Malavergne V., **2004**, Diamond formation in core segregation experiments, Lunar and Planetary Science XXXV, #1573. Poster.

Siebert J., Guyot F., Malavergne V. and Chaussidon M., **2004**, Diamond saturation experiments: implications for carbon in the core, Goldschmidt conference 2004. Oral.

Malavergne V., Tarrida M., Combes R., Bureau H., **2004**. The first terrestrial Pb-isotope and the core formation, Fall AGU. Oral.

Malavergne V., Tarrida M., Combes R., Bureau H., **2005**. Uranium and Lead in the early planetary core formation: new insights given by high pressure and temperature experiments, Lunar and Planetary Science XXXVI, Houston. Poster.

Bureau H., Ménez B., Malavergne V., Somogyi A., Munoz M., Simionovici A., Massare1 D., Burchard M., Kubsky S., Shaw C., **2005**, in situ determination of the partitioning of lead, strontium and rubidium between hydrous melts and aqueous fluids at high pressure and temperature, Lunar and Planetary Science XXXVI, Houston. Poster.

Bureau H., Ménez B., Malavergne V., Somogyi A., Munoz M., Simionovici A., Massare1 D., Burchard M., Kubsky S., Shaw C., **2005**, (**invité**) in situ determination of the partitioning of lead, strontium and rubidium between hydrous melts and aqueous fluids at high pressure and temperature, Goldschmidt conference. Oral.

Siebert J., Guyot F., Malavergne V., Ryerson F.J., **2005**, (**invité**) Experimental segregation of the Earth's core under reducing conditions, 3rd workshop on the Earth's Mantle composition, structure and phase transition. Oral.

Berthet S., Malavergne V., Corgne A., Righter K., Fei Y., **2005**, High pressure and temperature experiments on the Indarch (EH4) chondrite: mineralogical and geochemical evolution, METSOC 2005. Oral.

Malavergne V., Tarrida M., Bureau H., **2005**. New results on metal-silicate partitioning of trace elements at high pressure and temperature, Fall AGU. Poster.

Malavergne V., Tarrida M.; Siebert J., Combes R.; Bureau H., and Berthet S., **2006**, Partitioning of trace elements between silicate, sulfide and metal at high pressure and high temperature: investigation of dopant influence on partition behavior, Lunar and Planetary Science Conference XXXVII, #1951. Poster.

Malavergne V., Jones J.H., Campbell A.J. and Perronet M., **2006**, Pt, Au, Pd and Ru partitioning between olivine and silicate liquid, Lunar and Planetary Science Conference XXXVII, #1974. Poster.

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., Lunar and Planetary Science Conference XXXVII, #2026. Oral.

Malavergne V., Berthet S., Righter K., **2006**, CaS formation from a CI composition at high pressure and temperature under low oxygen fugacity., 69 METSOC. Poster.

Bouhifd M.A., Gautron L., Bolfan-Casanova N., Malavergne V., Hammouda T., Andrault D. and Jephcoat A.P., **2006**, Potassium Partitioning into molten Iron alloys at high-pressure: Implications for Earth's core. Fall AGU. Oral.

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., Lunar and Planetary Science Conference XXXVII, #2026. Oral.

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., Lunar and Planetary Science Conference XXXVII, #1737. Poster.

Jones J.H., Malavergne V., C.R. Neal., **2007**, Crystal field effects and siderophile element partitioning: implications for Mars HSE geochemistry., Lunar and Planetary Science Conference XXXVII, #1170. Oral.

Malavergne V., Tarrida M., Combes R., Bureau H., J. Jones, C. Schwandt **2007**, Lead and uranium in planetary cores: new high pressure and high temperature insights, the 7th High Pressure Mineral Physics Seminars, Mai 2007, Matsuchima, Japon. (**invité**) Oral.

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

Berthet S., Malavergne V., Righter K., **2008**, Evolution of the Indarch (EH4 chondrite) at 1 GPa and temperature., Lunar and Planetary Science Conference XXXIX, Abstract # sur le CD-R. Oral.

Séminaires de recherche

- Malavergne V., avril **1999**, les hautes pressions et hautes températures en Sciences de la Terre, Actes du Séminaire Descartes, Polytechnicum de Marne-la-Vallée.
- Malavergne V., juin **2005**. L'uranium et le Plomb dans un contexte planétaire primitif, CEA, Laboratoire Pierre Süe, Saclay, France.
- Berthet S., Malavergne V., Righter K., Juillet **2006**. The evolution of the EH4 chondrite indarch at high pressure and temperature: the first experimental results, Johann Wolfgang Goethe Universität, Institut de minéralogie, Franckfurt, Allemagne,.
- Malavergne V., décembre **2006**. Nouvelles contraintes apportées par des expériences de hautes pressions et hautes températures sur les conditions de formation de noyaux planétaires, Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris, France.
- Malavergne V., mai **2007**. The role of partition coefficients in Mineral Physics and Earth Sciences : their evolutions and their relevance in the understanding of the early terrestrial planets, Tohoku University, Japon.
- Malavergne V., Septembre **2007**. Les coefficients de partage: leurs importances et pertinences dans la compréhension des planètes telluriques primitives : la Terre et Mercure..” Université des Sciences et Technologies de Lille, Laboratoire de Structure et Propriétés de l'Etat Solide, France.
- Malavergne V., Avril **2008**. Le Platine et les platinoïdes peuvent-ils aider à comprendre les processus primitifs de différenciation planétaire ? Illustrations avec la Terre et Mars. Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale, Brest, France.

Collaborations internationales et nationales.

- NASA, Johnson Space Center (Houston, USA): Kevin Righter, John Jones, Craig Schwandt,
- Université du Maryland (USA): Andrew Campbell
- Institut für Geowissenschaften, Université de Potsdam (Allemagne) : Max Wilke
- University of Oxford (Angleterre) : Ali Bouhifd
- Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris: Brigitte Zanda
- Ecole Normale Supérieure de Paris: Fabrice Brunet
- IMPMC (Paris): Hélène Bureau, Julien Siebert, A. Corgne et François Guyot
- CEA, laboratoire Pierre Süe (Saclay) : Jean-Paul Gallien
- Université Joseph Fourier (Grenoble): Manuel Munoz
- Institut de Physique du Globe de Paris : Bénédicte Ménez
- Institut Universitaire Européen de la Mer, Université de Bretagne Occidentale (Brest) :
Arnaud Agranier
- Laboratoire de chimie et Microbiologie des Eaux (Poitiers) : Jérôme Labanowski.
- Laboratoire des Géomatériaux et Géologie de l'ingénieur de Marne La Vallée : Sophie Berthet, Stéphanie Rossano, Martine Tarrida, Rossana Combes et Eric Van Hullebusch.
- Université de Clermont-Ferrand : Nathalie Bolfan et Tahar Hammouda.
- Laboratoire Dynamique Terrestre et Planétaire (Université de Toulouse) : Michael Toplis

II. Mémoire Scientifique

1. Introduction.

Scientifiques, religieux et même philosophes tentent d'expliquer l'origine et l'évolution de notre système solaire depuis des millénaires. Ces questions restent encore un sujet débattu au sein de la communauté scientifique. La complexité actuelle de notre système solaire est le reflet de ses conditions initiales qui n'étaient ni simples, ni homogènes. Or, ces conditions initiales restent, encore de nos jours, difficilement explicables par une seule grande théorie. Parmi la liste des événements singuliers s'étant déroulés dans la nébuleuse solaire primitive, nous pouvons relever le caractère unique de notre soleil (et non double ou multiple), la taille incroyablement grande de Jupiter et son influence sur la ceinture d'astéroïdes (e.g. Chambers, 2003), la collision sans doute unique en son genre entre la Terre et son impacteur produisant la Lune (e.g. Righter, 2007) ou encore les différences parmi tous les systèmes de satellites... C'est pourquoi la compréhension du système solaire reste particulièrement difficile surtout lorsque l'on constate qu'une seule observation peut conduire à une large palette d'avis contradictoires parmi les investigateurs.

Comment les planètes telluriques se sont-elles formées ? Cette question reste fondamentalement connectée aux origines même de notre système planétaire. Il existe deux difficultés majeures à une telle étude. Premièrement, nous ne connaissons véritablement qu'un seul système planétaire (le nôtre), même si récemment d'autres systèmes planétaires ont été découverts. Ces nouveaux systèmes révèlent des caractéristiques très différentes du nôtre, comme, par exemple, des rayons orbitaux très petits ou de larges excentricités contrastant fortement avec les planètes de notre système bien espacées et ayant des orbites bien ordonnées (Cassen et Woolum, 1999). Il peut être tentant d'élaborer une grande théorie générale permettant d'expliquer la formation de systèmes planétaires, mais cette théorie ne pourra être véritablement validée que par un seul système, le nôtre. Le second problème vient du fait que nous ne connaissons pas l'état initial de la nébuleuse solaire. Nous n'observons que son produit final. Ainsi, des hypothèses doivent être faites sur le début, mais aussi sur le chemin ayant permis une telle évolution... Si nous revenons à la question de départ à savoir comment les planètes telluriques se sont formées, nous devons irrémédiablement porter notre attention sur les principaux matériaux aidant à comprendre les processus primitifs planétaires s'étant produit dans la nébuleuse : les météorites. Elles peuvent, en effet, être considérées

comme les vestiges, plus ou moins altérés, des briques fondatrices de tout corps planétaire de notre système solaire.

La genèse des planètes du système solaire s'est faite en plusieurs étapes successives à partir de matériaux pouvant provenir de différentes zones de la nébuleuse primitive. Petit à petit, des corps de plus en plus gros se seraient formés partant de simples grains de poussière jusqu'à des objets de plusieurs mètres de diamètre, puis de plusieurs kilomètres, pour finir par des objets gigantesques de plusieurs milliers de kilomètres de diamètres aussi appelés planétésimaux (e.g. Chambers, 2003). Ces objets primitifs pourraient alors être considérés comme les matériaux constructeurs des planètes telluriques et des noyaux rocheux des géantes gazeuses (Lunine, 2003). Les premiers corps, ayant des tailles de plusieurs kilomètres de diamètre, pourraient avoir eu des masses de l'ordre de 10^{17} kg et des densités de 3 à 7g/cm^3 (Wasson, 1985 ; McFadden, 1999). Des études récentes ont ainsi montré que la différenciation, accompagnée par de possibles épisodes de fusion, pouvait commencer très tôt au sein de ces corps (Yoshino et al, 2003 ; Libourel et Krot, 2007) avec des noyaux métalliques au centre entourés de silicates. De telles hypothèses sont confirmées par certaines familles de météorites, comme les achondrites ou les météorites de fer, qui montrent clairement une différenciation précoce, il y a près de 4.55 milliards d'années dans de petits corps parents (e.g. Mittlefehldt, 2003). Les collections de météorites révèlent la diversité qui existe dans notre système solaire bien qu'elles n'en représentent qu'une petite partie. Ceci indique à quel point les processus de fusion et de différenciation ont été fréquents au sein de la nébuleuse primitive.

Ces dernières années, mes principaux projets de recherche s'intéressent aux stades primitifs d'accrétion planétaires, et plus particulièrement aux processus de formation de noyau comme ceux ayant eu lieu au sein de la Terre, de Mars ou de Mercure. Pour comprendre ces mécanismes et les appliquer aux planètes internes de notre système solaire, il est impératif aussi de comprendre et prédire la minéralogie et la chimie des matériaux avant, pendant et après les processus de fusion et de différenciation accompagnant la formation de tout corps planétaire, qu'il s'agisse d'un petit corps parent, ou d'une vraie planète. Pour cette raison, j'ai divisé ce mémoire en trois parties. Le premier chapitre expose mes recherches dédiées aux mécanismes se produisant au cours de la ségrégation d'un métal au contact de matériaux silicatés. Le second chapitre développe les études centrées sur la compréhension du matériaux constructeur avec un travail sur le métamorphisme des chondrites. Enfin, je

conclurai et décrirai les orientations futures de mes travaux dans le troisième chapitre. J'ai pu co-encadrer deux thèses (celles de J. Siebert et de S. Berthet) dont les sujets touchent directement à la planétologie expérimentale. Il est à noter que le développement de ces projets a été grandement facilité grâce à une relation de travail privilégiée avec le Lunar and Planetary Institute et le Johnson Space Center de la NASA que j'ai pu établir à Houston dans le cadre d'un séjour prolongé grâce à un CRCT de 6 mois suivi d'une délégation de deux ans ayant pris fin en 2006.

2. Interactions et partages métal-silicate à hautes pressions et hautes températures: implications sur la chimie et le bilan énergétique des noyaux de la Terre, de Mars et de Mercure

2.1. Les éléments légers dans les noyaux planétaires

Une ségrégation métal-silicate s'est opérée dans de nombreux corps planétaires de notre système solaire et cela dès un stade primitif (e.g., Yin et al., 2002; Kleine et al., 2005, 2004; Libourel et Krot, 2007). Il est fort possible que ces phases métalliques, qui ont ensuite formé les noyaux planétaires, soient encore de nos jours en train d'évoluer. Ainsi, sur la Terre et Mars, le métal du noyau est très probablement enrichi en éléments légers (e.g. Poirier, 1994 Gudkova et Zharkov, 2004 ; Fei et Bertka, 2005). Or, la présence d'éléments légers dans un noyau planétaire augmente la possibilité de réactions avec les minéraux du manteau, grâce à des mécanismes d'oxydation par exemple, mais peut aussi guider le processus de cristallisation de la graine au centre de la Terre. Malgré l'importance de cette question à la fois pour l'état thermodynamique des planètes telluriques, la dynamique de leur noyau et leur géologie primitive, on ne connaît toujours pas avec certitude les éléments légers présents dans leur noyau. Si le Si, l'O, le S, l'H et le C sont les candidats les plus probables pour la Terre, le soufre est l'élément le plus souvent proposé pour Mars et Mercure (e.g. Breuer et al, 2007 ; Stewart et al 2007 ; Harder et Schubert, 2001). Il apparaît en fait que la nature et la proportion d'éléments légers dépendent totalement du mode de formation de la planète (e.g. Richter, 2003).

Depuis ma thèse, cette thématique représente une part importante de mon travail de recherche. Ainsi, années après années, j'ai essayé d'élargir ma contribution à cette problématique en m'intéressant à d'autres planètes ayant de forts points communs avec la Terre, en particulier Mars et Mercure. L'originalité du travail que j'ai effectué ces dernières années réside dans le fait que beaucoup de combinaisons thermodynamiquement possibles (déjà à basse pression, Tingle 1998 ; Hillgren et al 2000) entre éléments légers ont été testées expérimentalement. Le silicium, le soufre et le carbone ont été très peu étudiés de façon combinée expérimentalement, principalement à cause des difficultés liées à l'analyse du

carbone. Pourtant, des études théoriques montrent que le carbone, malgré son caractère volatil, peut s'allier facilement au fer métallique (Tingle, 1998 ; Chabot et al, 2006 ; Corgne et al, 2008) et pourrait même figurer dans la composition de la graine solide (Wood, 1993). Par ailleurs, de la cohénite $(\text{Fe,Ni,Co})_3\text{C}$ et du graphite ont déjà été observés dans plusieurs météorites différenciés et certaines chondrites ordinaires (e.g., Buchwald, 1975; Goodrich, 1992), montrant ainsi que C était bel et bien présent au moment de leurs formations. De plus, l'association "Si+ C" et "S+C" dans le métal change les propriétés des simples alliages binaires Fe-Si et Fe-S, d'où le caractère innovant des expériences présentées dans Malavergne et al (2004, 2007), Siebert et al (2004, 2005), mais aussi l'importance de comprendre le comportement de ces deux éléments à haute et ultra haute pression.

Mes principaux outils expérimentaux ont été, ces dernières années, la presse multi-enclumes et la presse piston-cylindre, ce qui représente un vrai changement par rapport à ma thèse au cours de laquelle je n'avais exclusivement utilisé que des cellules à enclumes diamants. Grâce à ces presses, il est possible de recréer des conditions de pressions et de températures caractéristiques de celles ayant régnées au cours de la différenciation planétaire (e.g. Li and Agee, 1996 ; Richter *et al.*, 1997 ; Gessmann *et al.*, 2001).

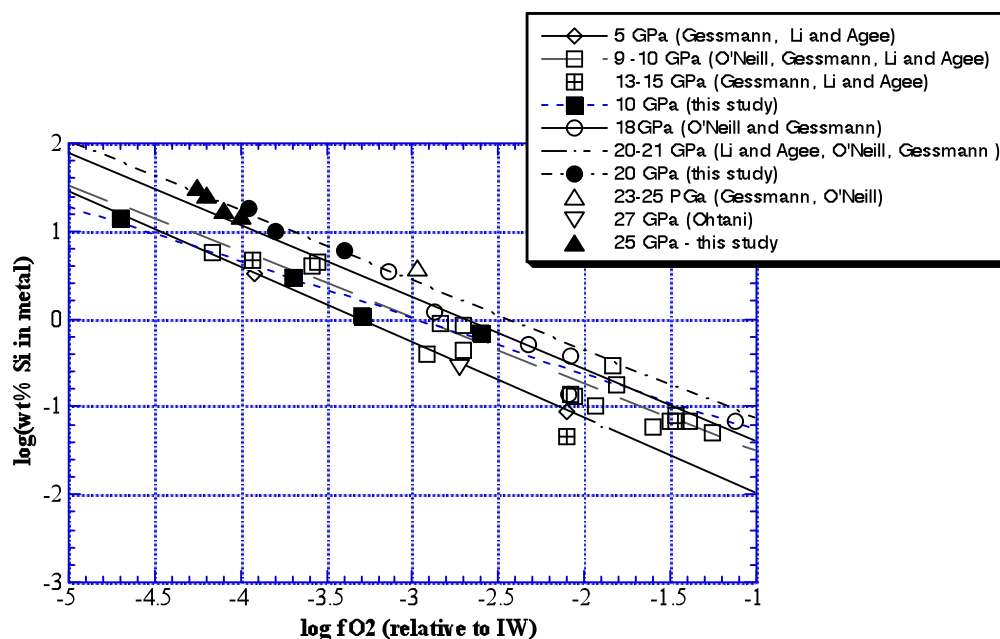


Figure 2.1: La concentration de Si présente dans les phases métalliques de hautes pressions et hautes températures est représentée en fonction de la fugacité d'oxygène calculée par rapport au tampon fer-wüstite (IW). Les températures de toutes les expériences sont entre 2000 et 2200°C. Les symboles similaires (triangle, carré ou cercle) représentent une même pression. D'après Malavergne et al (2004).

Parmi d'autres résultats intéressants, l'étude menée en 2004 (Malavergne et al, 2004) a mis en évidence qu'une petite quantité de silicium dans le métal du matériau constructeur de

la Terre (autour de 1-2 wt%) suffirait à introduire par réaction à plus haute pression et température environ 7-6 wt% de silicium dans le noyau, quantité requise par plusieurs modèles géochimiques (e.g. Javoy, 1995 ; Allègre et al, 2001 ; McDonough, 2003). Ainsi, les arguments géochimiques avancés par Wänke (1984), puis par Javoy (1995, 1999), montrant qu'une partie non-négligeable de la Terre ait pu s'accréter à partir de chondrites à enstatite, ont pris une importance évidente dans la suite de mon travail, puisque 1-2wt% de Si est proche de la composition moyenne du métal des chondrites à enstatite (autour de 3wt%). De plus, cette même étude a permis de montrer que la solubilité de Si dans le métal augmentait non seulement avec les conditions redox mais aussi avec la pression (Fig. 2.1), permettant à la fois de compléter et confirmer les résultats expérimentaux de Gessmann et al (2001).

Au cours de la thèse de J. Siebert, nous avons été en mesure de prouver la miscibilité complète du ternaire Fe-Si-S à haute pression et haute température (Siebert et al, 2004). Ces résultats ont depuis été confirmés par deux études complémentaires : la première menée par Sanloup et Fei (2004), la seconde menée par notre équipe (Malavergne et al, 2007) avec une première ébauche du diagramme de phase (Pression-Température) du ternaire Fe-Si-S (Fig 2.2). Il en ressort que S et Si ne sont plus deux éléments nécessairement incompatibles pour la composition du noyau terrestre puisque leur lacune d'immiscibilité se ferme dès 15 GPa et 1900°C. Ce résultat peut avoir des conséquences importantes pour le noyau de Mercure étant donné que la pression à sa frontière noyau-manteau se situerait bien en-dessous de 15 GPa. Je reviendrai sur ce travail concernant Mercure un peu plus loin dans ce chapitre.

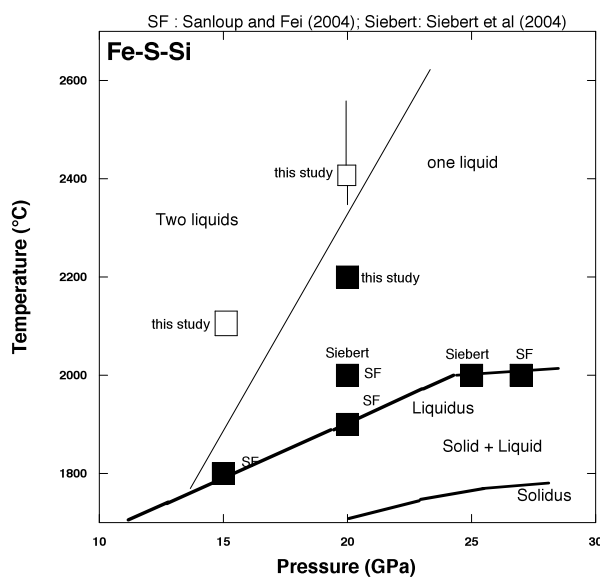


Figure 2.2: Diagramme de phase préliminaire du ternaire Fe-Si-S déterminé par Sanloup et Fei (2004), Siebert et al (2004) et Malavergne et al (2007). D'après Malavergne et al (2007).

