



**HAL**  
open science

# Etude des équilibres chimiques dans le contexte d'accrétion et de différenciation des planètes telluriques

Asmaa Boujibar Fontaine

► **To cite this version:**

Asmaa Boujibar Fontaine. Etude des équilibres chimiques dans le contexte d'accrétion et de différenciation des planètes telluriques. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014. Français. NNT : 2014CLF22457 . tel-01249982v1

**HAL Id: tel-01249982**

**<https://theses.hal.science/tel-01249982v1>**

Submitted on 4 Jan 2016 (v1), last revised 17 Feb 2016 (v2)

**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.

N° d'ordre : D. U. 2457

**UNIVERSITE BLAISE PASCAL**  
U.F.R. Sciences et Technologies

**ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**  
N°789

## **THESE**

Présentée pour obtenir le grade de  
**DOCTEUR D'UNIVERSITE**

*Spécialité : Pétrologie*

Par

**Asmaa BOUJIBAR**

Titulaire du Master 2 Recherche

« Processus Magmatiques et Métamorphiques – Volcanologie »

# **Etude des équilibres chimiques dans le contexte d'accrétion et de différenciation des planètes telluriques**

*Soutenue publiquement le 23 mai 2014, devant la commission d'examen :*

Hervé Martin	Pr., LMV, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Président du jury
Michael Toplis	DR, OMP, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Guy Libourel	Pr., OCA, Université de Nice Sophia-Antipolis, Nice	Rapporteur
Edouard Kaminski	Pr, IPGP, Université Paris Diderot, Paris	Examineur
Bernard Bourdon	DR, ENS, Université Claude Bernard, Lyon	Examineur
Denis Andrault	Pr., LMV, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse



# Remerciements

Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse. Pour commencer, j'exprime ma profonde gratitude à Denis Andrault pour m'avoir offert cette incroyable opportunité de découvrir des domaines de recherche aussi passionnants et de m'avoir encouragée et soutenue pour effectuer cette thèse au sein du LMV. Merci Denis de m'avoir bien guidée en début de thèse puis de m'avoir offert autant de liberté de faire évoluer les axes de recherche. Merci pour ta gentillesse, ta générosité, ta confiance, ta disponibilité et ton ouverture d'esprit. Merci également à Nathalie Bolfan-Casanova et Ali Bouhifd pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail de thèse, leurs soutiens et les riches discussions que nous avons pu avoir. Ali merci pour tes encouragements, tes conseils et ton soutien. Nathalie merci de faire partager ta bonne humeur avec entre autres ton rire contagieux, même au synchrotron malgré la fatigue des longues journées de manip.

Merci aux membres du jury Mike Toplis, Guy Libourel, Edouard Kaminski et Bernard Bourdon d'avoir accepté de vous déplacer, d'évaluer et de discuter de mon travail. Merci à Hervé Martin d'avoir accepté de présider le jury. Merci à vous pour la riche discussion qui a permis d'améliorer certains articles de thèse.

Je tiens également à remercier Jean Luc Devidal de m'avoir formée à la microsonde électronique, d'avoir passé autant de temps à la rendre opérationnelle pour mes analyses et d'avoir toujours réussi à trouver le moyen d'avoir des analyses décentes de mes plus éprouvants échantillons... Merci à Jean Marc Hénot de m'avoir formée au MEB ainsi que de m'avoir aidée à développer un protocole pour polir les capsules de diamant. Merci également à Nicolas Trcera et Manuel Munoz pour m'avoir initiée aux analyses XANES au synchrotron. Merci Nicolas d'avoir répondu à toutes mes questions théoriques et Manu de m'avoir appris à traiter les spectres XANES. Merci Frank Pointud et Jean Louis Fruquière pour votre gentillesse, votre aide aux manip à la presse multi-enclumes, et merci pour l'entretien et la fabrication du matériel d'expérimentation et en particulier les assemblages de presse multi-enclumes. Merci à Tahar également pour ton renfort lors des premières manip à la presse. Je remercie aussi Fabrice Doré et Jean François Fournol pour l'automatisation de la presse. Geeth, thank you for having teaching me the calibration of the press at room temperature.

Je remercie également tous les membres du LMV, les chercheurs avec qui j'ai pu discuté occasionnellement : Tahar, Maud, Etienne, Ken, Hervé, Didier, Ariel, Régis T., Régis D., Nico, Christian, Patrick, Mathieu, Mouhcine, Pierre S., Mhammed... Merci également aux thésards et postdoc avec qui j'ai pu avoir des discussions scientifiques ou techniques : Camille, Baptiste, Manon, Pierre, Fanny, Célia, Anaïs, Greg, Oscar, Hanika, Yannick, Amélie, Gareth, Gaby, Julien C. ...

Merci à Thierry Hamel pour ton aide dans l'installation du matériel informatique. Merci à Marie Christine Auzolle, Cécile Sergère, Audrey Chazal, Sylvaine Jouhannel, Sandrine Sicard, Nadia Jeanmaire et Véronique Gimenez pour votre aide dans toutes les

démarches administratives et bibliographiques. Merci Eliane Bourachot et Marlène Tixier pour votre gentillesse quotidienne et pour avoir pris soin de notre environnement de travail. Je remercie également Pierre Schiano qui nous a ouvert les portes du rectorat ainsi que le personnel de la cantine du rectorat pour sa convivialité.

Un immense merci à tous les thésards et postdocs, d'avoir été là en tant que collègues, mais surtout en tant qu'amis, merci pour tous ces moments partagés ensemble, merci pour toute votre bonne humeur, d'avoir contribué à rendre les journées plus folles et plus légères. Je ne serais jamais arrivée là sans tous ces agréables moments partagés avec vous. Merci aux vieux copains de l'open space Amélie, Baptiste, Gaby, Oscar, Yannick, Gareth, Engielle, Deniz, Camille (et Gautier), Manon, Nabaz et Wu, ainsi qu'aux co-bureaux suivantes, Fanny et Hanika. Merci à tous les autres, qui étaient déjà là, Célia, Yann, Aude, Anaïs, Bikette, Lydie, Nico, Seb V., Mathieu, Kim, Giacomo, Noël, Julia, Anne Sophie, et Aurélien, et ceux qui sont arrivés un peu plus tard Elodie, Nina, Max, Pierre, Julien B., Juliette, Corentin, Angélie, Akhmad, Julien C., Giacomo, Simon, Zoltan, Seb L., Greg, Sarah, Marina, Lola, Marine, Baptiste H., Amreï, Vincent, Davide, Alessandro. Merci beaucoup Amélie, Baptiste, Oscar et Antoine Poujol de vous être déplacés pour mon pot de thèse !

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à mes parents, Papa, Maman, je ne saurais vous remercier assez. Merci d'avoir été aussi généreux, d'avoir eu autant confiance en moi, de m'avoir autant soutenue malgré mes étourdissantes digressions. Merci de m'avoir encouragée à aller toujours au-delà de mes limites. Merci également à mes frères et sœurs Salma et Adil pour tout votre soutien et tout votre amour.

Merci Papa, Maman et Soumaya d'avoir relu le manuscrit de thèse. Merci Mouhcine et Mhammed pour les corrections de résumé en arabe et Wasseem pour celles de l'abstract.

Enfin je remercie du fond du cœur mon mari Emmanuel sans qui je n'aurais jamais eu la force d'aller jusqu'au bout de mes objectifs, merci pour tout ton soutien, tous tes encouragements et toutes tes attentions.

# Résumé

Les abondances en éléments sidérophiles du manteau terrestre indiquent une ségrégation du noyau dans un océan magmatique profond. Il est néanmoins difficile de contraindre les conditions d'oxydation prévalant lors de l'accrétion planétaire, en se basant sur les traceurs géochimiques, en raison du nombre important de paramètres qui affectent leurs partages entre métal et silicate. D'autre part, l'état d'oxydation des planètes peut évoluer au cours de l'accrétion. Par conséquent, la nature des matériaux accrétés lors de la formation des planètes reste incertaine. Afin d'apporter de nouveaux éléments de réponses à cette problématique, nous avons modélisé les équilibres chimiques ayant lieu dans la Terre primitive. Ces équilibres peuvent évoluer (i) en augmentant les conditions de pression et de température de la ségrégation du noyau lors de la croissance de la planète, (ii) en raison de la cristallisation de l'océan magmatique et (iii) à travers l'accrétion de matériaux hétérogènes de compositions et états redox différents.

Nous avons exploré le rôle potentiel de l'érosion collisionnelle dans le contexte de l'accrétion de la Terre à partir de chondrites à enstatite. Pour cela, nous avons déterminé expérimentalement les compositions chimiques des liquides pseudo-eutectiques en fonction de la pression jusqu'à 25 GPa. Nous avons montré que ces premiers liquides sont très enrichis en  $\text{SiO}_2$  (jusqu'à 75 wt%  $\text{SiO}_2$ ) et en éléments alcalins (Na et K). Par conséquent, l'érosion collisionnelle de proto-croûtes de planétésimaux formés de chondrites EH peut de manière efficace augmenter le rapport final Mg/Si du manteau terrestre et réduire ses concentrations en éléments alcalins volatils. Ce mécanisme peut donc concilier les différences compositionnelles entre la Terre et les chondrites à enstatite.

Nous avons également déterminé expérimentalement le partage du soufre entre métal riche en fer et silicate. La concentration en soufre du manteau terrestre peut être expliquée par un équilibre entre manteau et noyau dans un océan magmatique profond. L'hypothèse de l'ajout de soufre dans un vernis tardif (Rose-Weston et al., 2009) n'est pas à exclure, mais il n'est pas indispensable pour atteindre la concentration en soufre du manteau. Ces résultats sont en accord avec les compositions isotopiques non chondritiques du soufre dans le manteau (Labidi et al., 2013).

Le partage des éléments légers (S, Si, O) entre manteau et noyau a été modélisé à hautes pressions et températures en prenant compte de leurs interactions chimiques mutuelles et celles avec le carbone. En considérant 2 wt% S et jusqu'à 1.2 wt% C (comme il est suggéré par les études cosmochimiques), nous trouvons une solubilité de l'O comprise entre 1 et 2.4 wt%. Cette insertion de l'O dans le noyau n'est pas suffisante pour permettre à la Terre d'être à la fois accrétée de matériaux météoritiques oxydés et de posséder un noyau métallique d'une masse équivalente au tiers de la planète ainsi que 8 wt% FeO dans le

manteau. Des conditions relativement réduites lors de la ségrégation du noyau sont également requises pour augmenter le taux de Si dans le noyau et expliquer le rapport Mg/Si super-chondritique de la Terre silicatée (Allègre et al., 1995; O'Neill et al. 1998). Ainsi, la Terre s'est plus probablement accrétée à partir de matériaux réduits comme les chondrites à enstatites, conduisant à un noyau constitué de 2 wt% S, 0 à 1.2 wt% C, 1 wt% O et 5.5 à 7 wt% Si.