Plusieurs études expérimentales de haute pression (HP) et haute température (HT) ont essayé de contraindre l'influence de C sur les partages métal-silicate (e.g. Chabot et al, 2006 ; Corgne et al, 2008 ; Cottrell et al, 2008), la solubilité de C dans des alliages métalliques (Wood, 1993) ou sur des réactions métal-carbonates (Siebert et al, 2005) en association avec d'autres éléments légers comme le Si ou le S. Seules les études de Corgne et al (2008) et Chabot et al (2008) parmi toutes celles publiées jusqu'à maintenant, tentent une mesure directe des teneurs en carbone dans des phases métalliques avec une sonde électronique. Cependant, avec cette méthode analytique, la précision des mesures reste médiocre en raison, d'une part, du dépôt de C en surface de l'échantillon qui vient perturber la mesure et, d'autre part, du manque d'échantillons standard adéquats. Quant aux autres études, elles n'ont jamais mesuré de façon quantitative la concentration de C présent dans le métal à HP-HT. Celle-ci n'est le plus souvent que déduite des diagrammes de phases existants aux faibles pressions. Or, les premiers résultats publiés au sujet de l'influence de C sur les partages de plusieurs familles d'éléments (sidérophiles, chalcophiles, lithophiles) entre métal et silicate montrent que C peut modifier le comportement de certains éléments de façon non négligeable (e.g. Chabot et al, 2006 ; Cottrell et al, 2008). Il est donc plus que jamais nécessaire de continuer à s'attaquer sérieusement au « problème carbone » et de mettre au point une méthode analytique adaptée afin d'obtenir les premières mesures quantitatives pour cet élément.

A cette fin, nous avons débuté fin 2007 toute une série de mesure de C avec la micro-sonde nucléaire du CEA de Saclay utilisée avec un faisceau de deutons en réactions nucléaires (RNA). Bien que la taille du faisceau (5 μ m sur 5 μ m en surface avec une pénétration d'environ 15 μ m.) requière des plages analysables suffisamment grandes et homogènes au sein des échantillons, ce qui n'est pas toujours le cas avec les échantillons de multi-enclumes, les avantages de cette méthode analytique par rapport aux méthodes traditionnelles sont doubles : (i) le dépôt de C en surface de l'échantillon ne représente plus un problème car le faisceau sonde l'échantillon en profondeur et (ii) il n'y a pas besoin d'échantillons standard pour calibrer les mesures. Il a été ainsi possible de déterminer les teneurs en C d'alliages métalliques (Fe-Si, Fe-S, et Fe-S-Si) et de silicates équilibrés à HP-HT avec une limite de détection pouvant descendre jusqu'à 20 ppm dans les silicates. Nous apportons avec ces mesures de nouvelles données expérimentales sur les limites de solubilité de C (Fig. 2.3 et 2.4), mais surtout *les toutes premières données de partage entre métal et silicate* (Fig. 2.5 et 2.6). Nos premiers résultats (Malavergne et al, 2008) permettent de

confirmer la plus grande affinité de C dans les alliages Fe-Si par rapport aux liquides Fe-S et, avant tout, de déterminer de façon quantitative ses limites de solubilité dans ces deux phases : toujours inférieure à 1 wt% dans le Fe-S à 1 GPa mais aussi à 20 GPa, variant entre 3 wt% et 1.5 wt% à 1 GPa pour descendre à 0.3 wt% à 20 GPa pour les alliages Fe-Si. Par ailleurs, aucune corrélation évidente n'a été observée avec la température et la fO_2 . Enfin ; les coefficients de partage trouvés entre métal et silicate oscillent entre : (i) pour Fe-Si : $1 < D_{\text{Fe-Si/silicate liquide}}^{\text{C}} \leq 200$ avec une diminution très vraisemblable de D avec la pression ; (ii) pour FeS : $1 < D_{\text{FeS/silicate liquide}}^{\text{C}} \leq 15$, étant observé qu'en utilisant les données calculées par différents modèles géochimiques pour la Terre, nous trouvons pour le partage du carbone entre manteau et noyau un ordre de grandeur de $17 < D_{\text{core/mantle}}^{\text{C}} \leq 400$.

Cette étude représente un travail préliminaire ; elle doit être complétée par des mesures effectuées à des pressions intermédiaires (5-15-25 GPa). Ces nouvelles mesures débiteront le 13 octobre 2008.

Fig. 2.3 : Limites de solubilité du carbone dans des alliages Fe-Si pour une fO_2 autour de -4.5 , en fonction de la pression (a), puis de la température (b).

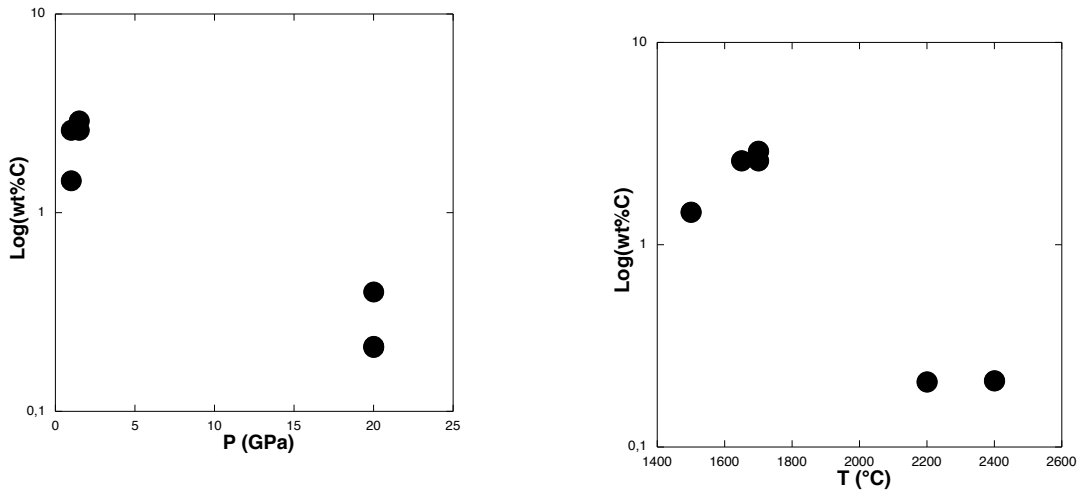


Fig. 2.4 : Limites de solubilité du carbone dans FeS en fonction de la pression (a), de la fugacité d'oxygène (b), puis de la température (c).

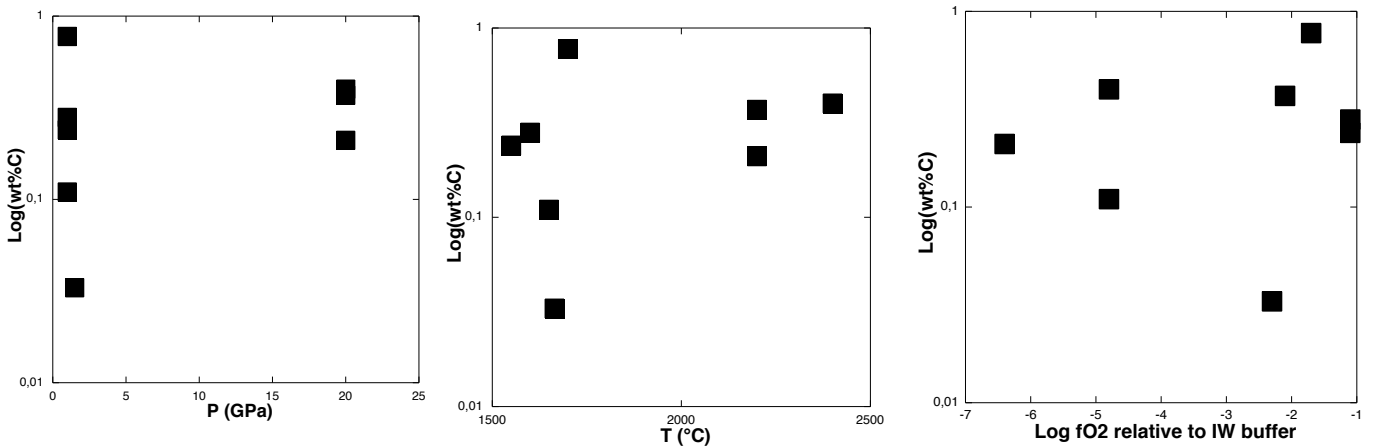


Fig. 2.5 : Coefficients de partage du carbone entre Fe-Si et silicate liquide en fonction de la pression (a), de la fugacité d'oxygène (b), puis de la température (c).

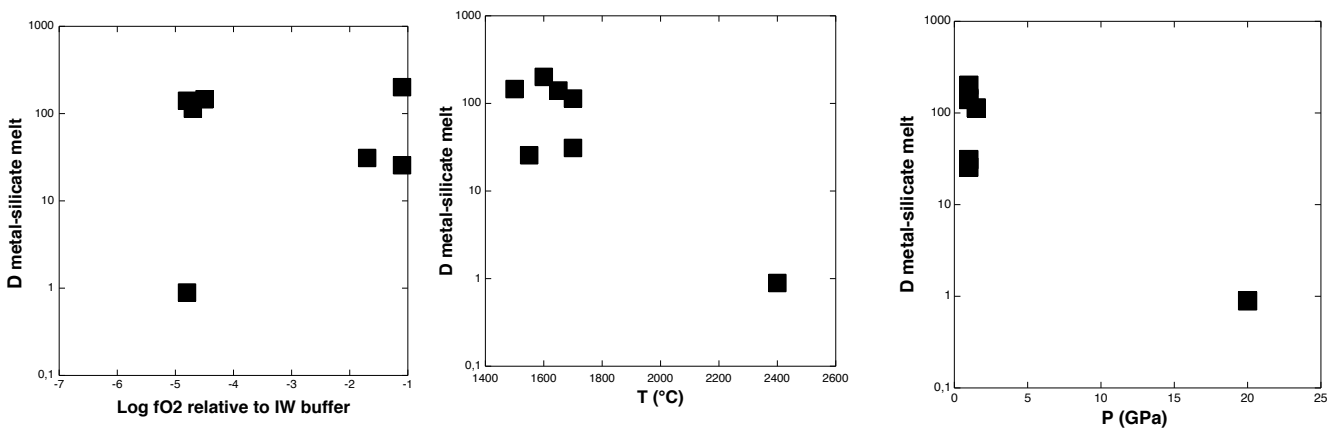
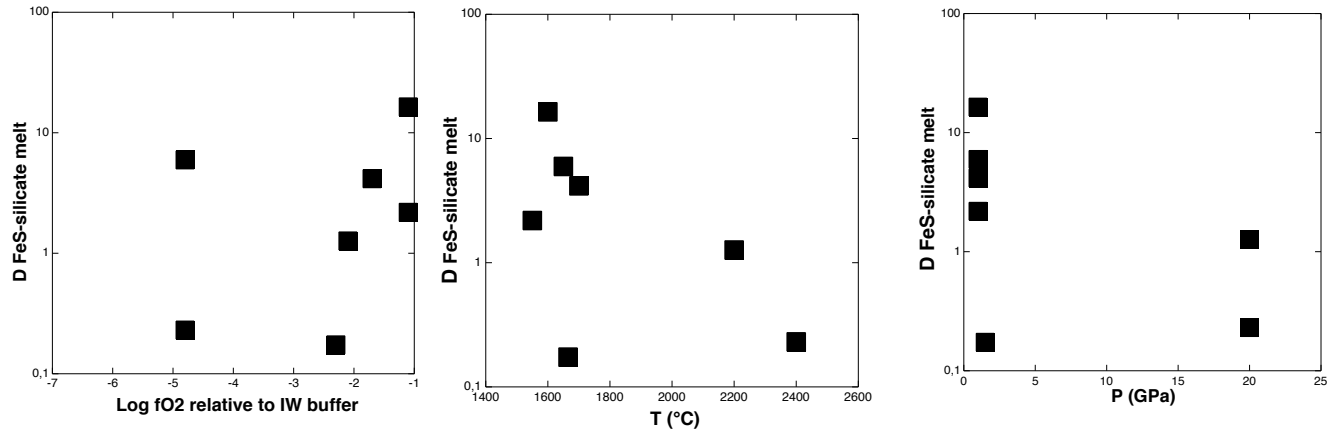


Fig. 2.6 : Coefficients de partage du carbone entre FeS et silicate liquide en fonction de la pression (a), de la fugacité d'oxygène (b), puis de la température (c).



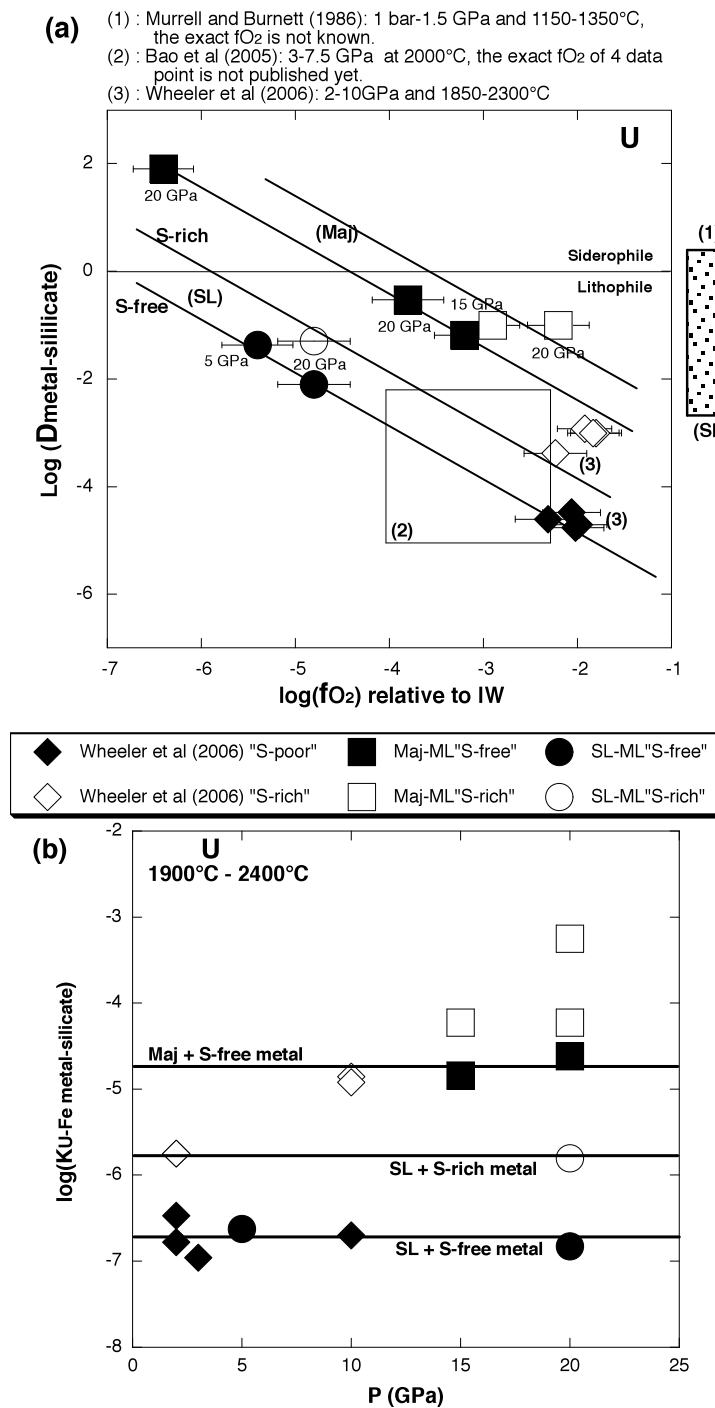
2.2 Les éléments radioactifs dans les noyaux planétaire

Certains noyaux planétaires sont à l'origine d'un champ magnétique plus ou moins intense entourant la planète. C'est le cas pour la Terre et Mercure, les deux seules planètes telluriques à toujours posséder un champ magnétique actif (Ness et al, 1975, 1976). Cette seule observation fournit une information capitale sur l'intérieur de ces deux planètes : elles possèdent un noyau externe liquide animé de mouvement de convection. Ce fut le cas pour Mars mais son champ magnétique s'est arrêté peu de temps après sa formation, il y a 4 milliards d'années (Williams and Nimmo, 2004). Du fait de l'absence de champ magnétique à la surface de Mars, l'état du noyau martien (solide ou liquide) reste une énigme, même si, en considération des pressions et températures supposées régner en son centre, un noyau externe liquide semble bel et bien exister, bien que dénué de mouvements de convection (e.g. Lodders and Fegley, 1997 ; Fei and Bertka, 2005 ; Fei *et al*, 2006).

Quelle est l'origine de ces champs magnétiques ? Comment et pourquoi se sont-ils entretenus ou éteints à travers le temps ? Ces questions sont toujours débattues. En effet, l'effet dynamo à l'origine du champ magnétique terrestre reste un phénomène physique très complexe, difficile à modéliser simplement. Il dépend de nombreux paramètres physiques (comme la composition, la viscosité, la température, etc..) du noyau liquide mais aussi de la graine. Je me suis intéressée pour ma part à l'incorporation d'éléments radioactifs, tels que le potassium, l'uranium ou le thorium, dans des phases métalliques afin de comprendre si la source de chaleur générée par ces éléments pouvait être suffisante pour avoir un impact significatif dans la création des mouvements de convection du noyau liquide. Leurs rôles comme source de chaleur pouvant alimenter les noyaux planétaires restent cependant incertains à cause de leurs forts caractères lithophiles. Par conséquent, ces éléments resteraient massivement dans les silicates au moment de la différenciation planétaire. Pourtant, d'anciennes études expérimentales (Furst et al, 1982 ; Murell et Burnett, 1986) ont montré la possibilité d'incorporer l'uranium et le thorium dans des liquides FeS sous conditions réductrices. Depuis lors, aucune nouvelle étude expérimentale n'avait été menée. Il m'a donc semblé important de combler ce vide en apportant des réponses plus claires à un problème pouvant avoir autant d'implications pour une planète. En parallèle, et approximativement à la même époque, une équipe américaine ainsi qu'une équipe canadienne ont démarré chacune une étude similaire et complémentaire à la mienne (Wheeler et al, 2006). Leurs résultats seront discutés et comparés aux nôtres dans le paragraphe suivant.

Le premier défi que nous avons été capable de relever au cours de cette étude (Malavergne et al, 2007) a été de pouvoir analyser des éléments lithophiles présents en trace dans les phases métalliques d'échantillons de HP et HT possédant de très petites tailles. Jusque là, la difficulté de trouver une méthode analytique suffisamment précise avec une résolution spatiale fine (moins de 5 μm) avait empêché toute avancée nouvelle. Les échantillons obtenus dans Malavergne et al (2007) ont été analysés par deux techniques analytiques fines complémentaires : la microsonde nucléaire de Saclay (avec des analyses par μPIXE) et la microsonde électronique (celle de Paris 6, service Camparis, puis celle du Johnson Space Center de la NASA). Il faut souligner qu'au service Camparis nous avons travaillé avec un courant et une tension exceptionnellement élevées, ce qui nous a permis de baisser les limites de détection de U et Pb, et ainsi de bénéficier du développement fait par M. Fialin sur l'analyse des traces (Fialin et al, 1999). L'utilisation conjointe de différents appareils a permis une intercomparaison qui renforce la validité des résultats obtenus pour des éléments présents à l'état de trace dans nos échantillons. Par ailleurs, nos résultats sont en accord avec une valence effective de 4 pour l'uranium et de 2 pour le plomb dans les silicates, qu'ils aient été fondus ou cristallisés (majorite, enstatite). De plus, les coefficients de partage métal-silicate ne présentent pas d'évolution évidente avec la pression et la température. Ce dernier résultat est donc en bon accord avec ceux de Wheeler et al (2006), comme nous le constatons sur la Fig. 2.6.

Figure 2.6 : Evolution du coefficient de distribution D^U entre métal et silicates en fonction de la fO_2 (a), puis du coefficient de partage K_d^U normalisé par rapport au fer en fonction de la pression (b). K_d de dépend pas de la fO_2 .



Nous avons initié une étude similaire pour le thorium mais, au contraire de l'uranium, il nous a été impossible de quantifier le thorium dans les phases métalliques. Nous en avons cependant tiré la conclusion que pour cet élément, l'ICP-MS par ablation laser devrait être une des méthodes à envisager dans l'avenir. Le problème majeur que nous avons rencontré

réside dans la taille des phases métalliques dans nos échantillons de haute pression et haute température qui est supérieure ou égale au diamètre du spot laser permettant l'analyse. Quoiqu'il en soit, ce premier essai non concluant sur le thorium indique clairement une différence de comportement entre l'uranium et le thorium au cours de la ségrégation d'une phase métallique. Cette différence doit ainsi être prise en compte dans les modèles d'accrétion planétaire.

La Terre, Mars et Mercure ayant chacune leurs propres caractéristiques chimiques et physiques, il s'agit à présent de détailler ce que ce travail récent (Malavergne et al, 2007) apporte comme données nouvelles sur la chimie et la structure profonde de ces planètes.

La Terre

L'élément radioactif ayant été le plus souvent proposé comme pouvant entrer dans le noyau de la Terre est le K. Sa présence dans le noyau terrestre permettrait aussi d'expliquer la différence entre les rapports K/U terrestre et chondritique. Les études les plus récentes sont en faveur d'une concentration de K dans le noyau liquide qui varierait entre 25 et 250 ppm (Gessmann et Wood, 2002 et Murthy et al, 2003 ; Bouhifd et al, 2007) en fonction de la composition du noyau. De telles concentrations produiraient moins de 2 TW ; ce qui laisse à penser que l'impact de K sur le bilan d'énergie actuel du noyau est assez mineur. De plus, 40 ppb d'U dans le noyau suffirait pour fournir les 7 TW émis par le noyau au manteau.

Les équations de bilan d'énergie et d'entropie pour le noyau permettent de déterminer le moment où la graine est apparue. Ce calcul donne généralement à la graine un âge de 1 milliard d'années. Cela signifie que la dynamo était auparavant maintenue grâce à la combinaison de chauffage radioactif et de refroidissement séculaire. En l'absence de radioactivité, seul le refroidissement séculaire est disponible et cela peut nécessiter une température initiale très forte (e.g. Labrosse 2003). La présence de radioactivité est un moyen de résoudre cette difficulté. En particulier, quelle que soit la concentration actuelle en éléments radioactifs, celle-ci était exponentiellement plus élevée dans le passé. Donc, même si la production actuelle reste assez faible, elle pourrait avoir eu un rôle très important dans le maintien de la dynamo avant l'apparition de la graine. Ainsi, la valeur du flux de chaleur actuel à la frontière noyau manteau dépend fortement de la concentration en éléments radioactifs présents dans le noyau, ce paramètre étant important pour la dynamique du noyau aussi bien que pour celle du manteau. Ensuite, si cette concentration n'est pas trop faible, elle peut avoir

joué un rôle de première importance comme source d'énergie pour la dynamo avant l'apparition de la graine.