Nous avons également exploré le comportement du Fe lors de la cristallisation de la pérovskite magnésienne (le minéral le plus abondant du manteau terrestre) et son rôle sur l'état redox du manteau terrestre lors du refroidissement de l'océan magmatique. Nous avons montré que sa cristallisation induit une diminution du FeO dans le manteau solide, lors d'un équilibre avec un alliage de fer liquide à une  $fO_2$  de IW-2 en raison du caractère incompatible du Fe dans la pérovskite. D'autre part, dans ces conditions redox, la concentration du  $Fe^{3+}$  dans la pérovskite reste constante et relativement faible ( $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  de  $21 \pm 4$  %). Par conséquent, la cristallisation de la pérovskite ne peut pas être à l'origine d'une augmentation de la fugacité d'oxygène du manteau lors de la ségrégation du noyau.

En se basant sur des données expérimentales issues d'équilibres entre 1 bar et 74 GPa, nous avons mis en évidence des relations empiriques qui permettent de prédire la concentration en FeO de silicates liquides en équilibre avec du métal liquide en fonction de la pression, la température et la composition chimique de départ. Nous avons ensuite modélisé l'évolution de la concentration en FeO des manteaux planétaires au cours de l'accrétion, en fonction de la nature des matériaux chondritiques accrétés. Ces résultats montrent que la croissance du FeO des manteaux planétaires (0.3 wt% sur Mercure, 7 wt% sur Vénus, 8 wt% sur Terre, 18 wt% sur Mars et 25 wt% sur l'astéroïde Vesta) avec la distance héliocentrique nécessite une accrétion de matériaux chondritiques à des états redox différents (chondrites à enstatite ou CB pour Mercure, chondrites à enstatite et 0 à 50% de chondrites carbonées ou ordinaires pour la Terre, chondrites ordinaires pour Mars et chondrites carbonées pour Vesta). Ainsi, malgré le besoin d'une arrivée tardive de matériel oxydé pour la Terre, ces résultats traduisent une zonation en oxygène de la nébuleuse solaire interne lors de l'accrétion planétaire.

Mots clés :

Terre primitive,

Chondrites à Enstatite,

Fugacité d'oxygène,

Ségrégation du noyau,

Eléments légers,

Erosion collisionnelle,

Cristallisation de l'océan magmatique,

Pérovskite.

# Abstract

Abundances of siderophile elements in the mantle indicate that the Earth's core segregated in a deep magma ocean. Yet, it is unfortunately difficult to constrain the oxidation conditions prevailing during planetary accretion based on geochemical tracers due to the number of parameters playing a role in metal-silicate partitioning. In addition, the oxidation state of terrestrial planets can evolve during accretion. The nature of the accreted material during the formation of the terrestrial planets remains then still uncertain. Our strategy to improve our knowledge in this domain is to model the chemical equilibria taking place in the primitive Earth. The equilibria can evolve (i) as P-T conditions of core-mantle segregation increase with the size of the planet, (ii) due to crystallization of the magma ocean and (iii) with accretion of heterogeneous material of different composition and oxidation state.

We explored the potential role of collisional erosion in the context of Earth's accretion from Enstatite Chondrites. For this, we refined experimentally the chemical composition of pseudo-eutectic melts as a function of pressure up to 25 GPa. We show that the first melts are highly enriched in SiO<sub>2</sub> (up to 75 wt% SiO<sub>2</sub>) and alkali elements (Na and K). Therefore, collisional erosion of proto-crusts on EH-planetesimals can efficiently increase their final Mg/Si ratio and decrease their alkali elements budget. It can help to reconcile compositional differences between bulk silicate Earth and Enstatite Chondrites.

We performed new experiments on metal-silicate partitioning of sulphur. We show that the present-day sulphur concentration of the Earth's mantle can be explained by core-mantle equilibration in a deep magma ocean. S-addition in a late veneer (Rose-Weston et al., 2009) cannot be excluded; however, it is not required in order to reach the S-mantle abundance. Our results are consistent with the non-chondritic S-isotopic nature of the mantle (Labidi et al., 2013).

We modeled the core-mantle partitioning of the light elements (S, Si, O) at high pressures and temperatures, by taking into account of their mutual chemical interactions and that with C. With 2 wt% S in the core and a C concentration ranging 0 to 1.2 wt% (as evidenced with cosmochemical studies), we found the O solubility from 1 to 2.4 wt%. This O incorporation to the core is insufficient to both allow an Earth accretion from an oxidized meteoritic material and result in a planet composed of a core with a mass equivalent to the third of its mass and a mantle with 8 wt% FeO content. Reduced conditions during core-mantle segregation are also required to enhance the Si content in the core, possibly up to 5 wt% Si, to explain the super chondritic Mg/Si of the bulk silicated Earth (Allègre et al., 1995; O'Neill et al. 1998). Altogether, we find that the Earth was most likely accreted from a reduced material, such as enstatite chondrites, leading to a core composed of 2 wt% S, 0 to 1.1 wt% C, 1 wt% O and 5.5 to 7 wt% Si.

We investigated the role of Mg-perovskite (the most abundant mineral of the mantle) crystallization on the oxidation state of Earth's mantle during cooling of the magma ocean. We show that its crystallization induces a decrease of FeO content of the solid mantle as Fe is incompatible in



perovskite, when it is in equilibrium with a liquid Fe-alloy at an  $fO_2$  of IW-2. At these conditions, the  $Fe^{3+}$  insertion is also low and constant ( $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  of  $21 \pm 4$  %). Hence, the Mg-Pv crystallization cannot be responsible for a substantial increase of the Earth's mantle oxygen fugacity during core segregation.

Based on a large set of experimental conditions between 1 to 74 GPa, we refined empirical relations of FeO concentrations of silicates equilibrated with liquid metals as a function of pressure, temperature and chemical composition of the starting material. We then modeled the evolution of mantle FeO concentration in the course of planetary accretion, as a function of composition of the accreted chondritic material. We find that the increase of FeO content of planetary mantles (0.3 wt% in Mercury, 7 wt% in Venus, 8 wt% in Earth, 18 wt% in Mars and 25 wt% in asteroid Vesta) with heliocentric distance requires accretion of chondritic materials with different oxygen fugacities (enstatite chondrites or CB for Mercury, enstatite chondrites and 0 to 50% carbonaceous or ordinary chondrites for Earth, ordinary chondrites for Mars and carbonaceous chondrites for Vesta). Despite the need of late arrival of more oxidized material for Earth, these results suggest an oxygen zoning in the inner solar nebula during planetary accretion.

Keywords:

Early Earth,

Enstatite Chondrites,

Redox state,

Core segregation,

Light elements,

Collisional erosion,

Magma ocean crystallization,

Perovskite.

## لمخص

إن كثافة العنصر السري في فيلبي قفي بعاءة ا. رض تشير إلى فصل نواة الأرض في بحر ص هاري عيق. ومع ذلك من الصعب أن نبتشف ظروف الأصددة للسطدة خلال تكيف الكوكب ليتقن إذا إلى لامعطات لاجي وكي هيطية، ذلك بسبب وجود عدد لغير من العوامل التي تتؤرع على قبل بقه لبين المعدن والهي أيكات. من ناحية أخرى فإن ظروف الأصدد في الكوكب يمكن أن تتغير خلال التركم. ولتتلف إن طبيعة المواد المتركمة خلال تشكيل الكوكب لا تزال مؤكدة لتققيم عنصر اجبات جيده ل هذه المتكلة، ارتؤنا أن ندرس تصاميم التوازنات التي هيطية التي حثت بلدان نشأة الأرض. هذه التوازنات يمكن أن تتغير: أ - من خلال الزيادة في ظروف الضغط ودرجة الحرارة التي سادت عن فصل النواة خلال نمو الأرض، ب - من خلال بور البحر لص هاري و أنجرات - من خلال تركم مواد بتركيبي هيطية و ظروف أكسدة مضافة.

بعض في الدور المضمم للتعريه التصادمية بل ان تركم الأرض بطلاقا من أسيتيت كوندريت (chondrites à enstatite) ل هذا، حدونات جيبي التركيب التي هيطية ل لس و طل قرب الأتخي كوفق العامل للضغط بخي 25 جيكبلر ك ال (GPa). لقد أظهر هذا البحث أن الس و طل الأوية غنية جدا من الهيلس بهوزن يصل بخي 75 %  $SiO_2$  و من العنصر ل لوية ل ل ص و يوم وال هيتليوم) Na و K. ولتتلف إن التعريه التصادمية ل غلافات الكوكبات التي تشكلت من الكوندريت EH يمكن أن يزيد حصل الأرض Mg/Si بطريق قغلة. لذلك يمكن ل هذه الآلية التي اقترحها أن توفق بين الاختلافات الموجودة في التركيب التي هيطية بين الأرض والكوندريت الإستيت EH.

لقد حدونا لقل كت جيبي قبل مة البريت (S) بين الهي أيكات و المعدن ل حبيدي. فوجنا أن تركيب البريت في بعاءة الأرض يمكن نفسيره من خلال توازن موجود بين بعاءة ونواة الأرض في محيط ص هاري عيق. و مع ل كفلايتم ليتبع افرضية إضافة البريت في وقت متأخر، ولكن ليس من الضروري لتتغير تركيب البريت من بعاءة الأرض. هذه الهتائج مضممة و تمسقة مع تركيبة ن ظئر البريت التي تتخلف من التركيبة الموجودة في الكوندريت.

قبل مة العنصر ال قفية) S, Si, O (بين بعاءة ونواة الأرض تم اعتبارها بعد ضغوط ودرجات حرارة مبدعة مع الأخذ بمعطى القواعد التي هيطية بين هذه العنصر و الكربون. لو أخذنا الإيعار 2 % S و بخي 1.2 % C في نواة الأرض (على النحو المقترح من بعض الأدلة للأكسدة هيطية) نجد أن تركيب الأولس يمكن تراوح بين 1 و 2.4 % O. إقحام الأولس في نواة الأرض ليس لهي التي يمكن الأرض على حد سواء أن تكون هذه الأنجيرة قد تكون تتبع لتركم مواد زلعية أكسدة وفي قفس لوق تتخوي على نواة معدني قوزني عادل مثل كوكب الأرض و بتركيبال حبيدي و ازي 8 % FeO من بعاءة الأرض. يجب لقل كشروطا