L'étude que nous avons ainsi entreprise sur la détermination des coefficients de partage de l'uranium entre métal et silicate apporte de nouvelles données pour comprendre le bilan énergétique du noyau vis à vis de cet élément radioactif. Grâce à ces données nouvelles de partage, il nous a été possible de réaliser des bilans chimiques et énergétiques pour le noyau. Le rôle négligeable joué par l'uranium dans les bilans thermiques du noyau en raison de sa faible concentration dans le noyau ne fait maintenant plus de doute. En effet, même si le caractère lithophile de U diminue avec la fO_2 (Fig. 2.6), il faudrait des conditions d'oxydo-réduction si basses pour entrer de façon significative de U dans le noyau qu'elles seraient incompatibles avec les teneurs actuelles en fer du manteau.

Le fait dans notre étude de coupler l'uranium avec le plomb a permis d'ajouter des contraintes nouvelles sur les conditions physico chimiques (pression, température et oxydo-réduction) régnant au cours de la ségrégation du noyau. En effet, la concentration en Pb du manteau primitif terrestre était relativement faible comparée à celles des chondrites (Allègre, 1982) et pourrait être jusqu'à 2.5 fois plus faible que celle du manteau martien (Dreibus et Jagoutz, 2002). Ainsi, Pb pourrait être perdu au cours de l'accrétion planétaire (volatilité) et/ou de la ségrégation du noyau. Nos résultats indiquent qu'il est impossible d'expliquer la faible teneur en Pb du manteau par une séquestration précoce de Pb dans le noyau.

Mars

Mars est la plus externe des planètes telluriques. Sa taille est comprise entre celle de la Terre et de la Lune. Au contraire de la Terre et de Vénus qui sont géologiquement très actives, se trouvent sur Mars des cratères vieux de plus d'un milliard d'années. La frontière noyau-manteau se situerait vers 23-25 GPa, et la pression au centre serait de 40 GPa (Stewart et al, 2007). Le moment d'inertie de Mars conjugué à la vitesse de précession de ses pôles contraignent le rayon du noyau martien à 1300-1500 km environ. Ce rayon dépend de la chimie de ce dernier. Plusieurs études suggèrent que le noyau martien est un liquide métallique de type $Fe_{85-90wt\%}S_{10-15wt\%}$ (e.g. Stewart et al, 2007 ; Fei et Bertka, 2005).

Les expériences présentées dans Malavergne et al (2007) trouvent aussi une application pour cette planète. Si nous supposons que l'uranium était la principale source de chaleur du noyau (entre 5 et 19 mW/m² d'après Nimmo et Stevenson, 2000) permettant l'existence de

son champ magnétique passé, cela implique que le noyau contenait à cette époque au moins 12 ppb d'uranium. Nous pouvons aussi calculer les teneurs en uranium et plomb du noyau martien en fonction de la fO_2 (Fig. 2.7) sans aucune hypothèse sur l'uranium pour sa dynamo passée. La Fig. 2.7 montre l'évolution de la concentration en uranium et en plomb du noyau en fonction de sa teneur en soufre et des conditions rédox au moment de sa ségrégation. Nous constatons que les limites trouvées pour la fO_2 sont très basses pour être en accord avec les teneurs en fer proposées du manteau. Il en résulte que l'uranium n'a pas pu être un élément chauffant important du noyau martien au moment de sa formation.

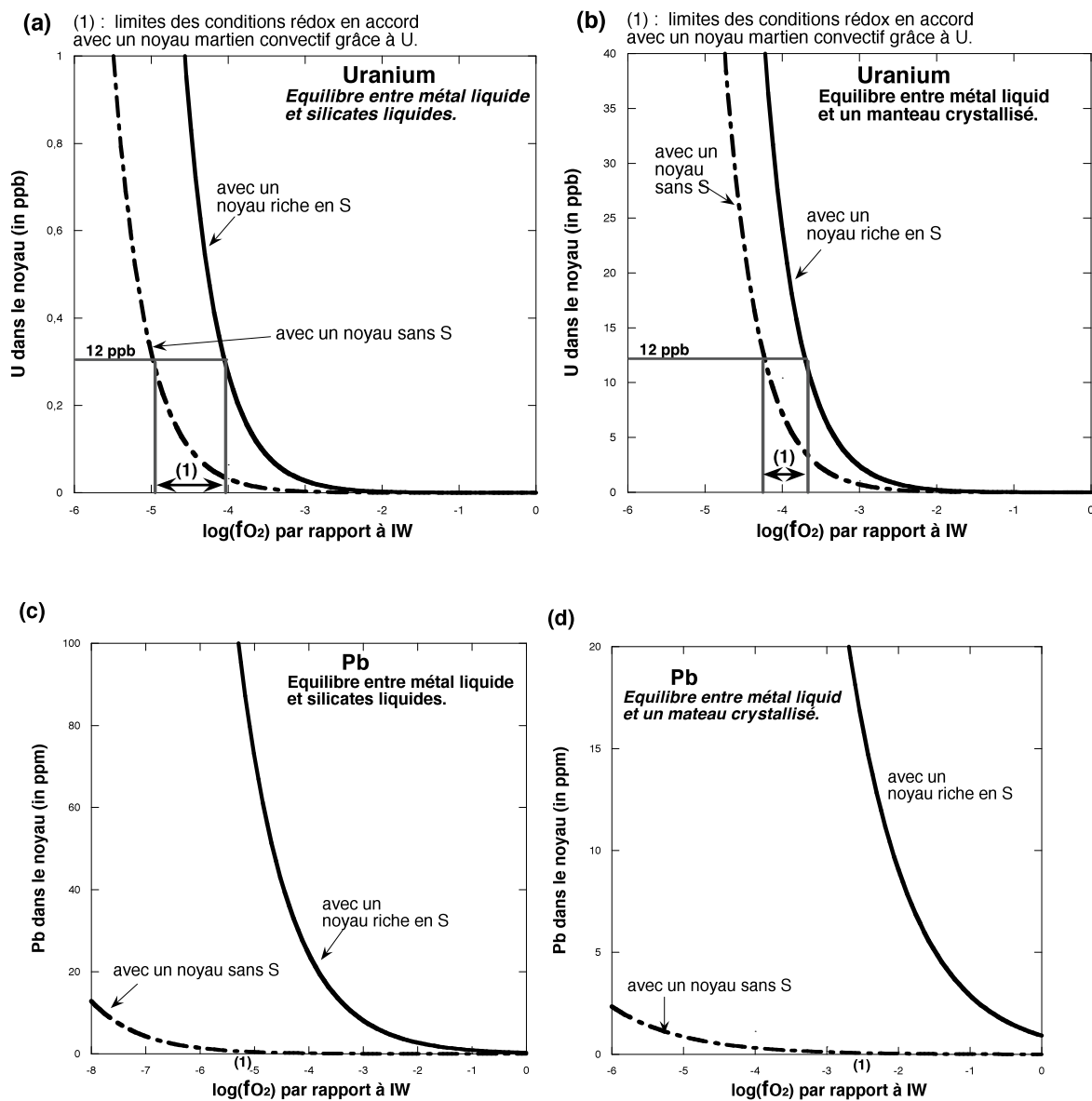


Figure 2.7 : Concentrations en U (a et b) et Pb (c et d) possibles pour le noyau martien en fonction des conditions d'oxydo-réduction. Calculs faits à partir de nos résultats expérimentaux (Malavergne et al, 2007) et des modèles géochimiques existants (e.g. McSwseen, 2003)).

Mercure

Mercure est la plus interne et la plus petite des planètes telluriques. Elle possède un champ magnétique qui a été activement et récemment (e.g. Christensen, 2006 ; Stanley et al, 2005 ; Takahashi et al, 2006) modélisé. La frontière noyau-manteau se situerait vers 7-10 GPa, et la pression au centre serait de 40 GPa (Siegfried et Solomon, 1974; Riner et al, 2007).

Nous avons testé l'idée dans un manuscrit soumis très récemment à Icarus (joint juste après) que Mercure ait pu se former principalement à partir de chondrites CB ou à enstatite (e.g. Lewis, 1972; Wasson, 1988; Brown and Elkins-Tanton, 2008; Taylor and Scott, 2003). En effet, une des principales caractéristique de Mercure est la taille imposante de son noyau (environ 70 % de son volume) et son très bas taux de FeO dans son manteau (probablement environ 3wt% mais possiblement plus bas, e.g. Hauck et al, 2004). Ces deux classes de météorites sont donc des matériaux importants comme constructeurs probables de Mercure du fait de leurs fortes proportions de métal mais aussi des faibles teneurs en FeO dans leurs silicates. De plus, si nous nous référons aux différents modèles de formation de Mercure (e.g. Taylor et Scott, 2003), la fugacité d'oxygène qu'aurait subie cette planète au moment de la ségrégation de son noyau se situerait entre 3 et 6 unités log sous le tampon fer-wüstite (IW). De telles conditions redox sont caractéristiques des fO_2 de formation des météorites à enstatite, qui ont souvent été proposées comme possible matériaux constructeurs de cette planète. Ainsi, sous des conditions aussi réductrices, le noyau de Mercure contiendrait plusieurs wt% de silicium en plus du soufre.

Le ternaire Fe-S-Si possède un vaste domaine d'immiscibilité à basse pression, qui se referme à une pression (autour de 15 GPa-2000°C dans le système 8wt%Si-18wt%S-Fe) supérieure à celle existante à la frontière noyau-manteau de Mercure. La présence de cette immiscibilité donne la possibilité au noyau de Mercure de posséder une structure en couches successives (Fig. 2.8) : (i) une couche externe composée d'un liquide Fe-S-Si, riche en S, (ii) une couche moyenne composée d'un liquide Fe-Si-S, riche en Si, (iii) puis un noyau central composé d'un métal Fe-Si cristallisé. Il est aussi possible qu'une quatrième couche composée d'un alliage homogène Fe-Si-S se forme en fonction de la profondeur exacte à laquelle la miscibilité commence.

La distribution de l'uranium dans les chondrites à enstatite ainsi que nos données de partage métal-silicate récemment publiées pour l'uranium indiquent que l'uranium se comporte comme un élément chalcophile à basse fO_2 . Nous avons utilisé ces données

expérimentales de partages pour évaluer la quantité d'uranium que la couche externe du noyau de Mercure (si elle est bien riche en S, comme le propose notre modèle) pourrait stocker. Nous sommes arrivés au résultat que l'uranium pourrait entrer de façon significative dans la composition de cette couche externe et ainsi contribuer de façon importante au bilan de chaleur dégagé par le noyau (Fig. 2.9). La désintégration radioactive de l'uranium pourrait alors aider à la formation du champ magnétique de Mercure. Par contre, les derniers résultats expérimentaux obtenus pour les deux autres éléments radioactifs susceptibles de prendre part à ce mécanisme, à savoir Th et K, montrent que ces derniers ne pourraient pas jouer un rôle aussi fort. En effet, même sous des conditions très réductrices, Th et K restent lithophiles au contraire de U. Ce résultat est tout à fait différent de ce que nous connaissons sur Terre puisque l'uranium n'exerce aucun rôle majeur dans le fonctionnement de la dynamo terrestre.

Figure 2.8 : Modèle proposé en couches successives pour le noyau de Mercure.

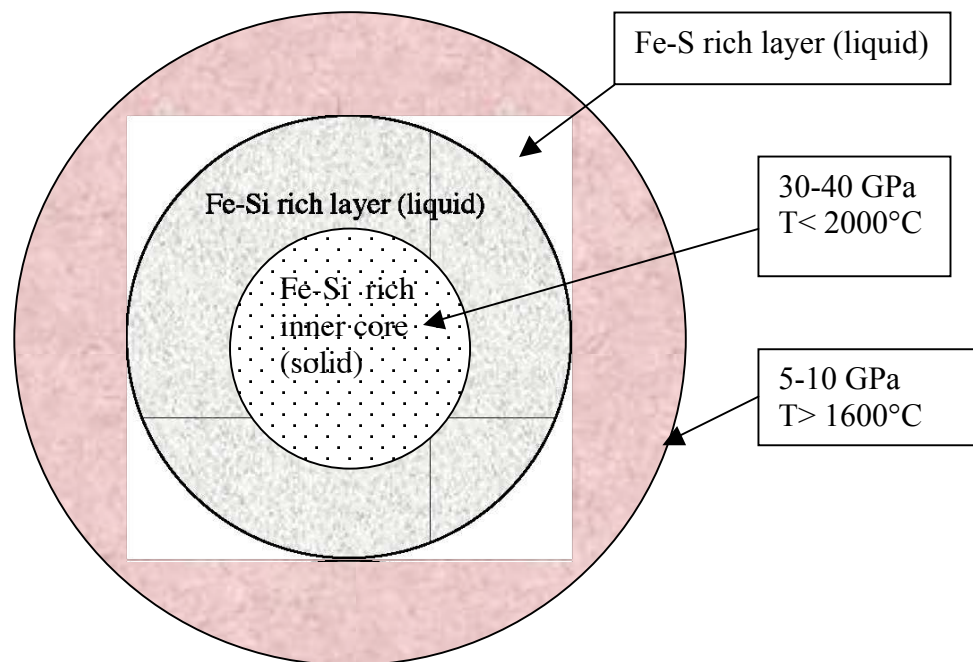
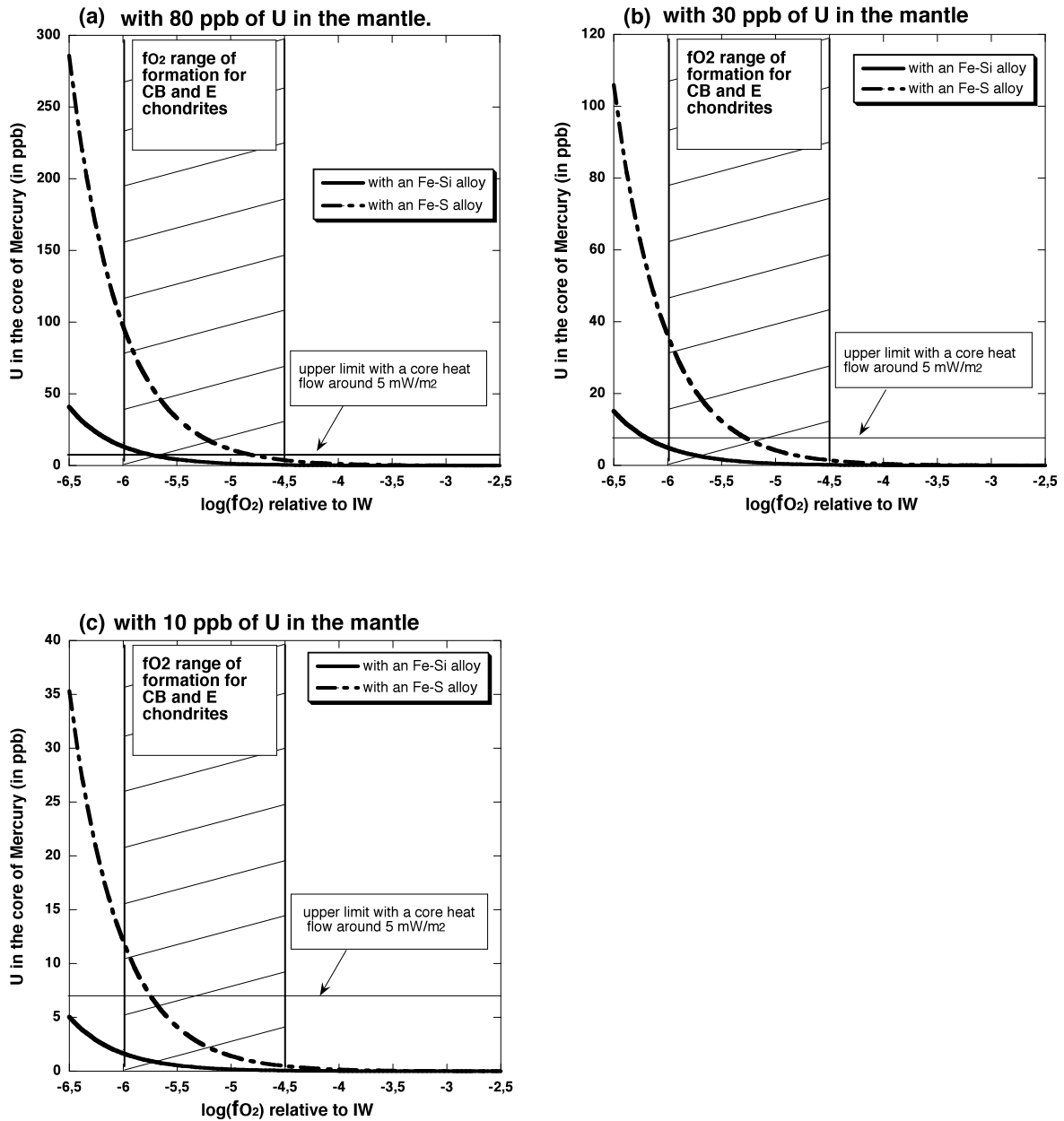


Figure 2.9: Estimation des teneurs en uranium dans le noyau de Mercure en fonction de la fO_2 exprimée par rapport à IW et des concentrations en U du manteau (Taylor et Scott, 2003): (a) avec 80 ppb d'U dans le manteau, (b) 30 ppb, (c) 10 ppb. La valeur limite de 7 ppb d'U qu'il faudrait au noyau pour convecter uniquement avec un apport d'U est indiquée.



Tous les détails de cette étude sont donnés dans le manuscrit joint juste après.

3. Relations de phase, minéralogie et chimie de chondrites soumises à des conditions extrêmes

Les chondrites à enstatite appartiennent à une catégorie de météorites bien connues pour leurs conditions réductrices, comme les aubrites. Par ailleurs, les météorites à enstatite présentent des caractéristiques communes avec la Terre : elles sont sur la même droite de fractionnement isotopique en masse de l'oxygène (qui est aussi celle des chondrites carbonées CI) et proches dans le diagramme de Urey-Craig (e.g. Javoy, 1995). Elles présentent en outre la particularité unique de comprendre deux groupes dont l'un est primitif (les chondrites EC) et l'autre différencié (aubrites) avec la présence d'objets intermédiaires comme Itqiy et Zaklodzie. Ce groupe de météorites est ainsi le seul à offrir la possibilité d'étudier toutes les étapes successives de la différenciation. De plus, ces météorites très réduites pourraient être représentatives de l'environnement de notre proto-Terre aux premiers stades de son accréation par des planétésimaux (Wänke et Dreibus, 1988, Javoy, 1995), ou même de Mercure (Burbine et al, 2002 ; Wasson, 1988).

Aux cours de leur accréation, toutes les planètes telluriques ont subi un fort métamorphisme. Lors des impacts, ou après insertion dans une possible convection primitive, les matériaux planétaires peuvent se dégazer. De même, il semble évident que ces matériaux sont en équilibre avec toutes sortes de fluides: silicatés, métalliques et aqueux. Certains de ces fluides rejoignent les couches externes (croûte, atmosphère, hydrosphère), d'autres les enveloppes internes (manteau ou noyau), et rééquilibrent leur état d'oxydo-réduction. L'étude du métamorphisme des météorites à enstatite soumises à des pressions, températures, et conditions redox variables, permet de simuler les processus fondamentaux formateurs de phases métalliques et de fluides qui se sont produits lors de l'accréation de planétésimaux. L'originalité du travail que j'ai entrepris ces dernières années sur cette thématique est d'étudier un même matériau (chondrite synthétique simplifiée puis naturelle), en faisant varier la fugacité d'oxygène, ainsi que les pressions et températures, en vue d'obtenir un modèle complet d'évolution du matériau incluant notamment les phases métalliques formées et les phases fluides dévolatilisées.

J'ai ainsi développé et participé activement à deux projets centrés sur cette thématique : le premier en étroite connexion avec la thèse de Sophie Berthet que je co-

encadre, le second né d'une collaboration avec Kevin Richter, Brigitte Zanda et Fabrice Brunet. Dans chacun des projets, les matériaux utilisés comme produits de départ des expériences sont soit des météorites, soit un système synthétique simplifié de type CI ou EC.

L'exposé du travail effectué au cours de la thèse de Sophie Berthet, centrée sur l'évolution minéralogique et géochimique d'Indarch avec la pression, la température et les conditions redox, constitue la première partie de ce troisième chapitre. Cette thèse est toujours en cours et devrait être soutenue en décembre prochain. La deuxième partie traitera d'un élément pouvant jouer un rôle important au cours des phénomènes de différenciation planétaire et visé plus particulièrement par la collaboration ci-dessus mentionnée : le soufre.

Les résultats obtenus en relation avec ces deux projets n'ont pas encore fait l'objet de publication. Cependant, un article concernant le travail de thèse de Sophie Berthet a été soumis et deux autres sont actuellement en préparation. De plus, l'effort engagé, le temps investi et l'expérience acquise sur ces projets justifient totalement la mention de cette thématique dans ce mémoire.