مخضرة خلال بقوكة النواة وذلك لزيادة معدل السيلسيوم Si في النواة حتى يتسنى شرح  
 حصل Mg/Si في عواء الأرض. هذا ل حصل هو أعلى مما يوجد في الكونديريت. ولما  
 جران ذلك أنه من المرجح أن الأرض تترك متب مواد مخضرة لك كونديريت الاستيتيت، مما يؤدي  
 إلى تكبير نواتج ضوي 2% S و من 0 إلى 1.2% C، و 1% O و من 5.5 إلى 7% Si.  
 لقب بعض الفضل كفي سوك لاجيد خلال لورة لبي دج ملية (لوفس لية ال مخضرة)  
 (كثير ال معادن و فرقي عواء الأرض) و دور في حللة الأفسدة التي توجد عليها عواء  
 الأرض ثل اعتباري دال ح الر الص هاري فوجنا أن تبلور هذا المعدن يؤدي إلى تقيض FeO في  
 العواء ال جامدة خلال توازنها مع سوك لاجيد السائل مخن 2-IW~fO<sub>2</sub> نظر الفادي لاجيد  
 ال دخول في فيظومة لبي دج ملية. من ناحية أخرى في هذه الظروف الأفسدة إن تركز  
 Fe<sup>3+</sup> في لبي دج ملية يقي ثلها و في قضا انبوا (Fe<sup>3+</sup>/Fe<sub>tot</sub> = 21% ± 4). ول ذلك إن  
 تبلور لبي دج ملية لي يمكن أن يكون لخال في ادقي نسبة الأفس مخن من عواء الأرض ع دم  
 افتوقت ع ه النواة.

لبن ادا إلى البيئات التجرية مرال توازن اتبين 1 bar و 74 GPa. ثلبن ال علاقات  
 التي يتق تركز FeO في البيئات السائلة التوازنة مع المعدن السائل لوصفها بفاعة من  
 الضغط ودرجة الحرارة وثلهاين الكي ميطي الأولي. و ع ابع ذلك كن مودج التظهير تركز  
 لاجيد FeO في عواء الكوكب ال مخوفة خلال علية التركز و تبعا لطيعة الكونديريت  
 التي يتترك م فتشيري تليها أن من نسبة FeO في عواء الكوكب (0.3% في عطارد، 7%  
 في كوكب الزهرة، 8% في الأرض، 18% في المريخ و 25% في الكوكب قبيتا) قارنة مع  
 مرافاة كل كوكب ل شمسيت خاج لتركز كونديريت مخلف الأفسدة تزيدي مع ال مرافاة من الشمس  
 (كونديريت رستيتيت أو CB ل عطارد، كونديريت رستيتيت و 0% إلى 50% من كونديريت  
 كبرية أو كونديريت عاية من أجل الأرض وكونديريت عاي قلمريخ وكونديريت كبرية  
 ل قبيتا). وكذا، رغم الحاجة إلى تنفق ال مواد المؤسدة إلى الأرض في مراحل لاحقة، هذه  
 التظج تشري إلى توفع الأفس مخن عر في اطق في السيم الشمس ل دخلي خلال تركم  
 الكوكب.

### الكمات ال فنت احيية:

الأرض في وقت مبكر، كونديريت رستيتيت، ل زوال من الأفس مخن فصل ل جوهر، ال ع لصر  
 ال قبيتا تكل تص انمبال و رال مخيط الص هاري، لبي دج ملية (لوفس لية ال مخضرة).

# TABLES DES MATIERES

---

<b>Introduction générale</b>	<b>17</b>
------------------------------	-----------

---

## **Chapitre I : Accrétion et différenciation planétaires**

---

<b>1. De la nébuleuse solaire aux premiers solides</b>	<b>23</b>
1.1. Formation et évolution du disque proto-solaire	23
1.2. Nucléosynthèse	25
1.3. Condensation des premiers solides	26
<b>2. L'accrétion planétaire</b>	<b>29</b>
2.1. Morphologie et composition du système solaire	29
2.2. Dynamique de l'accrétion planétaire	30
<b>3. Matériaux du système solaire</b>	<b>33</b>
3.1. Les planètes du système solaire	33
3.2. Structure et composition des planètes telluriques	34
3.2.1. Terre	35
3.2.2. Lune	40
3.2.3. Mars	42
3.2.4. Mercure	43
3.2.5. Vénus	45
3.3. Les météorites, témoins de l'histoire du système solaire primitif	46
3.3.1. Les chondrites	47
3.3.2. Les achondrites	50
<b>4. Hétérogénéités dans la nébuleuse solaire</b>	<b>51</b>
4.1. Fractionnement redox et métal-silicate	51
4.2. Fractionnement réfractaires/volatiles	53
4.3. Fractionnement des rapports Mg/Si et Al/Si	55
4.4. Fractionnement isotopique	58
4.5. Métamorphisme thermique et altération aqueuse	63
<b>5. Distribution des météorites dans la Ceinture Principale d'Astéroïdes</b>	<b>64</b>
<b>6. Potentiels parentés entre planètes et chondrites</b>	<b>66</b>
6.1. Conditions redox des planètes et comparaison avec chondrites	66
6.2. Terre	70
6.2.1. Contraintes chimiques	70
6.2.2. Contraintes isotopiques	72
6.2.3. Evolution interne de l'état d'oxydation de la Terre	75
6.2.3.1. Oxydation interne de la Terre lors de la ségrégation du noyau	75
6.2.3.2. Réduction interne de la Terre lors de la ségrégation du noyau	76
6.2.3.3. Oxydation interne lors de la cristallisation de l'océan magmatique	76

6.3. Mars.....	78
6.4. Mercure.....	80
6.5. Vesta.....	82
<b>7. Processus de différenciation planétaire.....</b>	<b>83</b>
7.1. Ségrégation du noyau terrestre.....	83
7.1.1. Dynamique de la ségrégation du noyau.....	83
7.1.2. Contraintes géochimiques sur la ségrégation du noyau terrestre.....	86
7.1.3. Composition chimique du noyau terrestre.....	90
7.2. Cristallisation de l'océan magmatique.....	91
7.2.1. Evolution thermique de l'océan magmatique.....	91
7.2.2. Contraintes géochimiques sur la cristallisation de l'océan magmatique.....	94
7.3. Erosion collisionnelle.....	97
7.3.1. Fractionnements planétaire et chondritique des éléments volatiles.....	97
7.3.2. Evidence de formation crustale précoce des planétésimaux.....	100
7.4. Volcanisme explosif sur les astéroïdes et échappement des produits éruptifs.....	102

## Chapitre II : Méthodes expérimentales et analytiques

---

<b>1. Synthèse des poudres de départ.....</b>	<b>107</b>
<b>2. Expériences à la presse multi-enclumes.....</b>	<b>108</b>
2.1. Description générale de la presse multi-enclumes.....	108
2.2. Les assemblages expérimentaux.....	110
2.3. Choix de la capsule.....	114
2.4. Déroulement des expériences.....	115
2.5. Difficultés techniques et développement de l'assemblage 10/4.....	116
<b>3. Méthodes analytiques.....</b>	<b>119</b>
3.1. Préparation des échantillons.....	119
3.2. Microscopie électronique à balayage.....	120
3.3. Microsonde électronique.....	123
3.4. Spectroscopie XANES.....	125
3.4.1. Principe de l'absorption des rayons X.....	125
3.4.2. Spectres XANES.....	128
3.4.3. Traitement des spectres XANES.....	133

## Chapitre III : Différenciation précoce et érosion crustale de planétésimaux réduits

---

<b>1. Présentation générale.....</b>	<b>139</b>
<b>2. Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion.....</b>	<b>141</b>
<i>Article publié dans Nature Communications</i>	
Abstract.....	141
Introduction.....	141

Results.....	143
Partial melting of enstatite chondrites.....	143
Change of proto-Earth composition with collisional erosion.....	145
The major sources of energy provided by planetary accretion.....	149
Discussion.....	151
Methods.....	153
Preparation of starting materials.....	153
Details of the experimental conditions.....	153
Chemical compositions of the coexisting phases.....	154
References.....	154
Supplementary Figures and Tables.....	157
<b>3. Synthèse.....</b>	<b>162</b>
<b>4. Perspectives.....</b>	<b>163</b>

## **Chapitre IV : Partage du soufre entre métal et silicate et implications sur les origines de sa présence dans les réservoirs terrestres**

---

<b>1. Présentation générale.....</b>	<b>169</b>
<b>2. Metal–silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion.....</b>	<b>172</b>
<i>Article publié dans EPSL</i>	
Abstract.....	172
1. Introduction.....	172
2. Experimental methods.....	173
3. Analytical methods.....	173
3.1 Chemical analyses.....	174
3.2.X-ray absorptionspectroscopy.....	175
4. Experimental results.....	175
4.1. Quench microstructures.....	175
4.1.1. Textural evidence of a quench origin of the Fe-rich inclusions.....	175
4.1.2. Chemical composition of the Fe-rich inclusions.....	175
4.1.3. Oxidation state of sulphur and iron.....	175
4.1.3.1. Sulphur K edge XANES.....	175
4.1.3.2. Iron K edge XANES.....	175
4.1.4. Exsolution reactions in the silicate melt.....	176
4.2. Metal–silicate partitioning $D_S^{met/sil}$ .....	177
4.2.1. Theoretical aspects.....	177
4.2.2. Experimental results.....	177
4.2.3. Modelling the experimental trends.....	177
4.2.4. Regression for P-bearing compositions.....	179
5. Discussion.....	179
5.1. Continuous Earth accretion models.....	179

5.2. Model of $fO_2$ changes with accretion time.....	180
5.3. Results for progressive accretion of volatile elements.....	181
5.4. Results for late accretion of volatile elements.....	181
6. Conclusion.....	183
Supplementary material.....	185
<b>3. Synthèse .....</b>	<b>194</b>
<b>4. Perspectives.....</b>	<b>196</b>

## **Chapitre V : Interactions chimiques entre les éléments légers du noyau, nouvelles contraintes sur la composition du noyau terrestre**

---

<b>1. Présentation générale.....</b>	<b>201</b>
<b>2. Multi-component modeling of core-mantle segregation: New insights into the nature of the building blocks and light elements content of the core.....</b>	<b>203</b>
<i>Article en préparation</i>	
Abstract.....	203
1. Introduction.....	204
2. Metal-silicate partitioning of the light elements.....	206
2.1 O partitioning.....	206
2.2 Si partitioning.....	210
3. Continuous core segregation models.....	213
4. Chemical composition of the Earth's core.....	216
5. Implications for the terrestrial building material.....	220
<b>3. Synthèse.....</b>	<b>222</b>
<b>4. Perspectives.....</b>	<b>224</b>

## **Chapitre VI : Incorporation du Fe dans la perovskite magnésienne lors de la cristallisation de l'océan magmatique**

---

<b>1. Présentation générale.....</b>	<b>229</b>
<b>2. Incorporation of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in bridgmanite (Mg-Perovskite) in the context of a crystallizing magma ocean.....</b>	<b>232</b>
<i>Article en révision</i>	
Abstract.....	232
Introduction.....	233
Methods.....	235
Sample syntheses.....	235
Chemical analyses.....	237
Oxygen fugacity.....	237
Measurement of the redox state of iron.....	239
Results and discussion.....	241
Samples textures.....	241