3.1 Evolution minéralogique et chimique d'une chondrite à enstatite (Indarch) avec la pression, la température et les conditions d'oxydo-réduction

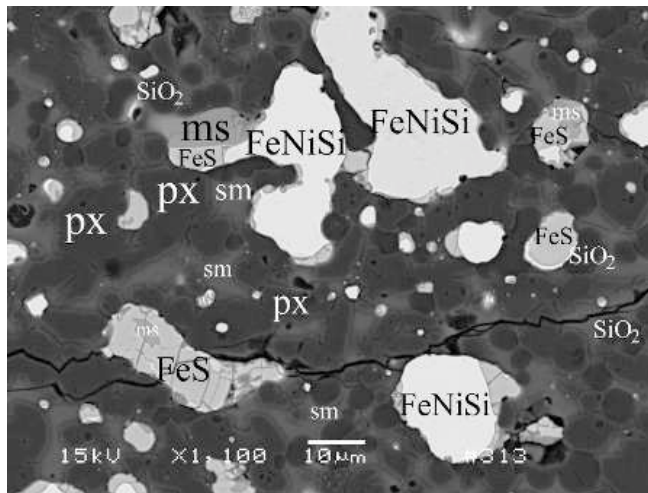
Si de nombreuses études ont été consacrées au métamorphisme de chondrites carbonées soumises à de hautes températures (e.g. Hiroi et al, 1993), à de hautes pressions et de hautes températures (e.g. Asahara et al, 2004 ; Agee, 1997; Li and Agee 1996), ou encore à des transformations en conditions hydrothermales (e.g. Kargel, 1991), aucune n'a été menée sur les chondrites à enstatite, mis à part les premiers résultats de Sophie Berthet. Pourtant, ces météorites ont déjà été proposées plusieurs fois comme possible matériaux primitif planétaire (pour la Terre ou Mercure, Wänke et Gold, 1981; Javoy, 1995; Drake, 2000).

*Les premières expériences pour cette étude ont été effectuées en piston-cylindre et en presse multi-enclumes au Johnson Space Center de la NASA à Houston, ainsi qu'avec les presses multi-enclumes du BGI de Bayreuth (Allemagne). Ces presses sont bien adaptées pour l'étude des conditions d'impact et de convection thermique ayant lieu sur les planètes primitives. Les premiers résultats obtenus en presse piston cylindre à 1 GPa entre 1200°C et 1700°C sont actuellement soumis à *Geochemica Cosmochemica Acta*. Ce travail présente les toutes premières données d'une chondrite à enstatite soumise à de hautes pressions et de hautes températures. Ces données peuvent être résumées en trois points :*

- (1) Les relations de phase et de fusion d'Indarch ont été observées. Elles dépendent fortement de la fO_2 de l'expérience puisque :
 - (i) le solidus de cette météorite augmente avec la fO_2 d'au moins 200°C lorsque l'on passe de 1.5 unités log sous le tampon fer-wüstite (IW-1.5) à 5 unités log sous IW (IW-5). En parallèle, le liquidus croît d'une centaine de degrés. On observe également que la pression agit aussi sur le liquidus d'Indarch puisque sa température augmente d'un minimum de 100°C entre les conditions ambiantes et 1 GPa ;
 - (ii) le domaine de stabilité des différentes phases varie: l'olivine et le pyroxène sont stables autour de IW-1.5 alors que du SiO_2 et du pyroxène sont les phases silicatées stables sous les conditions les plus réductrices, de IW-4.0 jusqu'à IW-5.0. Des monosulfures du type CaS-MgS-MnS-FeS sont aussi observés pour $DIW < -4$ (Fig. 3.1). A 1200°C, il existe aussi des différences entre les phases observées à pression ambiantes et celles de notre étude. Mc Coy et al (1999) ont étudié les relations de

phase et de fusion d'Indarch à pression ambiante entre 1000°C et 1500°C, cette dernière température étant le liquidus d'Indarch. Ils ont observé un assemblage d'enstatite et de SiO₂ comme phases cristallines stables jusqu'à 1300°C, puis au-delà un assemblage d'olivine et d'enstatite sous des conditions de fO₂ autour de IW-5 et IW-6.

Figure 3.1 : Image MEB en électrons rétrodiffusés d'un échantillon obtenu à 1 GPa-1600°C et IW-4.2. Des grains de pyroxène (px), SiO₂, monosulfure de type CaS-MgS-FeS (ms) et de métal sont observés en présence de silicate liquide (sm). D'après Berthet et al (2008)



- (2) Ce travail a permis de tester l'idée que S et/ou Si puissent faire partie des éléments légers probables pouvant appartenir aux noyaux des planètes telluriques. De nouveaux coefficients de partage entre métal et silicates ont été obtenus pour ces deux éléments. A 1GPa, et avec le système chimique naturel d'une EH, nous confirmons les résultats antérieurs (e.g. Kilburn et Wood, 1997 ; Gessmann et al, 2001 ou Malavergne et al, 2004) dans la mesure où il y a bien incompatibilité de ces deux éléments dans les phases métalliques de basses pressions. Les résultats trouvés pour S montrent un comportement cohérent entre les différentes études de Kilburn et Wood (1997) et Mc Coy et al (1999), avec toutefois un certain étalement des coefficients (Fig. 3.2). Ce léger étalement des données provient principalement des variations de températures (comme nous le verrons dans la section suivante avec la Fig. 3.9). Pour Si, nos données vérifient également les résultats des études précédentes réalisées soit dans un système métallique binaire simple Fe-Si (e.g. Gessmann et al, 2001 et Malavergne et al, 2004), soit dans le ternaire Fe-S-Si (Kilburn et Wood, 1997). Cependant, les coefficients de partage de Si entre métal et silicate liquide de notre étude s'écartent légèrement du comportement théorique en fonction de la fO₂ pour les conditions les plus réduites (Fig. 3.4). Cela peut

provenir de deux facteurs : un effet de la température (qui n'est pas minime comme le montre la Fig. 3.3) et/ou un effet dû à la présence de C dans nos expériences. En effet, contrairement aux expériences des études précédentes dépourvues de C, dans nos échantillons, cet élément n'est pas mineur puisque les capsules sont en graphite. Il y a jusqu'à 5wt% de C dans les alliages Fe-Si de cette étude, alors que C est toujours très inférieur à 1 wt% dans FeS. La présence de cet élément léger dans les alliages Fe-Si génère des interactions dans la phase métallique qui peuvent changer l'activité de Si dans le métal. Nous serons bientôt en mesure de modéliser cet effet après avoir effectué nos prochaines mesures pour le C d'ici la fin de l'année.

Figure 3.2 : Evolution du coefficient de distribution De S en fonction de la fO2.
D'après Berthet et al, (2008)

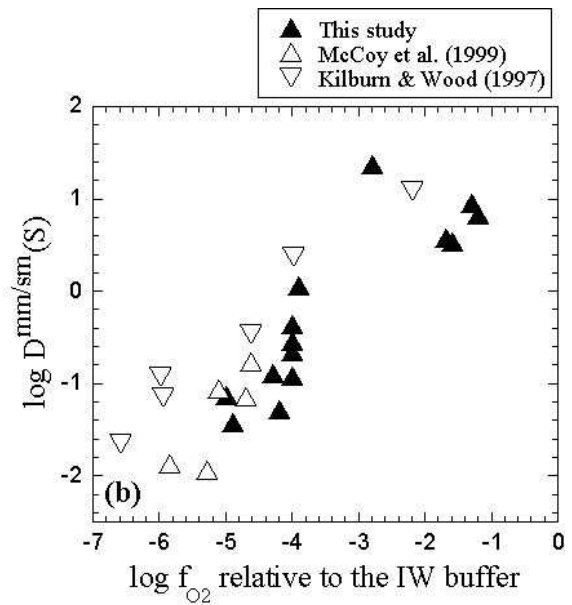
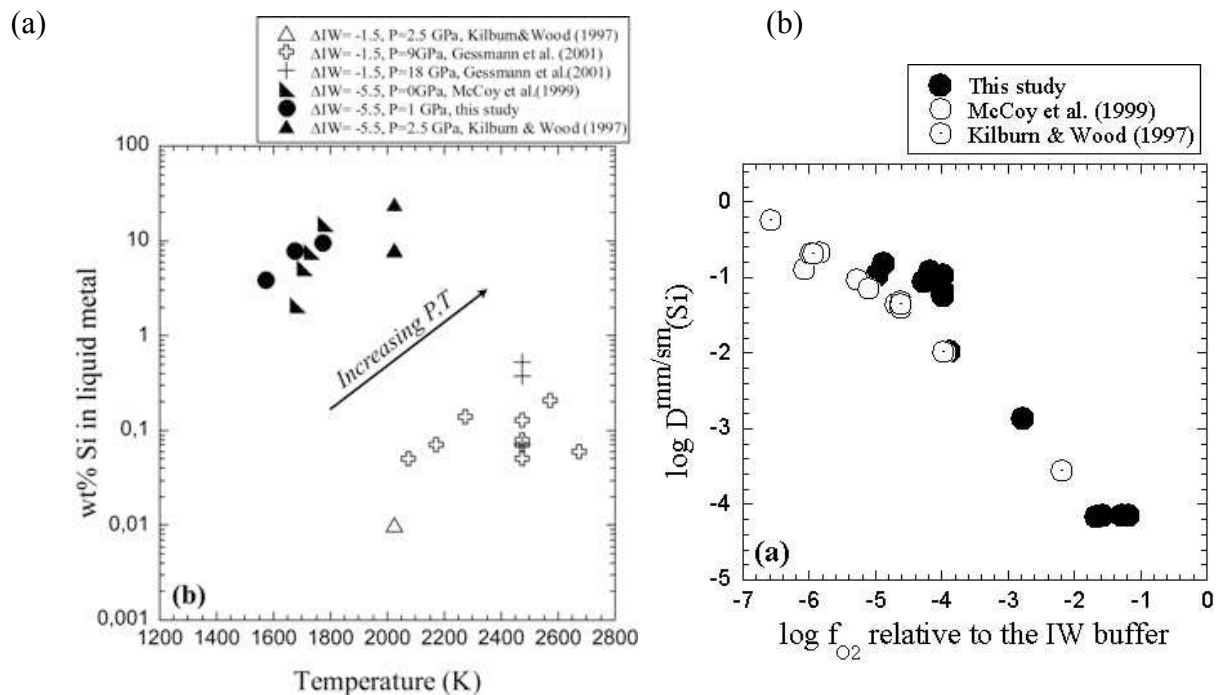


Figure 3.3 : (a) Evolution de la concentration de Si dans le métal pour différentes fO2 et pressions en fonction de la température ; (b) Evolution du coefficient de distribution D^{Si} entre métal et silicate en fonction de la fO2.



(3) Les coefficients de partages des éléments Cr et Mn ont aussi pu être déterminés. Avec une diminution de la fO_2 , Cr et Mn deviennent légèrement sidérophiles. Nos données sont en accord avec celles déjà existantes de la littérature, montrant que la composition du silicate n'est pas un paramètre majeur qui contrôle ce coefficient, contrairement à la fO_2 . Avec ce travail, nous apportons les premières données de partage entre FeS et silicate liquide pour Cr et Mn. Ces éléments augmentent leurs caractères chalcophiles à basse température et pour des fO_2 réduites. Cr devient même plus chalcophile que Mn aux basses fO_2 . La température représente aussi un paramètre important mais pour Cr uniquement (Fig. 3.4). Ces premières données sont importantes puisqu'elles fournissent des outils supplémentaires qui aideront à mieux comprendre le mécanisme de formation de certaines météorites riches en sulfure de fer. Ainsi, les concentrations en Cr et Mn de ces météorites renseigneront sur les conditions de température et/ou de fO_2 qui auront pu régner au moment de leur formation. De plus, le caractère chalcophile de Cr et Mn n'évolue pas de la même façon : la nature chalcophile de Cr augmente plus vite que celle de Mn. De ce fait, lorsqu'un petit corps planétaire s'accrète à partir des matériaux contenant des assemblages de silicates, de métal et de sulfures de type FeS, Cr aura tendance à aller plus facilement dans le FeS au détriment des autres phases (c'est-à-dire métal et silicate liquide) dès que les conditions seront réduites, ce processus étant d'autant plus efficace si la température reste inférieure à 1700°C.

Un second article reste à rédiger sur les résultats de plus haute pression obtenus en presse multi-enclumes. Le premier diagramme de phase d'une chondrite à enstatite a été obtenu (Fig. 3.5). Il met en évidence une forte croissance de la température de fusion d'Indarch au delà de 15 GPa, suggérant une différence d'environ 200°C à celle d'une chondrite carbonée (Allende, Agee et al, 1995 et Asahara et al, 2004). Avant 15 GPa, le liquidus d'Allende et d'Indarch sont quasiment confondus. Les relations de phase seront développées, les coefficients de partage des éléments majeurs (comme Si et S) et mineurs (comme Cr et Mn) entre métal et silicate puis entre silicate cristallin et liquide seront aussi déterminés.

Figure 3.4 : Evolution des coefficients de distribution entre FeS et silicate liquide : (a) de Cr en fonction de la f_{O_2} , (b) de Mn en fonction de la f_{O_2} , (c) de Cr et Mn en fonction de la température. D'après Berthet et al (2008).

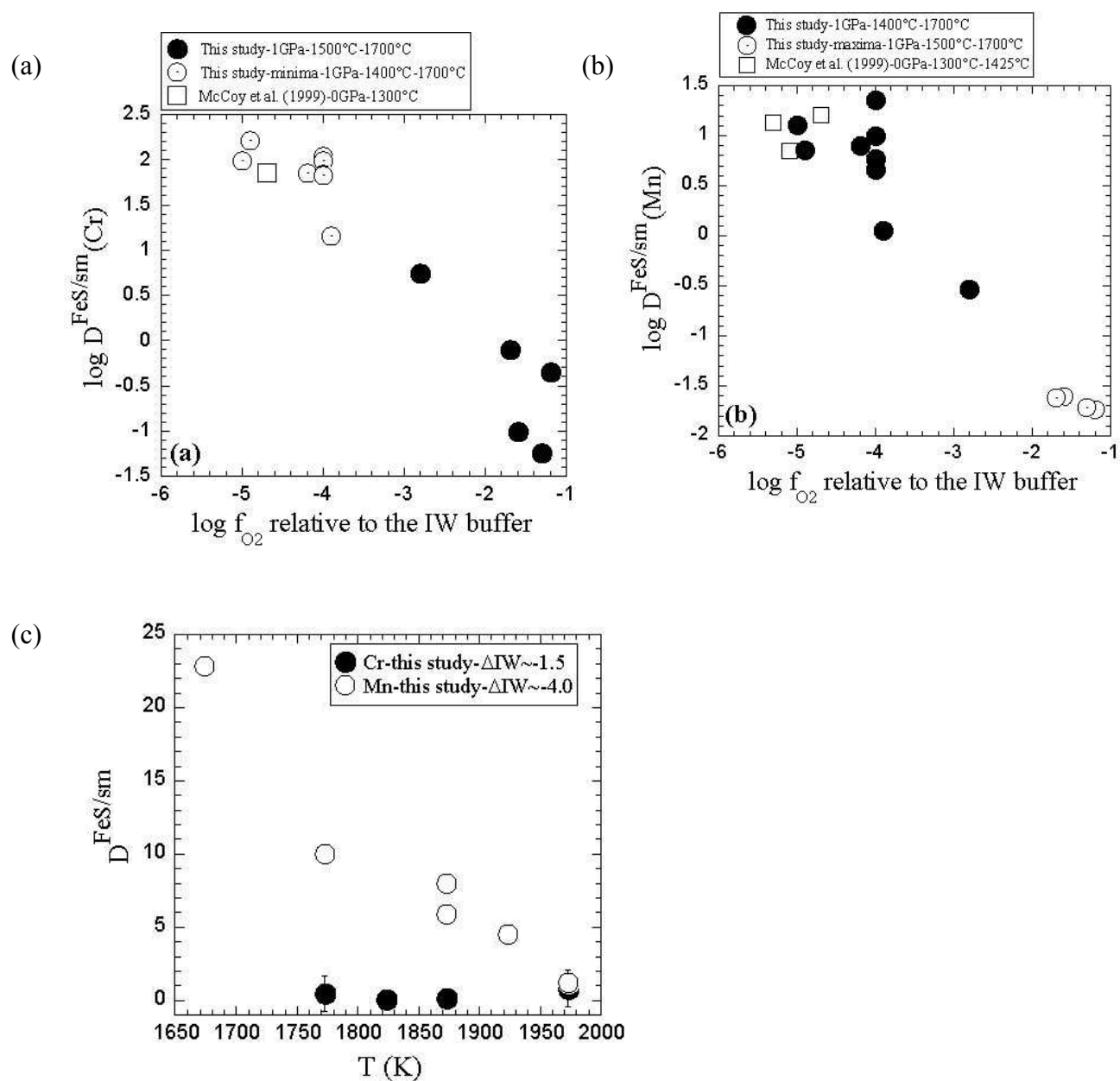
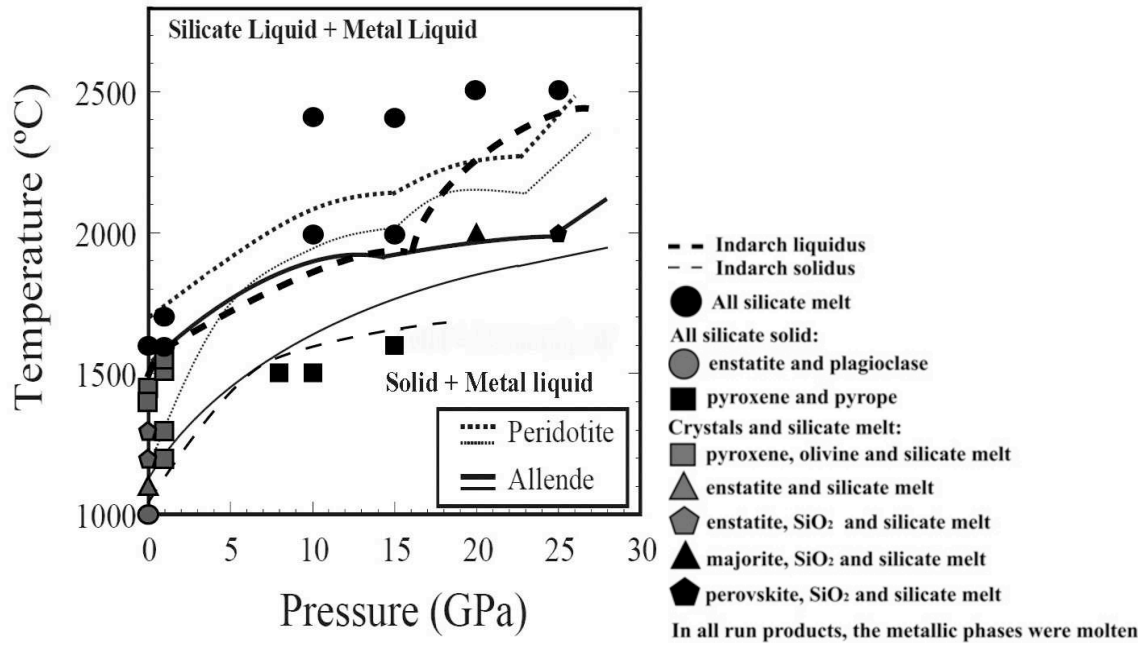


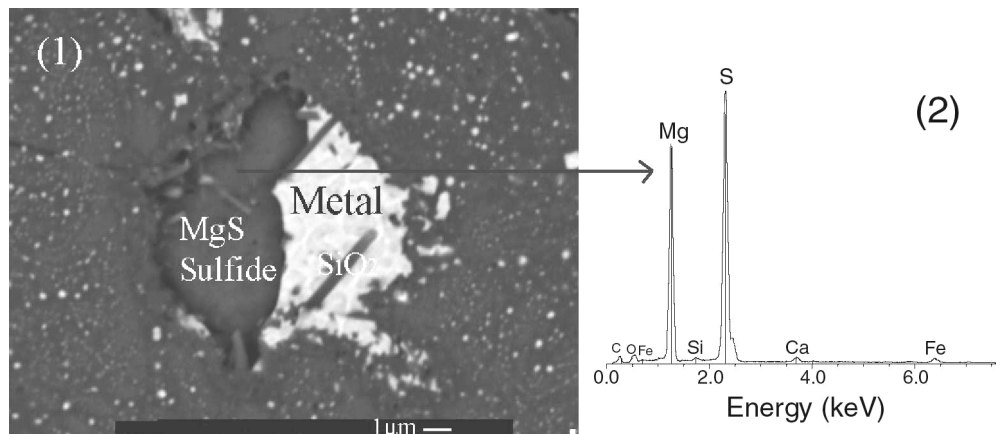
Figure 3.5 : Diagramme de phase P-T préliminaire obtenu pour Indarch. Les résultats sont comparés à ceux obtenu pour la météorite Allende et la péridotite KLB-1. Le liquidus et solidus d'Allende sont donnés par Agee et al. (1995) et Asahara et al. (2004). Le liquidus et solidus de KLB-1 sont donnés par Zhang et Herzberg (1994) et Tronnes et Frost D. (2002).



3.2 Le rôle du soufre dans un environnement planétaire primitif

Au cours d'expériences de multi-enclumes réalisées pendant la thèse de Julien Siebert, nous avons observé une phase de type MgS à 20 GPa et 2000°C dans des échantillons soumis à des conditions très réductrices (Fig. 3.6). Jusque-là, les monosulfures de type MgS n'avaient jamais été caractérisés à si haute pression. Ce résultat sur ce type de phase (Mg, Ca, Fe)S a particulièrement attiré mon attention. De tels monosulfures pourraient-ils exister sur certaines planètes telluriques, comme la Terre, dans les premières étapes de leur accréation ? Permettraient-ils de stocker du soufre dans le manteau primitif terrestre pour ensuite participer à la réinjection de S dans l'atmosphère ? Une partie de ces observations et réflexions ont déjà fait l'objet d'un article (Siebert et al, 2004).

Figure 3.6: Photo MEB en electrons retro diffusés d'un échantillon de multi-enclumes obtenu à 25 GPa et 2000°C montrant un sulfure riche en Mg (contenant aussi du Ca et du Fe) en contact avec du metal Fe-Si et des baguettes de SiO₂. D'après Siebert et al (2004).