Phase relations and Pv-melt partitioning.....	242
Incorporation of Fe <sup>3+</sup> in bridgmanite.....	246
Substitution mechanism of Fe <sup>3+</sup> in bridgmanite.....	252
Implications for the crystallization of the magma ocean.....	253
Primordial chemical stratification in a crystallizing magma ocean .....	253
Effect of Bg crystallization on the $fO_2$ of the magma ocean .....	255
References.....	256
Supplementary Material.....	260
<b>3. Synthèse.....</b>	<b>265</b>
<b>4. Perspectives.....</b>	<b>266</b>

## **Chapitre VII : Oxydation intrinsèque des planètes en croissance et implications sur leurs liens de parenté avec les chondrites**

---

<b>1. Présentation générale.....</b>	<b>271</b>
<b>2. Internal oxidation of planets, new insights into their parental links with chondrites....</b>	
<i>Article en révision</i>	
Abstract.....	274
1. Introduction.....	275
2. The role of Si and O metal-silicate partitioning.....	277
3. Previous reports on phase relations between liquid metal and silicate melt.....	279
4. The empirical law.....	281
5. Continuous core-mantle segregation.....	285
6. Implications for the genetic relations between chondrites and planets.....	286
7. Compositions of planetary cores.....	288
8. Conclusion.....	291
Supplementary material.....	292
Details of the corrections on starting compositions.....	292
Information on the additional non published experiment #1131.....	295
Additional details on the correction on FeO and Si starting concentrations.....	296
References.....	299
<b>3. Synthèse.....</b>	<b>303</b>
<b>4. Perspectives.....</b>	<b>304</b>

## **Conclusions générales 307**

---

Evolution de la composition chimique de la Terre.....	307
Evolution de l'état d'oxydation des planètes telluriques.....	309

## **Bibliographie 311**

---

## **ANNEXES 333**

---



<b>Annexe 1</b> : Diagramme de phases des chondrites à enstatite.....	333
<b>Annexe 2</b> : Méthode de polissage des échantillons avec capsules de diamant.....	335
<b>Annexe 3</b> : Calcul des propagations d'incertitudes.....	336
<b>Annexe 4</b> : Calcul des proportions de phases.....	337
<b>Annexe 5</b> : Calcul de la pression à l'intérieur d'une planète.....	338
<b>Annexe 6</b> : Etude des cinétiques de croissance de la ringwoodite à partir de la perovskite et du périclase.....	341
Présentation de l'étude.....	341
Growth of ringwoodite reaction rims from MgSiO <sub>3</sub> perovskite and periclase at 22.5 GPa and 1800 °C.....	343

# **Introduction générale**

---

Il est communément admis que les planètes se forment par accrétion de matériaux primitifs dans la nébuleuse solaire. La diversité en compositions chimiques et isotopiques des météorites et des planètes telluriques suggèrent des hétérogénéités compositionnelles de la nébuleuse solaire. Il reste cependant difficile d'établir des liens de parenté entre chondrites et planètes et de déterminer si le disque protoplanétaire était zoné en compositions isotopiques et chimiques et si ces zonations sont préservées lors de l'accrétion des planètes. En effet, les modèles numériques d'accrétion planétaire suggèrent des redéploiements importants des embryons planétaires du système solaire, vers des zones éloignées de celles de leur formation (Morbidelli et al. 2012), et en particulier aux dernières étapes de la formation des planètes. D'autre part, l'accrétion et la différenciation planétaire peuvent induire des fractionnements chimiques et isotopiques complexes, qui nécessitent d'être pris en compte pour établir des filiations entre chondrites et planètes.

La Terre a la particularité d'avoir des compositions isotopiques très proches de celles d'un certain type de chondrites : les chondrites à enstatite. Ces similarités isotopiques concernent notamment les isotopes qui ne fractionnent pas lors des processus de différenciation planétaire. Des modèles de composition chimique de la Terre globale ont donc été développés en considérant ces matériaux comme les matériaux précurseurs à l'origine de sa formation (Javoy et al. 2010). Néanmoins des difficultés persistent avec le modèle de Terre formée de chondrites à enstatite :

- Malgré une concentration en oxygène totale équivalente à celle de la Terre, ces chondrites sont très réduites et ne contiennent quasiment pas de fer oxydé dans leurs fractions silicatées, contrairement au manteau terrestre qui contient 8 wt% FeO (McDonough and Sun 1995).
- Le manteau terrestre est caractérisé par des rapports Mg/Si et Al/Si supérieurs à ceux des chondrites et parmi toutes les chondrites, les chondrites à enstatite sont caractérisées par

des rapports les plus contrastés avec ceux du manteau terrestre (Wasson and Kallemeyn 1988; O'Neill and Palme 1998).

- Les chondrites à enstatite sont enrichies en éléments modérément volatils et appauvrie en éléments réfractaires par rapport à la Terre.
- La Terre a des compositions isotopiques en Si trop éloignées de celles des chondrites à enstatite, même en prenant compte du fractionnement du  $^{30}\text{Si}$  lors de la ségrégation du noyau terrestre (Fitoussi and Bourdon 2012).

Certaines études ont considéré que malgré des compositions isotopiques différentes de celles de la Terre, les chondrites carbonées pouvaient représenter les matériaux précurseurs lors de la formation de la Terre. En effet, les chondrites CI ont l'avantage d'avoir des compositions chimiques très proches de celle de la photosphère solaire (Lodders 2003). De plus, les chondrites carbonées ont des compositions en éléments réfractaires et volatils plus proches de celles de la Terre (O'Neill and Palme 1998). Cependant ces chondrites sont très oxydées par rapport à la Terre et pourraient difficilement expliquer la présence d'un noyau de fer d'une masse équivalente au tiers de la planète.