L'oldhamite CaS et la niningérite MgS, caractéristiques des météorites à enstatite très réduites, sont des hôtes importants pour les éléments traces (Kurat et al, 2004). Leur origine n'est pas encore bien comprise. Pourtant, ces minéraux, même s'ils ne représentent que des phases mineures de ce groupe de météorites, constituent des traceurs potentiellement importants de leurs conditions de formation (e.g. Ehlers et El Goresy, 1988). L'étude récente de Pasek et al (2005) modélisant le comportement du soufre dans la nébuleuse solaire, montre qu'après la disparition de la vapeur d'eau par condensation, MgS et CaS deviendraient des réservoirs importants de S. Ainsi, certains minéraux (comme (Mg, Ca, Fe, Mn)S) observés

dans les EC pourraient provenir des hétérogénéités de la nébuleuse solaire associées au front de condensation de la glace (Pasek et al, 2005). Si tel est le cas, l’empreinte physico-chimique enregistrée par ces sulfures au moment de leur formation sera nécessairement différente de celle dérivant d’un mécanisme réactionnel de déstabilisation de la troilite et de l’enstatite dans un milieu réducteur suivant la réaction : $2 \text{FeS} + 2 \text{MgSiO}_{3\text{in silicate}} + \text{Si}_{\text{in metal}} \leftrightarrow 2 \text{MgS} + 3 \text{SiO}_2 + 2 \text{Fe}$ (1) (Siebert et al, 2004). McCoy et al (1999) et Fogel (2005) ont proposé un autre processus de formation pour ces monosulfures : leur cristallisation se ferait à partir d’un liquide silicaté se refroidissant doucement sous des conditions réductrices. L’étude récente de Keil (2007) suggère que la keilite ($\text{Mg} < 0.5, \text{Fe} > 0.5$)S, connue dans les chondrites à enstatite, se forme par réaction avec la troilite à haute température (entre 500 et 1500°C) sous l’effet d’un choc à partir de ningérite MgS ou d’alabandite MnS.

Pour résumer, les phases du type MgS-CaS-FeS-MnS pourraient se former sous certaines conditions planétaires primitives, leur conférant de ce fait une importance inattendue vis-à-vis du cycle du soufre. En effet, ces phases resteraient toujours de faible densité en comparaison du métal. Ce type de sulfure ne se ségrégerait alors pas dans le noyau, donnant ainsi un mécanisme de rétention du soufre pour les manteaux planétaires. Ces monosulfures (Mg,Ca,Mn,Fe)S représentent des phases potentiellement fondamentales dans les processus de différenciation planétaires. Le but de cette étude est de tester expérimentalement leurs différents modes de formation afin de connaître leur signature chimique et minéralogique en fonction de la température, de la pression et des conditions redox. Une partie de ces résultats a été présentée à la 39^{ième} Lunar and Planetary Science Conference en 2007 à Houston. Quant aux résultats complets, ils feront prochainement l’objet d’une soumission à la revue *Meteoritics* (avec pour co-auteurs Fabrice Brunet, Kevin Righter, Martine Tarrida, Sophie Berthet et Brigitte Zanda). Les grandes lignes de cette étude sont présentées dans les trois paragraphes ci-dessous.

3.2.1. Conditions expérimentales et analytiques

Des expériences de piston-cylindre ont été réalisées au Johnson Space Center de la NASA et à l’ENS Paris à 1 GPa entre 1000 et 1700°C sous différentes conditions de $f\text{O}_2$. Les matériaux de départ utilisés sont un verre ayant une composition de type CI simplifiée mélangé à différentes proportions de FeS-Si. Les échantillons synthétisés (tableau 3.1) par cette technique ont ensuite été observés, caractérisés et analysés par différentes méthodes complémentaires : microscopie analytique électronique à balayage, microsonde électronique

et spectroscopie Raman. Pour tester la formation des phases MgS-CaS-FeS par cristallisation spontanée à partir d'un silicate liquide se refroidissant lentement sous conditions réductrices (e.g. Fogel, 2005) mais aussi le mode de formation proposé par Keil (2007) suite à un choc par réaction à haute température entre FeS et MgS, nous avons réalisé plusieurs échantillons ayant des vitesses de trempe lentes et contrôlées. Le refroidissement varie d'environ 3°C par minute à 9°C par heure (c.f. tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Conditions expérimentales et phases observées.

Echantillon	P (GPa)	T (°C)	durée	Proportion de Si métal dans le mélange de départ (wt%)	Phases observées	ΔIW
#96	1.5	1665	25 mn	0	Met-SL	-2.3
#151	1	1450	1h40mn	10	Met-SL-px-sulf	-6.8
#154	1	1300	2 h	10	Met-px-sulf	-6.6
#150	1	2000	3mn	10	Met-SL	-7.0
#160	1.1	1500	1h50mn	5	Met-SL-px	-4.5
#161	1.1	1700	45mn	5	SL-Met	-4.3
#162	1.1	1350	6h10mn	5	SL-SiO ₂ -px-sulf-Met	-3.4
#H241	1	1500(1)	68 mn(1)	5	Met-SL-sulf	-5.1
#H170	1	1400(3)	150 mn(3)	5	Met-SL-ulf-px	-4.3
#H242	1	1300(2)	124 mn(2)	5	Met-SL-sulf-px	-4.6
#K1	1	1000(4)	5h(4)	5	SiO ₂ -px-sulf-Met	-4.0
#ENS 3-1	1	1200	7 jours	5	SiO ₂ -px-sulf-Met	-5.5
#ENS 3-2	1	1200	7 jours	10	SiO ₂ -px-sulf-Met	-6.2
#ENS 5-1	1	1200 (5)	7 jours (5)	5	SiO ₂ -px-sulf-Met	-3.9
#ENS 5-2	1	1200 (5)	7 jours (5)	10	SiO ₂ -px-sulf-Met	-5.1
#ENS 1	1	1000	6 jours	5	SiO ₂ -px-sulf-Met	-2.2
#ENS 2-1	1	1200	3 jours	5	SiO ₂ -px-sulf-Met	-3.5
#ENS 2-2	1	1200	3 jours	10	SiO ₂ -px-sulf-Met	-6.1

Met : métal; SL : silicate liquid, Px : pyroxène, sulf : (Mg,Ca,Fe)S, maj : majorite, ΔIW : Log(fO_2) par rapport au tampon IW, (1) 1h à 1700°C puis 68 mn de trempe jusqu'à 1500°C, (2) 1h à 1700°C puis 150 mn de trempe jusqu'à 1400°C, (3) 1h à 1700°C puis 124 mn de trempe jusqu'à 1300°C, (4) 1700°C pendant 1h, puis une trempe lente en 4h jusqu'à 1000°C, (5) 1200°C pendant 96 h puis descente jusqu'à 610°C en 66h.

3.2.2. Les premiers résultats

Les figures 3.7 et 3.8 montrent les différentes phases obtenues ainsi que leurs tailles caractéristiques. Les gammes de fO_2 atteintes en présence de (Ca, Mg, Fe)S se situent entre 2.2 unités log sous le tampon fer-wustite (IW) et 7 unités log.

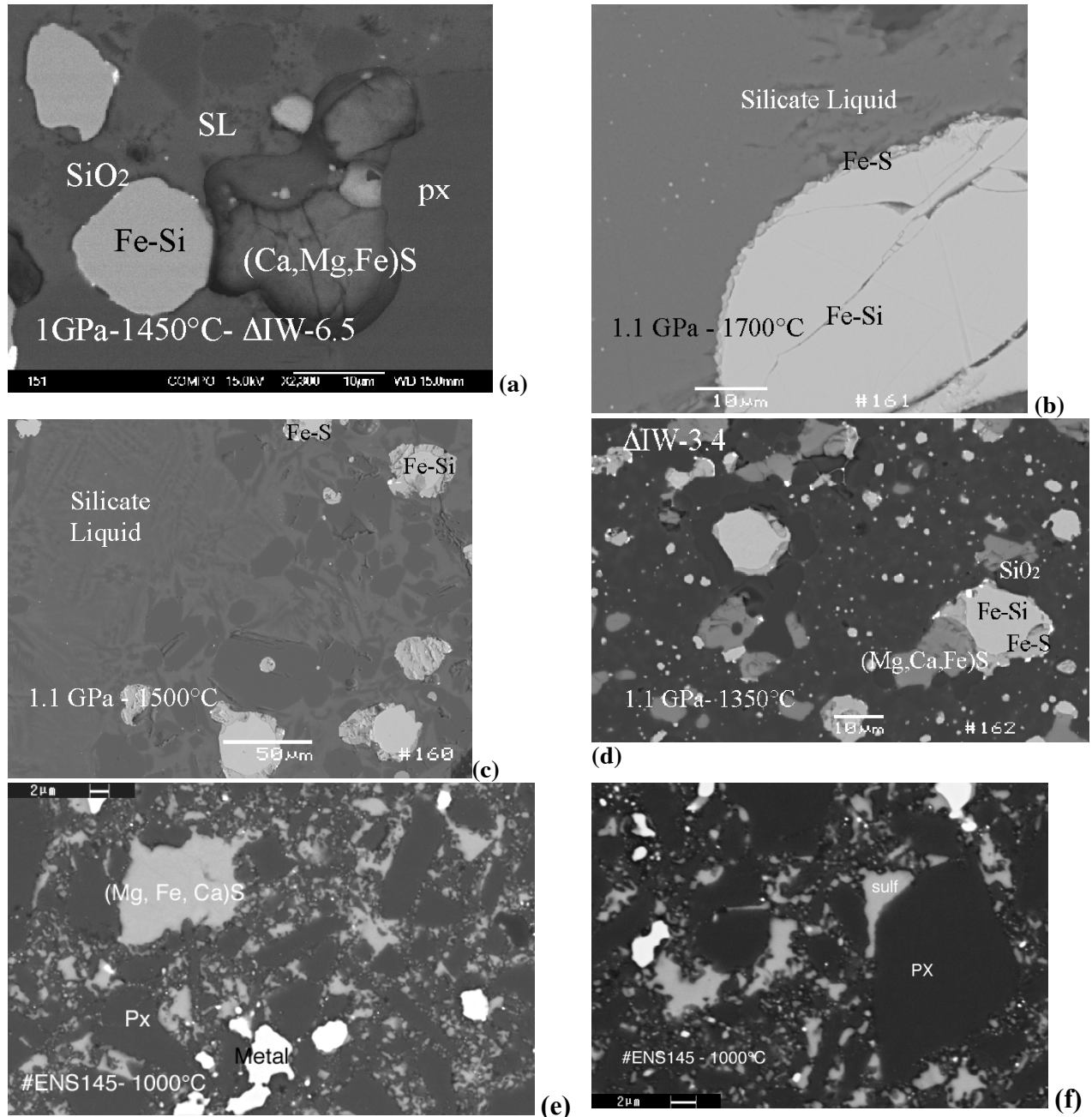


Figure 3.7: images MEB en électrons rétro diffusés de 5 échantillons de piston-cylindre obtenu vers 1GPa
 (a) 1450 °C,
 (b) 1700 °C ,
 (c) 1500°C,
 (d) 1350°C,
 (e) et (f) 1000°C. px = pyroxène, SL=silicate liquid, sulf= sulfide (Mg, Ca,Fe)S.

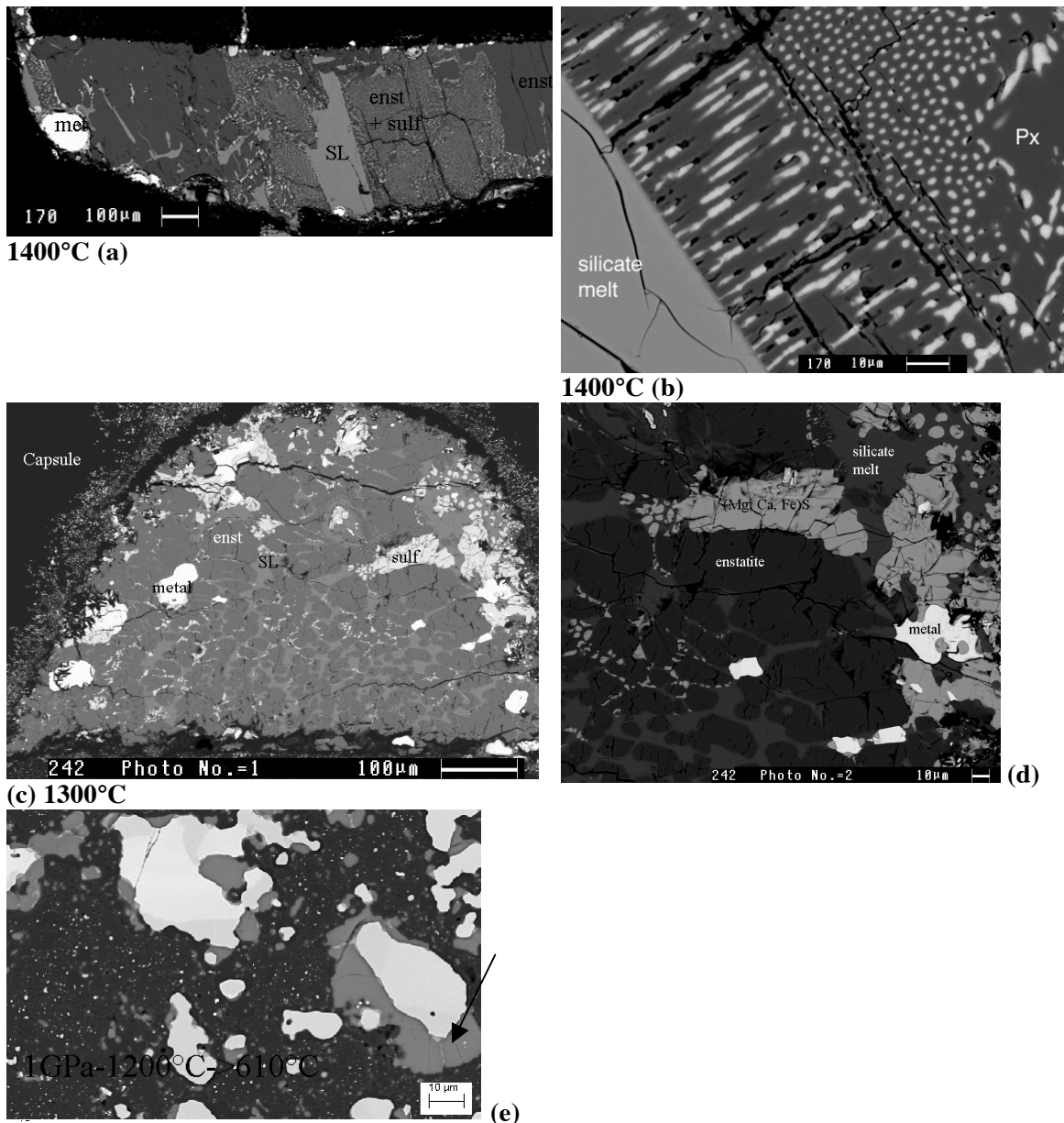


Figure 3.8: images MEB en électrons rétro diffusés de 3 échantillons de piston-cylindre obtenu à 1GPa :
 (a) vue globale de l'échantillon #170 resté 1h à 1700°C, refroidit en 150 mn jusqu'à 1400°C,
 (b) zoom sur les textures spectaculaires de #170: formation des phases de type (Mg, Fe, Ca)S dans la matrice de pyroxène au cours du refroidissement: le pyroxène (px) est criblé de (Mg, Fe, Ca)S sous forme de petits cylindres de 2 à 5 μm de diamètre et plusieurs dizaines de microns de hauteurs
 (c) vue globale de l'échantillon #241 resté 1h à 1700°C, refroidit en 68 mn jusqu'à 1500°C,
 (d) zoom sur des grains de (Mg, Fe, Ca)S au contact du silicate ou de la phase métallique,
 (e) échantillon ENS 5-2 : chauffé à 1200°C pendant 3jours puis refroidi jusqu'à 610°C en 66h. Zoom au centre de l'échantillon où l'on peut observer: un mélange de SiO_2 et de pyroxène (phases les plus sombres), des grains de (Mg, Ca)S contenant très peu de fer en gris clair, et un alliage Fe-Si : les phases les plus brillantes de la photo. On distingue aussi des exsolutions de FeS en gris clair (flèche)

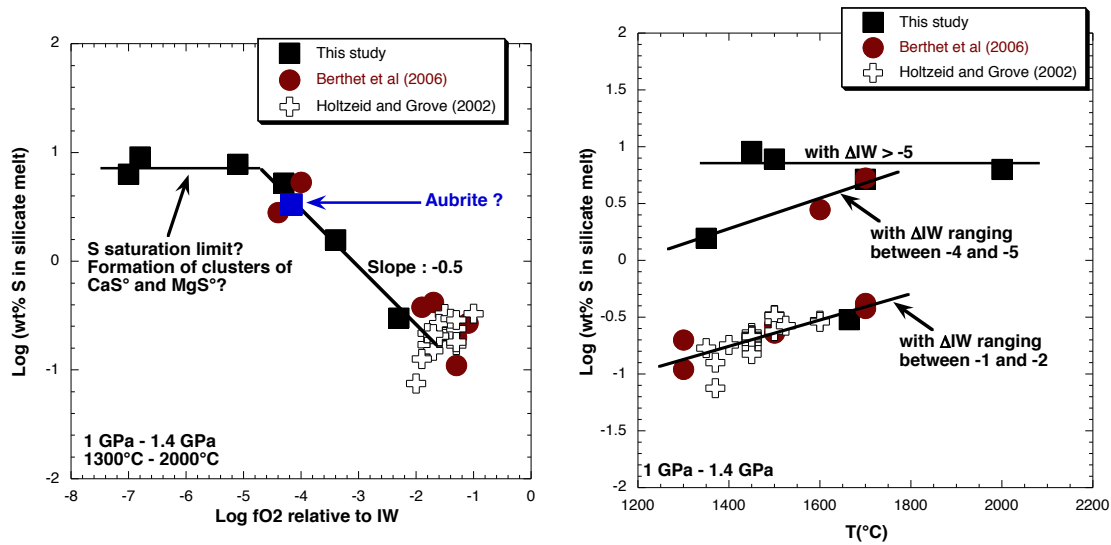
Des grains de (Ca, Mg, Fe)S sont observés en association avec des grains de SiO_2 , des alliages Fe-Si et parfois du FeS dès que la $f\text{O}_2$ n'est pas trop réduite (Fig. 3.6). Les phases silicatées sont des pyroxènes et des verres en fonction de la température subie par

l'expérience (Fig. 3.7 et 3.8). La première évidence de silicate fondu est observée à partir de 1350°C. Le produit de départ est totalement fondu à 1700°C (Fig. 3.6). Les monosulfures (Mg,Ca,Fe)S sont généralement en contact direct avec les phases métalliques.

Les expériences ayant des vitesses de refroidissement contrôlées ont généralement des textures très spectaculaires (Fig. 3.8). Dans le cas de l'échantillon #170, nous observons même les phases silicatées soit sous forme de verre (vestiges du silicate fondu avant la trempe à 1400°C) soit du pyroxène criblé de petits cristaux cylindriques de (Mg, Ca, Fe)S. La composition globale en soufre est la même dans le verre ou dans les zones « pyroxène + cristaux de (Mg, Ca, Fe)S » montrant que la formation de ces cristaux cylindriques est due au dépassement de la limite de solubilité du soufre dans ces pyroxènes au moment de leur cristallisation.

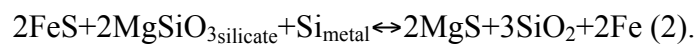
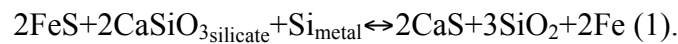
Nous avons représenté dans la Fig. 3.9 les variations de la concentration de soufre dans les silicates fondus en fonction de la fO_2 puis en fonction de la température pour des fO_2 similaires. Nous constatons que la teneur en S dans ces silicates dépend fortement des conditions redox des échantillons mais aussi de leurs températures. La teneur moyenne mesurée en S dans des verres d'aubrites (Fogel, 2005) est reportée dans ce diagramme (Fig. 3.9). Une valeur autour de $\Delta IW-4.5$ est obtenue pour ce verre aubritique, ce qui reste cohérent avec ce qui est déjà connu de ces météorites. Les variations des teneurs en S dans les silicates fondus ont aussi été représentées en fonction de la température (Fig.3.9) en regroupant les mêmes fO_2 afin de suivre réellement les modifications dues à la température uniquement. Nous constatons ainsi que la température a une réelle influence et augmente de façon linéaire en fonction du $\log(\text{teneur en S dans le silicate})$.

Figure 3.9 : Variations de la concentration de soufre dans les silicates fondus en fonction de la fO_2 puis en fonction de la température pour des fO_2 similaires.



3.2.3 Discussion et conclusions préliminaires.

Grâce au silicium métallique ajouté dans nos produits de départ, il a été possible d'atteindre des conditions rédox très réduites pour la plupart de ces expériences, avec un minimum de 7 unités log sous IW (noté par la suite ΔIW -7). Ceci signifie que ces échantillons ont subi des fO_2 comparables à celles qui ont régné au moment de la formation des météorites à enstatite. Du fait de ces fO_2 si basses, il a été possible de former des sulfures du type niningerite MgS et oldhamite CaS grâce aux réactions suivantes:



La quantité importante de soufre dissout dans les silicates fondus (Fig. 3.8), jusqu'à 10wt% à ΔIW -7, pourrait être reliée à de probables complexes de type CaS et MgS se produisant dans le liquide sous conditions réductrices (Mc Coy et al, 1999 et Fogel, 2005). Les expériences faites avec des vitesses de trempe lente ont montré une cristallisation importante de ces sulfures, validant les hypothèses énoncées par Mc Coy et al (1999) et Fogel (2005). D'après la Fig. 3.9, nous constatons que la valence de S avant ΔIW -5 est de 2. A ma connaissance, c'est la première fois que l'évolution de la concentration en soufre dans des silicates fondus est obtenus à 1 GPa pour des conditions aussi réductrices, permettant de déterminer la fO_2 à partir de laquelle le soufre dépasse sa limite de saturation. Grâce à ces expériences de piston cylindre effectuées à 1GPa et pour des températures et conditions redox variables, nous allons être en mesure de proposer un modèle d'évolution de S en fonction de

la température et de la fO_2 .

Finalement, plusieurs mécanismes de formation des phases du type CaS-MgS ont été clairement caractérisés: (i) une cristallisation par le biais de réactions (1) et (2) où aucune fusion de silicate n'est requise, (ii) une cristallisation de CaS-MgS-FeS à partir d'un silicate fondu se refroidissant doucement sous condition réductrice, (iii) une cristallisation possible liée à une réaction à haute température entre sulfures (Keil 2007). Keil (2007) a suggéré que la keilite (Mg, Fe)S se forme par réaction à haute température entre FeS et MgS ou MnS au cours d'un choc suivi d'une trempe rapide pour pouvoir conserver cette phase intacte. En effet, toujours d'après Keil (2007), si la Keilite subit un refroidissement lent, (Mg, Fe, Mn)S se déstabiliserait en exsolvant une partie du FeS, donnant un mélange de niningerite et de troilite par exemple. Il existe un moyen indirect de tester ces hypothèses : refroidissant doucement les monosulfures (Mg, Fe)S formés au cours de nos expériences, puis observer s'ils s'appauvrissent ou non en fer et exsolvent ou non du FeS. Les deux expériences réalisées dans ces conditions de refroidissement très lent (9°C par heure pour ENS5-1 et ENS 5-2) ont effectivement permis de valider cette dernière hypothèse, qui était pourtant loin de faire l'unanimité dans la communauté scientifique.

Pour finir, il me semble important de mentionner nos premiers résultats obtenus par spectroscopie Raman. Les sulfures de type MgS possèdent un signal Raman à haute pression et haute température (Siebert et al, 2004) alors que CaS et MgS en sont dépourvus aux conditions ambiantes. L'étude systématique par spectroscopie Raman débuté avec Martine Tarrida sur ces phases a permis de trouver un résultat inattendu : la niningerite de certaines météorites à enstatite possède une signature Raman très similaire à celle trouvée à 1GPa ou 20 GPa. Cette seule observation souligne bien l'importance d'un tel travail systématique et tout le bénéfice qu'il apportera à la communauté scientifique travaillant sur la genèse des météorites.

Conclusions et perspectives

Les conditions planétaires primitives se caractérisent par un apport important de matériaux chondritiques et d'objets déjà différenciés à la proto-planète. L'évolution minéralogique et géochimique de ces objets à la surface de la Terre, de Mars et de Mercure constitue un sujet planétologique pertinent et original que j'ai souhaité aborder par l'expérience.

Il n'existe toujours pas de consensus concernant les familles de météorites ayant constitué le matériel primitif de la Terre (e.g. Righter, 2007) ou de Mercure (e.g. Taylor et Scott, 2003). Certains modèles font intervenir une accréation en environnement réducteur pour la Terre (Wänke et Gold, 1981; Javoy, 1995; Drake, 2000), avec une dernière étape plus oxydée de masse variable (e.g. vernis tardif, O'Neill, 1995 ; Wänke et Dreibus, 1988). Dans le cas de Mercure, trop de données géophysiques concernant ses profondeurs manquent. Son manteau est-il appauvri en fer, comme le laisserait supposer les premières mesures spectroscopiques IR de sa surface (e.g., Emery et al., 1998; Solomon, 2003), à moins que les faibles teneurs en FeO en surface soient simplement le résultat d'une réduction du fer due aux nombreux impacts subis par Mercure ? Pouvoir répondre à ces interrogations nous permettrait bien évidemment d'affiner les modèles représentant son intérieur, et plus particulièrement son noyau, puisque cette planète, tout comme la Terre, possède un champ magnétique actif. Mars est la planète tellurique qui possède le plus petit noyau et vraisemblablement celle qui a la plus forte concentration en oxyde de fer dans son manteau (e.g., Longhi et al., 1992; Bertka and Fei, 1998). De plus, son champ magnétique s'est éteint très vite après sa formation, pourtant une partie de son noyau a toutes les chances d'être encore liquide (Fei et Bertka, 2005). Sans même aller plus loin dans l'énumération de leurs différences géophysiques et géochimiques, nous arrivons à ce simple constat : Mars, Mercure et la Terre possèdent des écarts chimiques conséquents de leur intérieur, reflétant des conditions physico-chimiques très distinctes sur leurs matériaux d'accréation.

Un des buts de ce manuscrit est de montrer qu'il est possible d'apporter une contribution dans ce domaine avec des expériences bien choisies. En effet, j'ai essayé de recréer des conditions pertinentes d'oxydo-réduction, de pression et de température afin de simuler différents contextes planétaires primitifs. Ces expériences, couplées à une meilleure

connaissance des météorites, aideront à proposer de nouveaux modèles de formation des petits corps parents ou de certaines planètes. Toutes les expériences que j'ai effectuées sur la possible présence de silicium et de soufre dans les noyaux planétaires, couplées à une meilleure connaissance de certaines familles de météorites m'ont permis de proposer un nouveau modèle de noyau pour Mercure. En associant étroitement les caractéristiques chimiques et minéralogiques de certaines météorites à des observations expérimentales bien contraintes, il me sera possible d'apporter un éclairage nouveau, mais aussi complémentaire aux études déjà menées dans ce domaine, sur la genèse des météorites à enstatite et de certaines chondrites carbonées.

Je finirai ce mémoire en exposant les principaux projets que je souhaite développer dans l'avenir, certains d'entre eux ayant d'ailleurs déjà débutés. Ces perspectives sont centrées sur quatre axes de recherche fondamentale touchant à la planétologie interne expérimentale : (1) le métamorphisme de matériaux chondritiques soumis à des conditions (bio)physiques et chimiques extrêmes, (2) La géochimie des platinoïdes au cours de l'accrétion terrestre et martienne, (3) Les éléments légers dans les noyaux planétaires : le cas du carbone et de l'hydrogène, (4) Mercure.

(1) Le métamorphisme de matériaux chondritiques soumis à des conditions (bio)physiques extrêmes

Le premier volet de ce projet concerne l'évolution de matériaux, représentatifs de la Terre primitive, en présence de microorganismes sous différentes conditions (pression, température, fugacité d'oxygène ...). Ce travail nous permettra de comprendre quels changements physico-chimiques peuvent se produire au cours de processus primitifs, mais aussi actuels, suite à une (bio-)altération de matériaux chondritiques. En effet, sans vouloir rentrer dans le débat concernant les origines de la vie, nous pouvons nous demander si ces origines peuvent être reliées à un déséquilibre redox, ou à un apport de matière extra-terrestre. Ce projet se fera en collaboration étroite avec Eric Van Hullebusch et François Guyot dans le cadre de la thèse de Caroline Avril.

Caroline Avril a effectué son stage de M2 sur cette thématique et a reçu un financement pour une thèse qu'elle va débiter dès le mois d'octobre. Sa thèse sera dans un premier temps très focalisée sur les mécanismes d'altération et de bio-altération (i) des sulfures de type FeS (troilite, phase très commune dans les météorites, mais rare sur la Terre), et FeS₂ (pyrite, phase très commune sur la Terre, mais beaucoup plus rare dans les météorites) et des monosulfures de type CaS-MgS-FeS par la souche *Acidithiobacillus ferrooxidans*, (ii) de certains minéraux présents dans les chondrites comme l'olivine, l'enstatite, certains verres silicatés toujours par *Acidithiobacillus ferrooxidans*. En parallèle, des analogues de météorites (chondrites carbonées type CI et EH) synthétisés en piston cylindre seront bioaltérés et altérés. Une fois que les mécanismes de base seront bien identifiés et compris, nous passerons au système naturel avec des chondrites. Les buts scientifiques forts de cette étude sont doubles : (i) tester l'idée qu'une météorite peut servir de substrat biologique, (ii) comprendre l'évolution minéralogique et chimique d'une chondrite mise en contact avec des microorganismes que ce soit dans des conditions actuelles (en présence d'oxygène) ou primitive (sans oxygène). Au cours de son stage de M2, Caroline Avril a pu valider une grande partie du protocole expérimental que nous souhaitons utiliser au cours de sa thèse. Elle a fait trois synthèses de piston cylindre avec l'aide de Fabrice Brunet, puis a réussi à récupérer ces (petits) échantillons pour les altérer et les bioaltérer. Ses premiers résultats restent spectaculaires comme nous pouvons le voir sur la Fig. 4.1, 4.2 et 4.3.

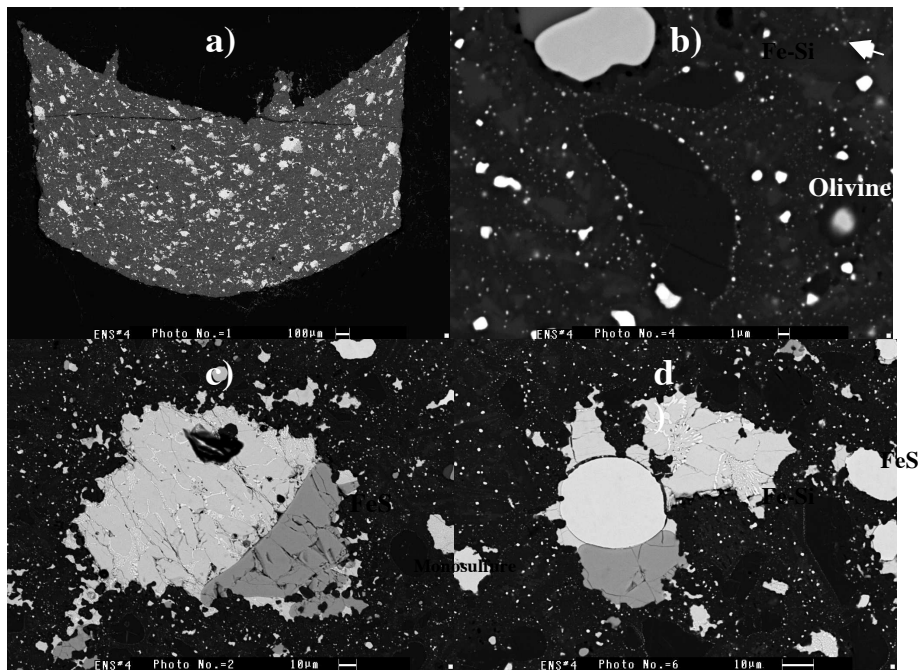


Figure 4.1: Photos MEB en électrons rétro diffusés d'un échantillon de piston cylindre (appelé #ENS4) jouant le rôle d'un analogue d'une chondrite à enstatite avant altération chimique et biologique. (a) vue globale de l'échantillon. (b) zoom sur un grain d'olivine, et quelques particules métalliques Fe-Si (c) zoom sur un grains de FeS en contact avec un monosulfure (Mg, Ca, Fe)S. (d) zoom sur un assemblage Fe-Si, FeS, (Mg, Ca, Fe)S en contact avec la matrice silicate.

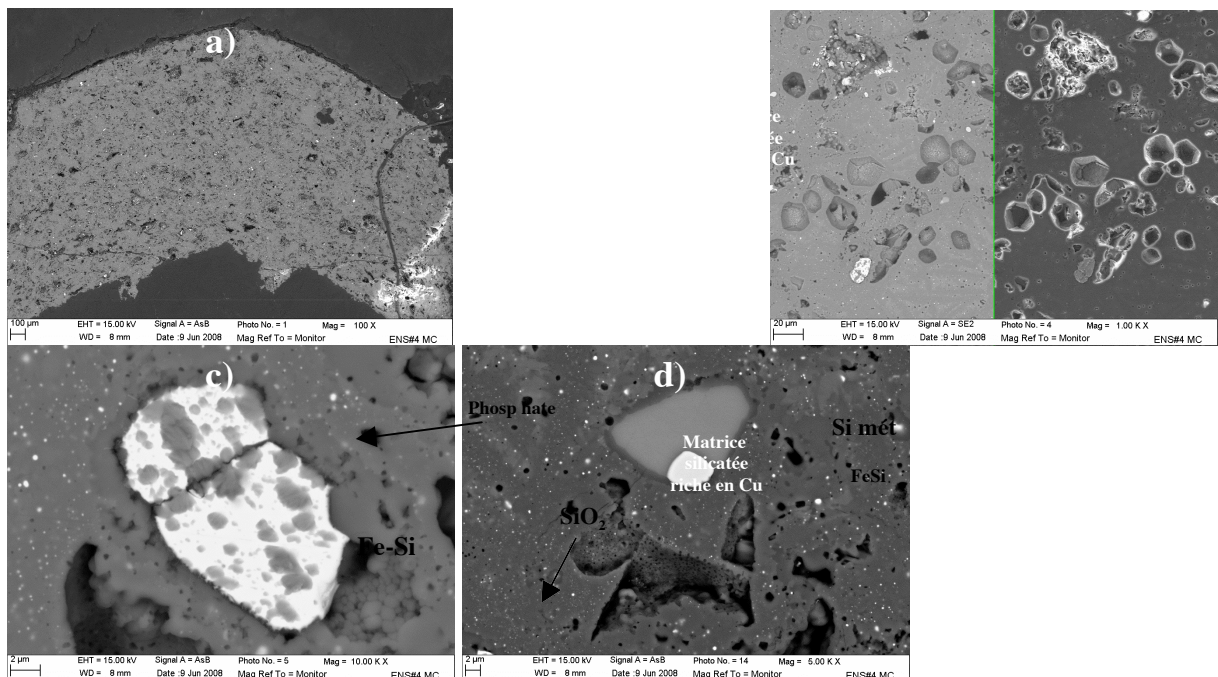


Figure 4.2 : Photos MEB en électrons rétro diffusés (a,b,c,d) et en électrons secondaires(b) d'ENS#4 après altération chimique. La surface de l'échantillon est modifiée (présence de trous et disparition des monosulfures (Mg, Ca, Fe)S). L'olivine est très altérée, en profondeur contrairement au métal qui ne présente qu'une altération de surface.

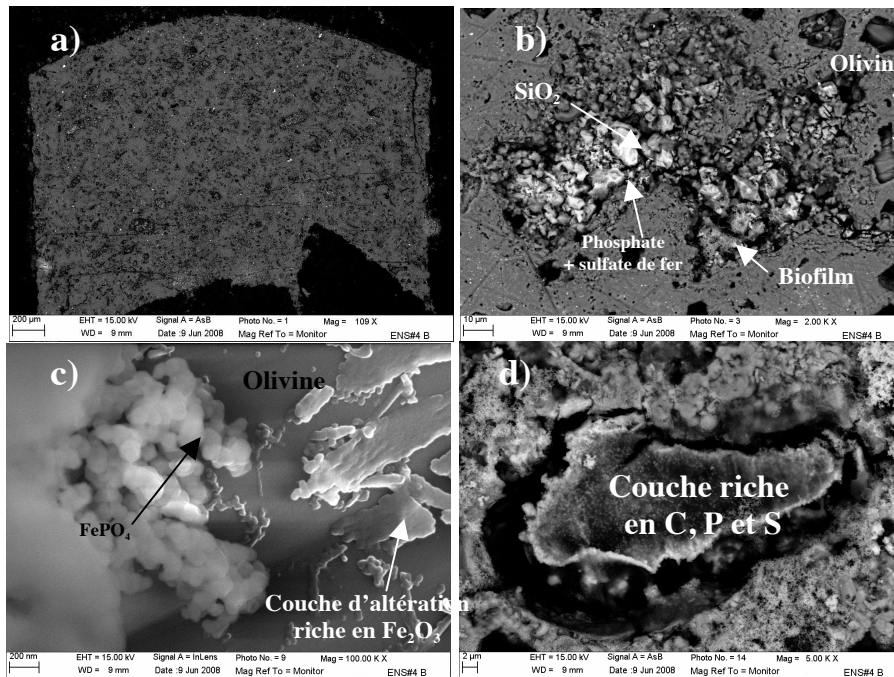


Figure 4.3: Photos MEB en électrons rétro diffusés (a,b,d) et en électrons secondaires (c) de la surface de #ENS4 après altération biologique. On observe à nouveau la dissolution des monosulfures de type (Ca, Fe, Mg, Mn)S laissant place à des cavités au cœur de la matrice silicatée. En présence de microorganismes, on constate la formation d'un biofilm riche en phosphore et en soufre avec l'apparition de globule de phosphates de fer au niveau des cavités (c).

Le second volet de ce projet reste beaucoup plus centré sur le rôle du soufre dans un environnement planétaire primitif. Je désire continuer à travailler sur la connexion entre CI, chondrite à ensatite (EC) et aubrites (Keil, 1989) mais aussi avec Zaklodzie et Itqiy deux météorites à enstatite anormales. Je compléterai ainsi l'étude commencée sur les mécanismes de formation des sulfures de type (Ca, Mg, Fe)S par un travail à plus haute pression. Par ailleurs, nous souhaitons déterminer les coefficients de partage entre les différents minéraux (notamment les monosulfures) et les phases métalliques en fonction de la fugacité d'oxygène, de la température, mais aussi de la pression. Pour un grand nombre d'éléments, ces partages restent encore à déterminer alors qu'ils pourraient aider à mieux définir les conditions de formation des EC et des aubrites mais aussi de Zaklodzie et Itqiy. De plus, la connaissance de la minéralogie et chimie fines de ces phases dans un corps planétaire de petite taille (de type planétésimal), mais aussi de taille plus importante (comme une proto-planète) aidera à comprendre l'accrétion des planètes telluriques de notre système solaire, particulièrement Mercure et la Terre.

Pour finir, nous souhaitons comprendre l'évolution de la valence du soufre dans ces assemblages minéralogiques complexes. Cette donnée reste fondamentale vis à vis des

différents mécanismes de formation possible des minéraux du type (Mg,Ca,Mn,Fe)S déjà proposés dans la littérature (e.g. McCoy, 1999 ; Fogel, 2005 ; Pasek et al, 2005 ; Keil, 2007): (i) une cristallisation au cours du refroidissement lent d'un silicate liquide, (ii) un mécanisme réactionnel par solution solide, (iii) des reliquats de minéraux formés dans la nébuleuse solaire, (iv) ou bien une cristallisation suite à un choc par réaction à haute température entre sulfures (Keil, 2007). Les charges expérimentales seront ensuite comparées aux différentes étapes de la différenciation telles que l'on peut les observer dans les météorites à enstatite (type pétrographique de 3 à 6, objets intermédiaires et différenciés).

(2) La géochimie des platinoïdes au cours de l'accrétion terrestre et martienne

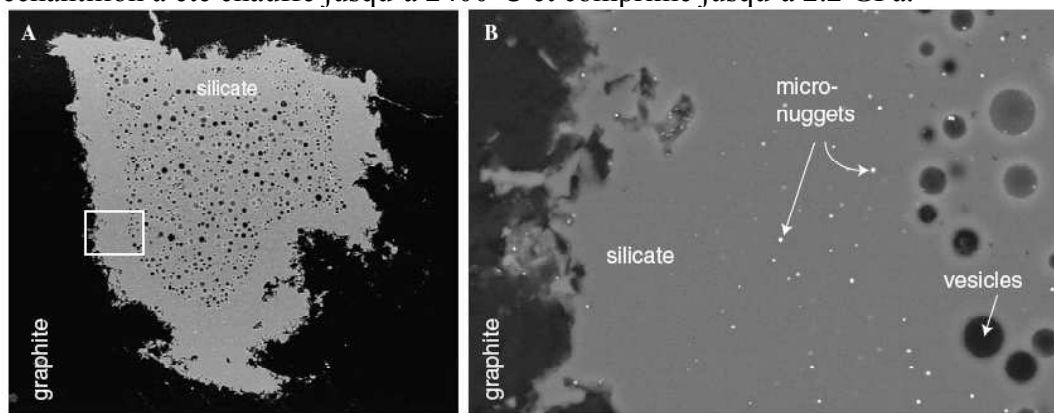
Les platinoïdes, éléments du groupe platine (Ru, Rh, Pd, Os, Ir and Pt), sont des traceurs fondamentaux de la différenciation terrestre et martienne, mais aussi des processus magmatiques. Ces éléments sont aussi très sidérophiles (highly siderophile elements, d'où l'abréviation HSE après dans le texte). A ce titre, ils représentent des indicateurs privilégiés des processus de formation de noyaux planétaires. Pourtant, leurs concentrations très basses (dans la gamme des ppb au ppt) dans le manteau terrestre pourraient laisser croire que ces éléments n'ont qu'une importance toute relative en géochimie planétaire: ce qui est loin d'être le cas. Par exemple, sur Terre, l'abondance relative des HSE dans certaines régions du manteau ont conduit au concept du vernis tardif comme source possible de volatils (comme l'eau) et des sidérophiles (e.g., Wänke and Dreibus, 1988). La communauté scientifique tente toujours de répondre aux questions suivantes :

- (1) Pourquoi les concentrations en HSE sont mesurables dans les roches du manteau supérieur terrestre? En effet, avec des valeurs de partage métal-silicate très supérieures à 10^4 , la ségrégation du noyau dans le manteau aurait dû piéger les HSE dans le métal du noyau et ne rien laisser dans le manteau.
- (2) Pourquoi les concentrations de HSE sont-elles en proportion chondritique dans le manteau supérieur ?
- (3) L'accrétion terrestre est-elle hétérogène ou homogène ?

L'étude récente de Cottrell et Walker (2006) a relancé l'idée qu'un équilibre à haute pression et haute température pourrait suffire pour expliquer les teneurs actuelles en HSE du manteau terrestre. En parallèle, Ertel et al (2006) publiaient dans la même revue (GCA) et quasiment en même temps une étude similaire à celle de Cottrell et Walker (2006) mais aboutissant à une conclusion radicalement différente : la Terre a dû subir un épisode de vernis tardif, riche en matériaux chondritiques. Pourquoi ces deux études arrivent-elles à des conclusions aussi éloignées ? Tout simplement parce qu'elles n'interprètent pas un phénomène se produisant dans leurs expériences de la même façon. Il s'agit de la présence de micro-particules très riches en HSE. Ces particules sont de fines hétérogénéités sphériques dans le silicate (Fig. 4.4). Pratiquement toutes les tentatives d'expériences pour les éradiquer

ont échoué dès que les conditions de l'expérience étaient très réduites. Aujourd'hui, la seule méthode qui semble marcher est de diluer les HSE d'intérêt avec un autre élément connu pour ne pas former de micro-particules. Par exemple, Borisov et Walker (2000) ont utilisé des alliages de $Ni_{94}Os_6$ pour déterminer la solubilité de l'Os dans des silicates liquides. Brenan et al (2003, 2005) ont utilisé un alliage riche en or pour tenter de supprimer les particules de HSE en condition réduite.

Figure 4.4 : D'après Cottrell et Walker (2006). Photos MEB en électrons rétro diffusés montrant les structures d'un des échantillons de l'étude de Cottrell et Walker (2006) où des micro-particules de Pt sont visibles (photo B) dans le silicate fondu puis trempé. Cet échantillon a été chauffé jusqu'à 2400°C et comprimé jusqu'à 2.2 GPa.



Pour Cottrell et Walker (2006), ces micro-particules riches en HSE se produisent au cours de la trempe. Ainsi, les analyses des silicates trempés doivent être moyennées avec l'influence de ces particules riches en Pt. Les teneurs en Pt obtenues dans les silicates de cette étude sont bien supérieures à celles obtenues dans les études antérieures. Par ailleurs, leurs échantillons de piston-cylindre ont été chauffés jusqu'à 2400°C : il s'agit de loin d'un record pour ce genre d'expériences. De plus, leur silicate de départ possède une composition pertinente pour la Terre primitive puisqu'elle contient du fer, ce qui est rarement le cas dans les études précédentes. Ensuite, les bords de leurs échantillons sont (à l'échelle d'observation du MEB) sans micro-particules de HSE, ce qui n'est pas le cas du centre de leurs échantillons. Ainsi la présence ou l'absence des microparticules serait contrôlée par la vitesse de la trempe. Pour Cottrell et Walker (2006), le platine se dissoudrait sous la forme Pt^{1+} ou même Pt^0 dans le silicate liquide à haute pression et à haute température mais se déstabiliserait au moment de la trempe pour former ces microstructures sphériques. Ils ont interprété cette observation comme étant liée à la vitesse de trempe de leurs échantillons : les bords se refroidissant plus vite, les particules n'ont pas le temps d'apparaître au cours de la trempe, ce qui n'est pas le

cas au centre refroidi plus doucement. Pour finir, une analyse moyenne des bords de leurs échantillons donnent la même concentration en Pt que le centre, riche en particules. Cet argument expérimental est décisif dans leur interprétation.

Pour Ertel et al (2006), ces micro-particules riches en Pt représentent une contamination de l'échantillons due au métal Pt introduit dans l'expérience. La communauté géochimique et minéralogique semble jusque là privilégier cette interprétation. Ertel et al (2006) ont ainsi mis au point une méthode permettant de soustraire la contribution du Pt dans la concentration des silicates analysés par LA-ICP-MS. Un argument fort venant renforcer la validité de cette hypothèse est le très bon accord existant entre les données obtenues sous conditions oxydantes donc sans micro-pépites de Pt, avec leurs dernières données obtenues sous des conditions plus réductrices mais en présence de particules. Ainsi, Ertel et al (2006) arrivent à modéliser le coefficient de partage du Pt sur une gamme étendue de fugacité d'oxygène, tout en étant en très bon accord avec les données précédentes de la littérature. D'après ce modèle, il est impossible d'expliquer les teneurs actuelles en Pt du manteau supérieur, d'où la nécessité d'introduire un épisode de vernis tardif. Cet épisode donne aussi la possibilité d'expliquer simplement les teneurs en proportion chondritique des HSE dans le manteau terrestre.

Aucune caractérisation minéralogique et/ou chimique fines n'a été effectuée dans les études traitant du problème des HSE, sauf dans celle de Cottrell et Walker (2006) qui publient uniquement des photos MEB de leurs échantillons, sans analyse. Or, il est clair qu'une meilleure compréhension de cette problématique passe aussi par une caractérisation très fine de ces objets : répartition, chimie, densité. C'est un des premiers objectifs de cette étude.

Malheureusement, nous n'avons pas d'échantillons du manteau martien. La connaissance de la composition globale en HSE du manteau martien reste une donnée plus difficile à acquérir que dans le cas de la Terre. Les seuls échantillons martiens, les météorites SNC, possèdent des abondances en HSE très complexes (Jones et al, 2003, 2007). Par conséquent, la connaissance des concentrations en HSE des régions où sont originaires les météorites SNC reste très délicate à obtenir. La teneur en Pt du manteau martien serait ~ 7 ppb (Jones et al, 2003), alors que celle du manteau terrestre serait de 6.6 ppb ± 12 (e.g. Palme et O'Neill, 2003). Finalement, les concentrations moyennes de Pt sont les mêmes, aux erreurs près, dans le manteau terrestre ou martien. A première vue, il semble difficile d'expliquer ce point commun pour La Terre et Mars par un processus identique de vernis tardif. Ce sont des

planètes de tailles différentes, situées à des distances héliocentriques différentes. Elles ne devraient pas être affectées de façon similaire par un flux uniforme d'impacteurs. Il est donc important de mieux comprendre le comportement de Pt dans différents contextes géochimiques. Si on se réfère aux données fournies par les SNC, le coefficient de partage de Pt entre cristal et silicate liquide $D_{\text{cristal/liquide}}^{\text{Pt}}$ devrait être proche de 1 (Jones, 2000). Si cette hypothèse est confirmée par l'expérience, alors, il devrait y avoir des quantités mesurables de Pt dans les cristaux. Si cette hypothèse est fautive, cela signifiera que Pt est extrêmement incompatible, comme cela a déjà été suggéré par les premiers résultats expérimentaux de Brenan et al (2003).

J'ai commencé à travailler sur cette thématique en collaboration étroite avec John Jones, Andy Campbell, Arnaud Agranier et Emeline Charon, qui a effectué la totalité de son stage de M2 sur cette étude. Ce projet est donc en cours ; il est centré sur la détermination des coefficients de partage de Pt, Ru, Pd et Au entre olivine (ou diopside) et silicate fondu à haute température et sous différentes conditions redox. Une meilleure connaissance de ces coefficients de partage nous fournira des données nécessaires pour évaluer le rôle joué par ces minéraux sur la distribution des HSE au cours d'épisodes de fusion puis de cristallisation mantellique. Nous avons ainsi réalisé des expériences (Tableau 4.1) avec un four vertical sous atmosphère contrôlée. Les produits de départ utilisés sont un mélange (1) de poudre métallique ($\text{Au}_{80\text{wt}\%}\text{Pt}_{10\text{wt}\%}\text{Pd}_{5\text{wt}\%}\text{Ru}_{5\text{wt}\%}$) afin d'éviter la formation de micro-particules de HSE, (2) d'un verre basaltique martien synthétique (nommé EG dans le tableau 4.1) ou d'un verre basaltique terrestre synthétique (nommé BT dans le tableau 4.1). Une olivine de San Carlos ou un diopside ont été utilisés comme creuset pour ces expériences.

Il est nécessaire que je décrive très brièvement nos premiers résultats pour expliquer et argumenter les directions que je souhaite prendre dans l'avenir pour accomplir ce projet. Les échantillons obtenus au cours de cette étude (Tableau 4.1) possèdent de larges cristaux d'olivine ou de diopside coexistants avec du verre silicaté et du métal. Généralement, au cours de l'expérience, deux alliages se forment à partir du mélange métallique initial. La phase métallique majoritaire est un alliage Au-Pt. La seconde phase métallique est un alliage Pt-Ru. Ces observations sont en bon accord avec les propriétés thermodynamiques du système Pt-Au-Pd-Ru (Hultgren et al, 1973). L'équilibre chimique de chaque échantillon a été vérifié soigneusement grâce à des analyses à la micro sonde électronique. La présence de microparticules riches en HSE a été détectée à la frontière entre le verre et le minéral, dans le verre mais aussi dans le minéral (olivine ou diopside) (Fig. 4.5). La taille de ces

microparticules n'est pas constante : inférieure au mm jusqu'à plusieurs mm. Par ailleurs, il est étonnant de les trouver dans les phases minérales. Cette observation n'avait jamais été faite jusqu'à présent. La composition de ces microparticules est variable au sein d'un même échantillon. Parfois ces microparticules sont très riches en Au et/ou Pt et en Pt-Ru. Toutes ces observations, texturales et chimiques, relatif aux particules de HSE donnent de précieux indices pour la compréhension de ce phénomène.

Tableau 4.1 : Conditions expérimentales et phases observées.

Échantillon	Température	Durée	Creuset	Silicate	Phases observées	fO ₂	Log (fO ₂)
EG3 ¹	1275°C	7 jours	Olivine	Verre EG	Met- verre-ol	Pur CO ₂	-4.02
EG4 ¹	1275°C	6 jours	Olivine	Verre EG	Met- verre-ol-px	QFM	-7.62
EG5 ¹	1275°C	6 jours	Olivine	Verre EG	Met- verre-ol-px	Pur CO ₂	-4.23
EG6 ¹	1355°C	14 jours	Olivine	Verre EG	Met- mw-ol	Air	-0.68
EG7 ¹	1355°C	16 jours	Olivine	Verre EG	Met- verre-ol	Air	-0.68
EG8 ¹	1380°C	4 jours	Olivine	Verre EG	Met- verre-ol-px	IW+0.7	-10.28
EGD9 ²	1350°C	13 jours	Diopside	Verre EG	Met - verre -diop	Air	-0,68
EGD10 ²	1350°C	4 jours	Diopside	Verre EG	Met - verre - diop	Pur CO ₂	-4,23
BTD1 ²	1180°C	7 jours	Diopside	Verre BT	Verre - diop - met	Pur CO ₂	-4.14
BTO1 ²	1180°C	7 jours	Olivine	Verre BT	Verre - ol - met	Pur CO ₂	-4.14
BTD2 ²	1350°C	2 jours 8h	Diopside	Verre BT	Verre - diop - met	Pur CO ₂	-4,23
BTO2 ²	1350°C	2 jours 8h	Olivine	Verre BT	Verre - ol - met	Pur CO ₂	-4,23
BTD3 ²	1350°C	7 jours 5h	Diopside	Verre BT	Verre - diop -met- ol	Air	-0,68
BTO3 ²	1350°C	7 jours 5h	Olivine	Verre BT	Verre - ol - met	Air	-0,68

Met : phase métallique; ol : olivine ; diop : diopside ; px : pyroxène. ; mw : magnésio-wustite

¹ Synthèse effectuée au Johnson Space Center de la NASA à Houston

² Synthèse effectuée au laboratoire par E. Charon au cours de son stage de M2 de février à juin 2008.

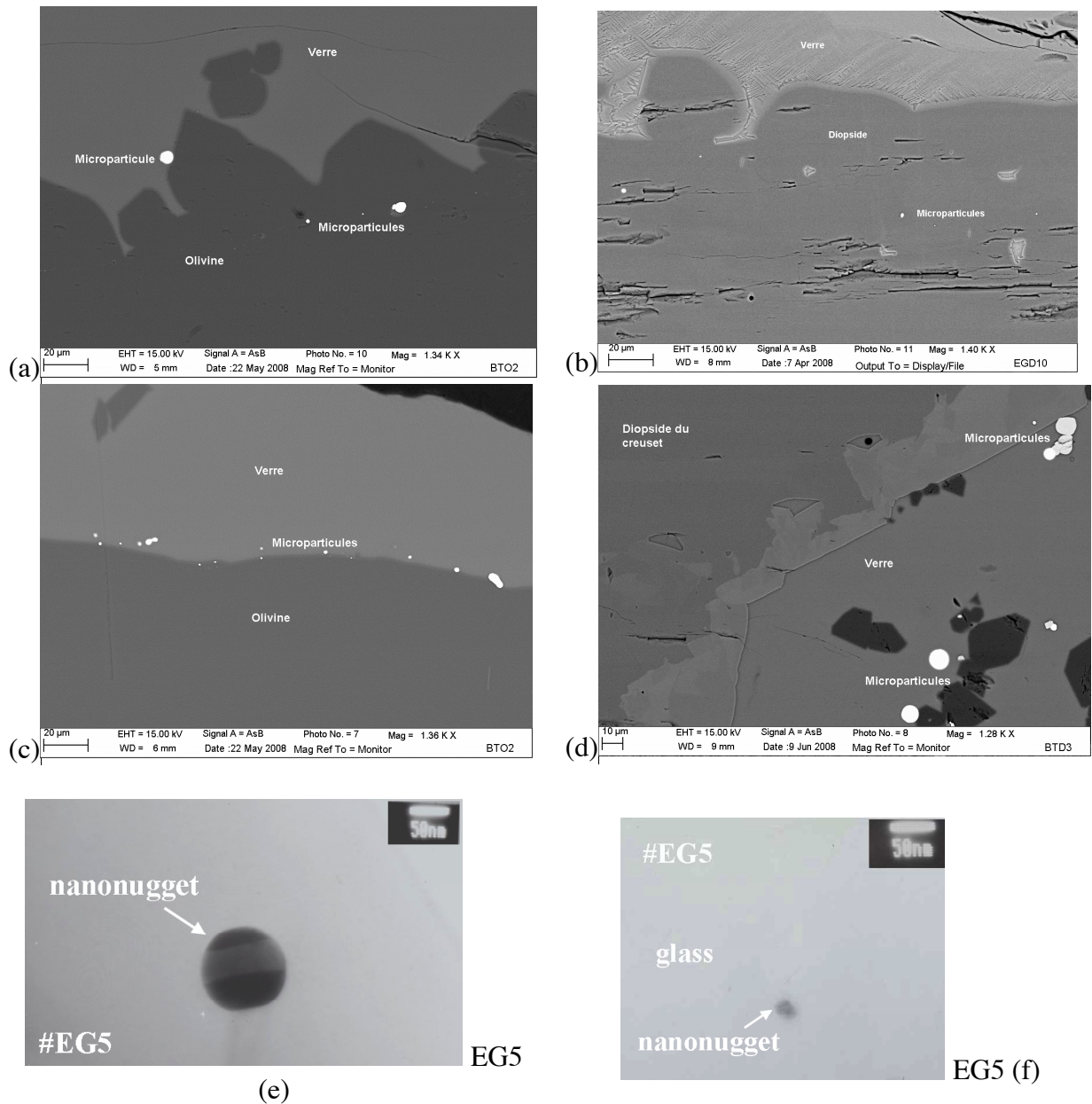


Figure 4.5 : Photos MEB en électron rétro diffusés de microparticules riche en PGE contenues : (a) dans l'olivine et le verre, (b) dans le diopside, (c) à la frontière entre olivine et verre, (d) à la frontière entre diopside et verre. (e) Photo de Microscopie Electronique en Transmission (MET) d'une nano-particule riche en Pt présente dans un grain d'olivine, (f) photo MET d'une nano-particule riche en Pt dans le verre.

Les concentrations des éléments présents en trace ont été déterminées en utilisant trois LA-ICP-MS différents (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass spectrometers) : le premier, un Fisons Instrument à l'Université de Clermont-Ferrand, le second un CETA LSX-200 à l'Université de Chicago, le troisième un Thermo Finnigan Element2 de l'Institut Universitaire Européen de la Mer de Brest. Les procédures particulières propres à chaque machine sont décrites dans Righter et al (2004) et Malavergne et al (2006). Aux vues des observations faites en microscopie électronique, il semble assez capital de comprendre comment le signal LA-ICP-MS est perturbé par la présence d'une particule de PGE de

quelques dizaines de nm de diamètre dans la zone analysée par ablation laser. Nous avons essayé de modéliser ce type de phénomène sur la base de quelques hypothèses simples : l'efficacité de l'ablation laser est constante au cours d'une analyse, la particule est du Pt pur, elle est analysée à 100%, le diamètre du laser est de 100 μ m avec une profondeur de pénétration de 15 μ m. Nous avons aussi supposé que la concentration en Pt du verre à analyser est de 1 ppm. Les résultats sont présentés dans la Fig. 4.6. Le point intéressant de ce graphe est de montrer qu'une particule aura un effet véritablement visible sur un spectre (un pic) dès que son diamètre atteint 1mm. En dessous d'un diamètre de 1mm, cette particule influence la concentration finale mais n'apparaît plus comme un pic sur le spectre.

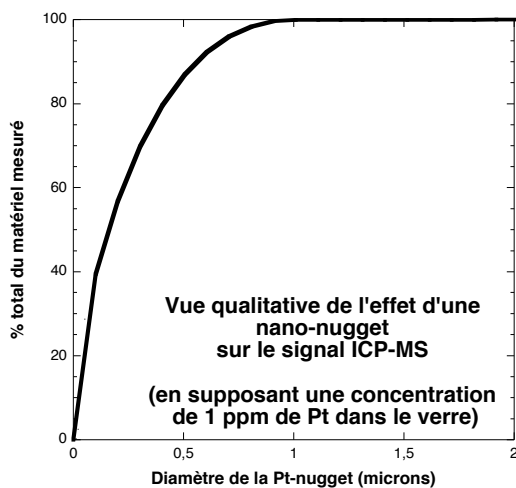


Figure 4.6: Graphe montrant l'importance du signal d'une nano-pépite de Pt, en fonction de son diamètre, sur un signal provenant d'un verre silicaté contenant 1 ppm de Pt, pour une vitesse d'ablation constante. On suppose que toute la nugget est prise en compte dans le signal.

Pour résumer brièvement nos premiers résultats, nous pouvons dire que la formation de pépites riches en HSE a compliqué l'interprétation de nos résultats. Ne sachant pas si ces particules sont produites au cours de la trempe de l'échantillon (Cottrell et Walker, 2006) ou représentent un artefact incontournable de la synthèse (e.g. Ertel et al, 2006), nous avons décidé de ne tenir compte que des analyses ICP-MS sans pépite, réduisant considérablement le nombre de données exploitables. Nos premières données de partage (Malavergne et al, 2006), sélectionnées sans effet de pépites, restent en assez bon accord avec celles des études antérieures (e.g. Richter et al., 2004 ; Fleet et al., 1996 ; Stone et al., 1990 ; Brenan et al., 2003 et 2005 ; Borisov et al., 1994, 1996 et 1997 ; Capobianco et al., 1990 et 1991).

Après un examen très attentif de nos données MET et d'ICP-MS, ma position face à ce phénomène de micro-particules riches en HSE reste totalement ouverte. Tout d'abord, si ces pépites n'étaient que de simples reproductions microscopiques ou nanométriques des alliages

caractérisés au MEB, leurs compositions ne pourraient pas être de temps en temps du Pt ou Au pur. Enfin, si ces micro-hétérogénéités sont produites au cours de la trempe du silicate liquide, pourquoi en observe-t-on dans l'olivine et le diopside? Ces questions restent sans réponse définitive. Mon impression est que ces micro-hétérogénéités riches en HSE doivent avoir plusieurs mécanismes de formation d'où la difficulté d'expliquer leurs présences de façon unique dans toutes les expériences faites jusqu'à ce jour dans la littérature. Le but de ce projet est donc multiple :

- (1) Essayer de mieux comprendre la formation des microparticules de PGE dans le silicate liquide afin de départager qui de Cottrell et Walker (2006) ou d'Ertel et al. (2006) a raison et ainsi apporter de nouvelles contraintes sur les processus de formation de la Terre. Pour apporter une réponse à cette question épineuse, il faut pouvoir réaliser des expériences de hautes températures in situ sous atmosphère contrôlée. De telles expériences pourraient s'effectuer facilement avec un fil chauffant en Pt placé sous atmosphère contrôlée au centre duquel nous déposerions le silicate à fondre. Cette méthode a déjà fait ses preuves pour d'autres expériences (Richet et al, 1993) d'absorption X. Elle a été testée avec succès au cours du stage d'Emeline Charon en collaboration avec Guillaume Fiquet. Je vais effectuer une demande de temps de faisceau à l'ESRF sur ID22 en mars 2009 afin de réaliser de telles expériences in situ. Grâce au faisceau de rayons X très intense, il serait alors possible de faire de l'imagerie X et des mesures de fluorescence sur des silicates fondus au contact de Pt sous deux atmosphères réductrices différentes.
- (2) Ajouter des nouvelles données en déterminant les coefficients de partage du Pt, Ru, Pd et Au entre minéral et silicate liquide puis entre métal et silicate liquide pour ensuite tester les modèles d'accrétion terrestre.
- (3) Comprendre les mécanismes physiques qui guident les valeurs de ces coefficients de partages, notamment savoir si des effets du champ cristallin interviennent comme l'a récemment proposé Jones et al (2006). Ainsi, nous allons étudier les partages de ces PGE entre olivine et silicate liquide, entre diopside et silicate liquide, mais aussi entre grenat et silicate liquide.

(3) Les éléments légers dans les noyaux planétaires : le cas du carbone et de l'hydrogène

Il reste à accomplir beaucoup de travail dans le domaine des interactions métal-silicate avec la détermination des coefficients de partage des volatils comme le carbone et l'hydrogène sur des gammes étendues de pression, température et conditions d'oxydoréduction. Ces mesures ont très longtemps été impossibles à effectuer comme nous l'avons déjà mentionné dans le chapitre 2. Après une première tentative infructueuse au cours de la thèse de Julien Siebert, j'ai réussi avec l'aide de Jean-Paul Gallien, Sophie Berthet et Hélène Bureau à réaliser des échantillons adaptés à la technique analytique de la microsonde nucléaire puis à analyser le carbone présent dans les phases métalliques et silicatées. Ces premières données ne représentent que la série initiale d'un long processus analytique puisque nous n'avons mesuré le carbone que pour deux pressions : 1 GPa et 20 GPa. Nous avons prévu de nouvelles mesures à la micro sonde nucléaire du CEA de Saclay en octobre prochain sur des échantillons de multi-enclumes comprimés à 5, 10 et 15 GPa et chauffés au delà de 2000°C. Une grande partie de ces échantillons ont été réalisé cet été au B.G.I. (Bayreuth, Allemagne). Ensuite, il nous faudra comprendre l'influence exacte de la température, mais aussi de la chimie de la phase métallique (e.g. Corgne et al, 2008) en faisant varier les teneur en S et Si principalement.

Stevenson (1977) a été l'un des premiers à suggérer que le noyau terrestre puisse être composé de FeH. Cette composition permettrait d'expliquer le déficit de densité du noyau. En parallèle, il a été observé que l'hydrogène s'allie facilement au fer à haute pression (e.g. Fukai, 1984, 1992 ; Badding et al, 1992 ; Yagi et Hishinuma, 1995 ; Saxena et al, 2004) sous tendant que FeH_x se formerait facilement dans les profondeurs de la Terre. De plus, H irait préférentiellement dans le noyau liquide au détriment de la graine, ce qui pourrait aider la convection du noyau (Okuchi et Takahashi, 1998). Cependant, la quantité possible d'H incorporée dans le noyau dépend de à la fois la présence ou pas d'un magma hydraté au cours de l'accrétion terrestre, et de la profondeur à laquelle la ségrégation du métal s'est opérée. Si nous voulons comprendre le comportement de l'H dans un contexte de différenciation planétaire, il nous faut connaître l'évolution des coefficients de partage de H entre métal et silicate (liquide et cristallin). Malheureusement, ces coefficients restent toujours manquants,

la première tentative d'évaluation de ces coefficients n'étant basée sur aucune mesure directe (Okuchi, 1997).

Dans la continuité de notre étude sur le carbone, j'aimerais faire une étude similaire pour l'hydrogène en utilisant le potentiel analytique de la sonde nucléaire du CEA de Saclay particulièrement bien adapté pour mesurer cet élément. En effet, une technique de détection et de dosage de l'hydrogène, l'Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA) présente un potentiel d'amélioration des limites de détection de l'hydrogène considérable, tout en permettant de bénéficier de la résolution spatiale réelle du faisceau. Cette technique, dont les limites de détection ont été poussées jusqu'à 0.1 at ppm H dans le diamant (Reichart, Science 2004), apporterait un saut qualitatif et quantitatif majeur. Finalement, des mesures récemment effectuées par Hélène Bureau (Bureau et al, 2003) sur l'hydrogène en ERDA avec la micro sonde nucléaire de Saclay a validé cette méthode analytique avec des seuils de détection très bas (15 ppm dans l'olivine).

(4) Mercure

Dans le chapitre 2 de ce mémoire, j'ai exposé un modèle de noyau pour Mercure en supposant que cette planète se soit formée dans des conditions très réductrices. Sur la base de ces conditions redox et de certaines particularités propres à cette planète, nous avons ainsi proposé que certaines chondrites (CB ou EH) soient des matériaux constructeurs possibles.

Il s'agit là d'un travail qui doit être développé et approfondi dans l'avenir. En effet, Mercure, tout comme chaque planète interne de notre système solaire, a dû se former à partir de plusieurs réservoirs chimiques différents. Dans cette optique, nous avons l'intention, Michael Toplis et moi-même, d'élargir notre modélisation thermodynamique du manteau de Mercure, mais aussi celle de son noyau.

Références bibliographiques

- Allègre C. J., 1982, Chemical geodynamics, *Tectonophys.* 81, 109-132.
- Allègre C., Manhès G., Lewin E., 2001, Chemical composition of the earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 185, 49-69.
- Agee, C. B., 1997. Melting temperature of the Allende meteorite : implications for a Hadean magma Ocean. *Phys. Earth Planet. Int.* 100 : 41-47.
- Asahara Y., Kubo T., Kondo T., 2004, Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions, *Phys. Earth Planet. Int.* 143-144, 421-432.
- Hemley R.J, Mao H.K., 1991, High-pressure chemistry of hydrogen metals: In-Situ study of Iron Hydride, *Science*, 253, 1991.
- 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., *Lunar and Planetary Science Conference XXXVII*, Abstract #2026 sur le CD-R.
- Berthet S., Malavergne V., Righter K., 2008, evolution of Indarch (EH4 chondrite) at I GPa and high temperature: implications for early planetary differentiation processes., *Geochimica et Cosmochimica Acta*, soumis.
- Bertka C.M. and Fei Y. (1998) Implications of Mars pathfinder data for the accretion history of the terrestrial planets. *Science*, 281, 1838-40.
- Borisov A., Palme H., Spettel B., 1994, Solubility of palladium in silicate melts : Implications for core formation in the Earth, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 705-716.
- Borisov A., Palme H., Spettel B., 1994, Solubility of platinum in silicate melts : Experiments under oxidizing conditions, *LPSC XXV*, Pages 141-142.
- Borisov A., Palme H., 1996, Experimental determination of the solubility of Au in silicate melts, *Mineralogy and Petrology* 56, 297-312.
- Borisov A., Palme H., 1997, Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 4249-4357.
- Borisov A. and Walker R.J. (2000) Os solubility in silicate melts: New efforts and results. *Am. Min.* 85, 912-917.
- 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.
- Brenan J.M., McDonough W.F., Dalpe C., 2003, Experimental constraints on the partitioning of rhenium and some platinum-group elements between olivine and silicate melt, *Earth and Planetary Science Letters* 212, 135-150.

- Brenan J.M., McDonough W.F., Ash R., 2005, An experimental study of the solubility and partitioning of iridium, osmium and gold between olivine and silicate melt, *Earth and Planetary Science Letters* 237, 855-872.
- 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.
- Buchwald, V.F., 1975. *Handbook of Iron Meteorites*, vol. 1. University of California Press, Berkeley.
- Burbine T.H., Mc Coy T.J., Nittler L.R., Benedix G.K. and Cloutis E.A., Spectra of extremely reduced assemblages: implications for Mercury, *Meteorit. Planet. Sci.*, 37, 1233-1244 (2002).
- Bureau H., Trocellier P., Shaw C., Khodja H., Bolfan-Casanova N., Demouchy S. (2003) Determination of the concentration of water dissolved in glasses and minerals using nuclear microprobe. *Nuclear Instrument and Methods in Physical Research section B210*, 434-440.**
- Cameron A.G.W., The partial volatilization of Mercury, *Icarus*, 64, 285-294 (1985).
- Capobianco C.J., Drake M.J., 1990, Partitioning of ruthenium, rhodium, and palladium between spinel and silicate melt and implications for platinum group element fractionation trends, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 869-874.
- Capobianco C.J., Drake M.J., 1991, Crystal/Melt partitioning of Ru, Rh and Pd for silicate and oxide basaltic liquidus phases, *LPSC XXII*, Pages 179-180.
- Cassen P.M. et Woolum D.S., 1999, The origin of the solar system, *Encyclopédie of the solar system*, P.R. Weissman, L. MacFadden and T.V. Johnson Ed (Academaic Press) 35-63.
- Chabot N.L., Campbell A.J., Jones J.H., Humayun M., Vern Lauer H. Jr., 2006, The influence of carbon on trace element partitioning behavior. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1322-1335.
- Chabot N.L., Campbell A.J., McDonough W.F., Draper D.S., Agee C.B., Humayun M., Watson H.C., Cottrell E., Saslow. S.A., 2008, The Fe-C system at 5 GPa and implications for the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 4146-4158.
- Chamber J.E., 2003, Planet Fromation, In *Treatise on Geochemistry*, The mantle and the core, R.W. Carlson (Ed.), vol 2, 461- 475.
- Christensen U.R., 2006, A deep dynamo generating Mercury's magnetic field, *Nature*, 444, 1056-1058.
- Corgne A., Wood B.J., Fei Y., 2008, C- and S-rich molten alloy immiscibiliy and core formation of planetesimals, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2409-2416.
- Corgne A., Keshav S., Fei Y., Mc Donough W.F., 2008, How much potassium is in the Earth's core? New insights from partitioning experiments, *Earth. Planet. Science Lett.*, 256, 567-576.

- Cottrell E., Walker D., 2008, W partitioning between liquid metal and liquid silicate as a function of P, T, fO_2 , X carbon, and melt structure: implications for the Earth, moon, Mars and Vesta, LPSX XXXIX, abstract# 2238..
- Cottrell E., Walker D., 2006, Constraints on core formation from Pt partitioning in mafic silicate liquids at high temperatures, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 1565-1580.
- Drake, M. J., 2000. Accretion and primary differentiation of the Earth: A personal journey. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64 : 2363-2370.
- Ehlers K. et El Goresy A., 1988, Normal and reverse zoning in niningerite: A novel key parameter to the thermal histories of EH- chondrites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 877-887.
- 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 μm) Observations. *Icarus* 136, 104-123.
- Ertel W., Walter M.J., Drake M.J., Sylvester P.J., 2006, Experimental study of platinum solubility in silicate melt to 14 GPa and 2273 K : Implications for accretion and core formation in Earth, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 2591-2602.
- 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.
- Fei Y. and Bertka C.M., 2005, The interior of Mars. *Science* 308, 1120-1122.
- Fei Y., Zhang L., Komabayashi T., Sata N., Bertka, C.M., 2006, Evidence for a liquid martian core. In Proc. 11th Lunar Planet. Sci. Conf. XXXVII, abstract #1500.
- Fialin M., Rémy H., Richard C. and Wagner C., 1999, Trace element analysis with the electron microprobe : new data and perspectives. *Am. Mineral.* 84, 70-77.
- Fleet M.E., Crocket J.H., Stone W.E., 1996, Partitioning of platinum group elements (Os, Ir, Ru, Pt, Pd) and gold between sulphide liquid and basalt melt, *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 2397-2412.
- Fogel R.A., 2005, Aubrite basalt vitrophyres: The missing basaltic component and high-sulfur silicate melts *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1633-1648
- Fukai Y., Some properties of the Fe-H system at high pressures and temperatures, and their implications for the Earth's core, *High-Pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences*, eds. Y. Syono and M.H. Manghnani, 373, 1992
- Furst M. J., Stapanian M.I., Burnett D.S., 1982, Observation of non-lithophile behavior for U *Geophys. Research Lett.* 9, 41-44.
- 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.

Gessmann C.K. and Rubie D.C., 2000, The origin of the depletion of V, Cr and Mn in the mantles of the Earth and Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184: 95-107.

Gessmann, C.K. and Rubie D.C., 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, *Geoch. Cosmochim. Acta*, 63, 1853-1863.

Gessmann, C.K. and Rubie, D.C., 1998, The effect of temperature on the partitioning of nickel, cobalt, manganese, chromium, and vanadium at 9 GPa and constraints on formation of the Earth's core, *Geoch. Cosmochim. Acta*, 62, 867.

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.

Goodrich, C.A., 1992. Ureilites: a critical review. *Meteoritics* 27, 327-352.

Gudkova T.V. and Zharkov V. N., 2004, Mars : interior structure and excitation of free oscillations, *Phys. Earth Planet. Int.* 142, 1-22.

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.

Hillgren V.J., Gessmann C.K., Li J., 2000, An experimental perspectives on the light element in the Erath's core, in *Origin of the Erath and Moon*, eds Canup, Righter, University of Arizona Press.

Hofmann, A.W., 1988, Chemical differentiation of the earth: The relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust., *Earth Planet. Sci.Lett.*, 90, 297 - 314.

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

Hultgren R., Desai P.T., Hawkins D.T., Gleiser M., Kelley K.K., 1973, *American Society for Metals*, Metal Park, Ohio.

Javoy M., 1995, The integral enstatite chondrite model of the earth. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2219-2222.

Javoy M., 1999, Chemicals Earth models, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Earth & Planetary Sciences* 329, 537-555.

Jones J.H., Malavergne V., C.R. Neal., 2007, Crystal field effects and siderophile element partitioning: implications for Mars HSE geochemistry., *Lunar and Planetary Science Conference XXXVIII*, Abstract #1170.

Jones J.H., Neal, C.R., and Ely J.C., 2003, Signatures of the highly siderophile elements in the SNC meteorites and Mars: A review and petrologic synthesis. *Chem. Geol.* 196, 21-41.

Jones J.H., 2000, Similar early differentiations for the Moon and Mars. In *Lunar and Planetary Science XXXI*. Lunar and Planetary Institute, Houston. Abstract #1474.

- Kargel J.S. , 1991, Brine volcanism and the interior structures of asteroids and icy stallites. *Icarus* 94, 368-390
- Keil K., 1989, Enstatite meteorites and their parent bodies, *Meteoritics*, 24, 195-208.
- Keil K., 2007, Occurrence and origin of keilite, (Fe_{>0.5}, Mg_{<0.5})S, in enstatite chondrite impact-melt rocks and impact-melt breccias, *Chemie der Erde*, 67, 37-54.
- 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.
- Kleine T., Mezger K., Palme H., Scherer E. et Münker C. (2005) Early core formation in asteroids and late accretion of chondrite parent bodies: Evidence from ¹⁸²Hf-¹⁸²W in CAIs, metal-rich chondrites, and iron meteorites, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69, 5805-5818
- Kleine T., Mezger K., Münker C., Palme H. et Bischoff A., 2004, ¹⁸²Hf-¹⁸²W isotope systematics of chondrites, eucrites, and martian meteorites: Chronology of core formation and early mantle differentiation in Vesta and Mars, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68, 2935-2946.
- Kurat G., Zinner E., Brandstätter F., Ivanov A.V., 2004, Enstatite aggregates with niningerite, heideite, and oldhamite from the Kaidun carbonaceous chondrite: Relatives of aubrites and EH chondrites?, *Meteoritics*, 39, 53-60.
- Labrosse S., 2003, Hotspots, mantle plumes and core heat loss. *Phys. Earth Planet. Int.* 140, 127-143.
- 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.
- Li J and Agee C.B., 1996, Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure. *Nature* 381, 686-689.
- Libourel G., Krot A. N., 2007, Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth Planet. Sci. Lett.* 254, 1-8.
- Lodders K. and Fegley B. Jr, 1997, An oxygen isotope model for the composition of Mars. *Icarus* 126, 373-394.
- 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.
- Lunine J.I., 2003, Giant planets, *Treatise on Geochemistry , Meteorites Comets and Planets*, R.W. Carlson (Ed.), vol 1, 623-636.
- Malavergne V., Guyot F., Peyronneau J., Poirier J.P., 1999, High-pressure equilibrium of nickel and cobalt between metal and mantle minerals, *Geochimica. Cosm. Acta*, 63, p. 1819.
- Malavergne V., Guyot F, Wang Y., Martinez I., 1997, Partitioning of nickel, cobalt and manganese between silicate perovskite and periclase : a test of crystal field theory at high pressure, *Earth. Planet. Science Lett.*, 146, p. 499-509.

- Malavergne V., Siebert J., Guyot F., Gautron L., Combes R., Hammouda T., Borenstajn S., Frost D.J., Martinez I., 2004, Si in the core? New high pressures and high temperature experimental data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4201-4211.
- Malavergne V., Jones J.H., Campbell A.J. and Perronet M., 2006, Pt, Au, Pd and Ru partitioning between olivine and silicate liquid, Lunar and Planetary Science Conference XXXVII, Abstract #1974 sur le CD-R.
- 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.
- Malavergne V., Gallien J-P., Berthet S., Bureau H., 2008, Carbon solubility in metallic phases at high pressure and high temperature: preliminary results with application to planetary cores, Lunar and Planetary Science Conference XXXIX, Abstract #1340.
- Mittlefehldt D.W., 2003, Achondrites, In: *Treatise on Geochemistry , Meteorites Comets and Planets*, R.W. Carlson (Ed.), vol 1, 291 - 324.
- McCoy T.J., Dickinson 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.
- McDonough W. F., 2003, Compositional model for the Earth's core. In *Treatise on Geochemistry , The mantle and the core*, R.W. Carlson (Ed.), vol 2, 547-568.
- McFadden L.A., 1999, Near Earth asteroids, *Encyclopédie of the solar system*, P.R. Weissman, L. MacFadden and T.V. Johnson Ed (Academic Press) 607-6228.
- McSween H. Y, Jr, 2003, Mars, In *Treatise on Geochemistry , The mantle and the core*, R.W. Carlson (Ed.), vol 1, 601-621.
- Mills N., Agee C., Draper D.S., 2007, Metal-silicate partitioning of cesium: implications for core formation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 4066-4081.
- 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., 1986, Partitioning of K, U, and Th between sulfide and silicate liquids: implications for radioactive heating of planetary cores, *J. Geophys. Res.* 91, 8126-8136.
- Musselwhite, D.S., H.A. Dalton, W.H. Keifer and A.H. Treiman, 2006, Experimental Petrology of the Basaltic Shergottite Yamato 980459: Implications for the Thermal Structure of the Martian Mantle. *Meteoritics and Planet. Sci.*, 41, 1271-1290.
- Murthy V.R., van Westrenen W., Fei Y., 2003, Experimental evidence that potassium is a substantial radioactive heat source in planetary cores, *Nature* 423, 163–165.
- 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.

- Nimmo, F. and D. J. Stevenson, 2000, Influence of Early Plate Tectonics on the Thermal Evolution and Magnetic Field of Mars. *J. Geophys. Res.* 105, 11969-11979.
- Okuchi T., 1997, Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: implications for earth's core, *Science* 278, 1781-1784.
- Okuchi T. et Takahashi H., 1998, dans : *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*. American Geophysical Union, Washington, DC.
- O'Neill H.St.C., Canil D., Rubie D.C., 1998, Oxide-metal equilibria to 2500°C and 25 GPa : Implications for core formation and the light component in the Earth's core, *J. Geophys. Research.* 103,12,239-12,260.
- Palme H. and O'Neill H. St. C., 2003, Cosmochemical estimates of mantle composition, In *Treatise on Geochemistry*, The mantle and the core, R.W. Carlson (Ed.), vol 2, 1-38.
- Pasek M.A., Milsom J.A., Ciesla F.J., Lauretta D.S., Sharp C.M., Lunine J.I., 2005, Sulfur chemistry with time-varying oxygen abundance during Solar System formation, *Icarus*, 175, 1-14.
- Poirier J. P., 1994, Light elements in the Earth's outer core : a critical review. *Phys Earth Planet. Int.* 85, 319-337.
- Raghavan, V., 1988. Phase diagrams of ternary iron alloys. Part 2: Ternary systems containing iron and sulphur. The Indian institute of metals, Calcutta.
- Reichert, P., Datzmann, G., Hauptner, A., Hertenberger, R., Wild, C., and Dollinger, G., 2004, Three-dimensional hydrogen microscopy in diamond: *Science*, v. 306, p. 1537-1540.
- Richet P., Gillet P., Pierre A., Bouhifd M.A., Daniel I., Fiquet G., 1993, Raman spectroscopy, x-ray diffraction, and phase relationship determinations with a versatile heating cell for measurements up to 3600K (or 2700K in air), *J. Appl. Phys.* 74, N°9, 5451-5456.
- Righter K., Campbell A.J., Humayun M., Hervig R.L., 2004, Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir, and Au between Cr-bearing spinel, olivine, pyroxene and silicate melt, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, Pages 867-880.
- Righter K., 2007, Not so rare Earth ? New developments in understanding the origin of the Earth and Moon, *Chemie der Erde* 67, 179-200.
- Righter K., 2003, Metal/silicate partitioning of siderophile elements and core formation in the early Earth. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* 31, 135-174.
- Righter K. and Drake M.J., 1997, Metal/silicate equilibrium in a homogeneously accreting Earth: new results for Re. *Earth Planet. Sci. Lett.* 146, 541-553.
- Riner M.A., Bina C.R. and Robinson M.S., 2007. Compressible Mercury: insights into its composition and interior structure, *LPSC XXXVIII*, Abstract #2361.
- 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.

- Saxena S.K., Liermann H-P., Shen G., 2004, Formation of iron hydride and high-magnetite at high pressure and temperature, *Earth. Planet. Science Lett.*, 146, 313-317.
- Siebert J., Guyot F., Malavergne V., 2005, Diamond formation in core segregation experiments *Earth. Planet. Science Lett.*, 229, 205-216.
- 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, 433-443.
- 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.
- Stanley S., Bloxham J., Hutchison W.E., Zuber M.T., 2005, Thin shell dynamo models consistent with Mercury's weak observed magnetic field, *Earth Planet. Sci. Lett.* 234, 27-38.
- Stevenson D.J., 1977, Hydrogen in the Earth's core, *Nature*, 268, 130-131.
- Stewart A.J., Schmidt M.W., van Westrenen W., Liebske C., 2007, Mars: a new core-crystallization regime, *Science*, 316, 1323-1325.
- Stone W.E., Crocket J.H., Fleet M.E., 1990, Partitioning of palladium, iridium, platinum, and gold between sulphide liquid and basalt melt at 1200°C, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2341-2344.
- 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., 2001, Mercury: an end-member planet or a cosmic accident. In *Workshop on Mercury: Space Environment, Surface, and Interior*, LPI contribution N° 1097 (eds. M. Robinson and G.J. Taylor). Lunar and Planetary Institute, Houston, pp. 104-105. Elsevier Press, New York, pp. 477-485.
- 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.
- Tingle T.N., 1998, Accretion and differentiation of carbon in the early Earth, *Chemical Geol.*, 147, p. 3-10.
- Turcotte, D.L. and Schubert, G., 1982, *Geodynamics: Applications of Continuum Physics to Geological Problems*. John Wiley and Sons, New York, 450 pp.
- Wänke H., Gold T., 1981, Constitution of Terrestrial Planets *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A* 303, 287-302.,
- Wänke H., Dreibus G., Jagoutz E., 1984, Mantle chemistry and accretion history of the Earth, *Archean Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1-24.
- Wänke H., Dreibus G., 1988, Chemical Composition and Accretion History of Terrestrial Planets, *Phil. Trans. Royal Soc. London*, 325, 545-557.
- Wasson J. T. and Wetherill G. W., 1979, Dynamical, chemical, and isotopic evidence regarding the formation location of asteroids and meteorites. In *Asteroids* (ed. T. Gehrels). University of Arizona Press, Tucson, pp. 926-974.

- 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.
- Wasson J.T., 1985, Meteorites: their record of early solar system history, Freeman, New York.
- Wetherill, G.W., 1975, Occurrence of giant impacts during the growth of the terrestrial planets. *Science* 228, 877-879.
- Williams J.P. and Nimmo F., 2004, Thermal evolution of the Martian core : implication for an early dynamo. *Geology* 32, 97-100.
- Wood B.J., 1993, Carbon in the core, *Earth Planet. Sci. Lett.* 189, 593-609.
- Yagi T. et Hishinuma T., 1995 , Iron Hydride Formed by the Reaction of Iron, Silicate, and Water: Implications for the Light Element of the Earth's Core, *Geophys. Res. Lett.*, 117, 593-607.
- Yin, Q., Jacobsen, S.B., Yamashita, K., Blichert-Toft, J., Telouk, P., Albarede, F., 2002. A short timescale for terrestrial planet formation from Hf-W chronometry of meteorites. *Nature* 418, 949–952.
- Yoshino T., Walter M., Katsura T., 2003, Core formation in planetesimals triggered by permeable flow, *Nature*, 422, 154-157.