La ségrégation du noyau est un des processus fondamentaux lors de la formation des planètes car elle conduit à la distribution quasi-irréversible de certains éléments entre manteau et noyau. Des études expérimentales se sont basées sur ces distributions, pour mettre en évidence des conditions de pression et de température de la ségrégation du noyau, très élevées (jusqu'à 50 GPa et 3000-4000 K) (Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2013). Ceci suggère la présence d'un océan magmatique profond (manteau fondu) lors de l'accrétion de la Terre. A de telles conditions de pression et de température, l'état d'oxydation de la planète peut évoluer en raison de l'incorporation du silicium et de l'oxygène dans le noyau terrestre (Rubie et al. 2004; Javoy et al. 2010). Par ailleurs, la cristallisation de l'océan magmatique peut également avoir un effet sur l'évolution de l'état d'oxydation de la Terre (Wood et al. 2006). En effet le manteau inférieur est constitué à 80% de pérovskite magnésienne  $\text{Al}(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ , qui a la capacité d'incorporer du fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) même en conditions réduites (Lauterbach et al. 2000). Certaines études ont donc suggéré que la cristallisation de l'océan magmatique dans les domaines de stabilité de la pérovskite pouvait alors conduire à une augmentation de la fugacité d'oxygène de la Terre.

L'objectif de cette thèse est de mettre en évidence le rôle des différents mécanismes de différenciation planétaire sur l'évolution de la composition chimique et de l'état d'oxydation de la Terre, et d'apporter des éléments de réponse aux liens de parenté entre chondrites et planètes.

## **Plan du manuscrit de thèse**

Cette thèse est composée de sept chapitres présentés ci-dessous:

**Le premier chapitre** consiste en la description des contraintes actuelles sur les processus d'accrétion et de différenciation planétaires. Au travers d'une revue bibliographique, sont présentées d'abord les premières étapes de la formation du système solaire primitif ainsi que les phases majeures de l'accrétion planétaire. Nous exposons ensuite la structure et la composition des matériaux du système solaire. Enfin, nous présentons les contraintes actuelles sur les liens de parenté entre chondrites et planètes ainsi que sur les différentes étapes de différenciation planétaire.

**Le deuxième chapitre** est consacré à la description des outils utilisés dans le cadre de cette étude, qui expose à la fois les méthodes expérimentales permettant de synthétiser les échantillons à hautes pression et température (expériences réalisées à la presse multi-enclumes), et les méthodes analytiques utilisées pour caractériser et déterminer les compositions des échantillons.

**Le troisième chapitre** est dédié à l'étude du rôle de l'érosion collisionnelle sur l'évolution de la composition chimique de la Terre. Celle-ci se base sur des résultats expérimentaux de fusion partielle des chondrites à enstatite de 1 bar à 25 GPa et met en évidence l'importance de l'érosion de proto-croûtes dans des planétésimaux réduits formés de chondrites à enstatite pour atteindre des compositions chimiques proches de celles de la Terre. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article publié dans la revue *Nature Communications*.

**Le quatrième chapitre** présente des résultats expérimentaux du partage du soufre entre manteau et noyau et leurs implications sur l'origine de sa présence dans le manteau terrestre ainsi

que sur son comportement lors de la ségrégation du noyau. Cette étude discute notamment de son apport dans le manteau terrestre à travers le vernis tardif et de sa présence lors de la ségrégation du noyau terrestre. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article publié dans le journal *Earth and Planetary Science Letters*.

**Le cinquième chapitre** traite du partage des éléments légers (Si, S, O) entre manteau et noyau terrestres et notamment de leurs interactions chimiques mutuelles et avec le carbone dans les métaux liquides riches en fer. Cette étude se base sur des résultats expérimentaux publiés antérieurement pour évaluer la composition chimique du noyau terrestre et la nature des matériaux chondritiques accrétés par la Terre. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article en préparation.

**Le sixième chapitre** est focalisé sur la cristallisation de l'océan magmatique et en particulier de l'incorporation du Fe dans la pérovskite magnésienne dans les conditions de la ségrégation du noyau terrestre. Cette étude est basée sur des expériences réalisées à ~25 GPa, des températures proches du solidus et des fugacités d'oxygène comprises entre IW-1 et IW-2 et des mesures de la valence du fer au XANES. A travers cette étude, nous discutons du partage du fer entre océan magmatique et manteau riche en pérovskite et de l'insertion du Fe<sup>3+</sup> dans la pérovskite lors de la cristallisation de l'océan magmatique. Ce chapitre, sous la forme d'un article en révision dans le journal *American Mineralogist*.

**Le septième chapitre** est consacré à l'évolution de la concentration de FeO dans le silicate liquide lors de la ségrégation du noyau et s'appuie sur des données expérimentales publiées antérieurement, d'équilibres entre silicates et métaux liquides entre 1 bar et 76 GPa. Des relations empiriques sont extraites à partir de ces résultats pour prédire la concentration du FeO dans un silicate liquide à l'équilibre avec un métal liquide et utilisées pour modéliser l'évolution de la concentration en fer oxydé des manteaux planétaires en fonction de la composition chondritique de départ. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article en révision dans la revue *Earth and Planetary Science Letters*.

# Chapitre I

Accrétion et différenciation  
planétaires



# Chapitre I

## Accrétion et différenciation planétaires

---

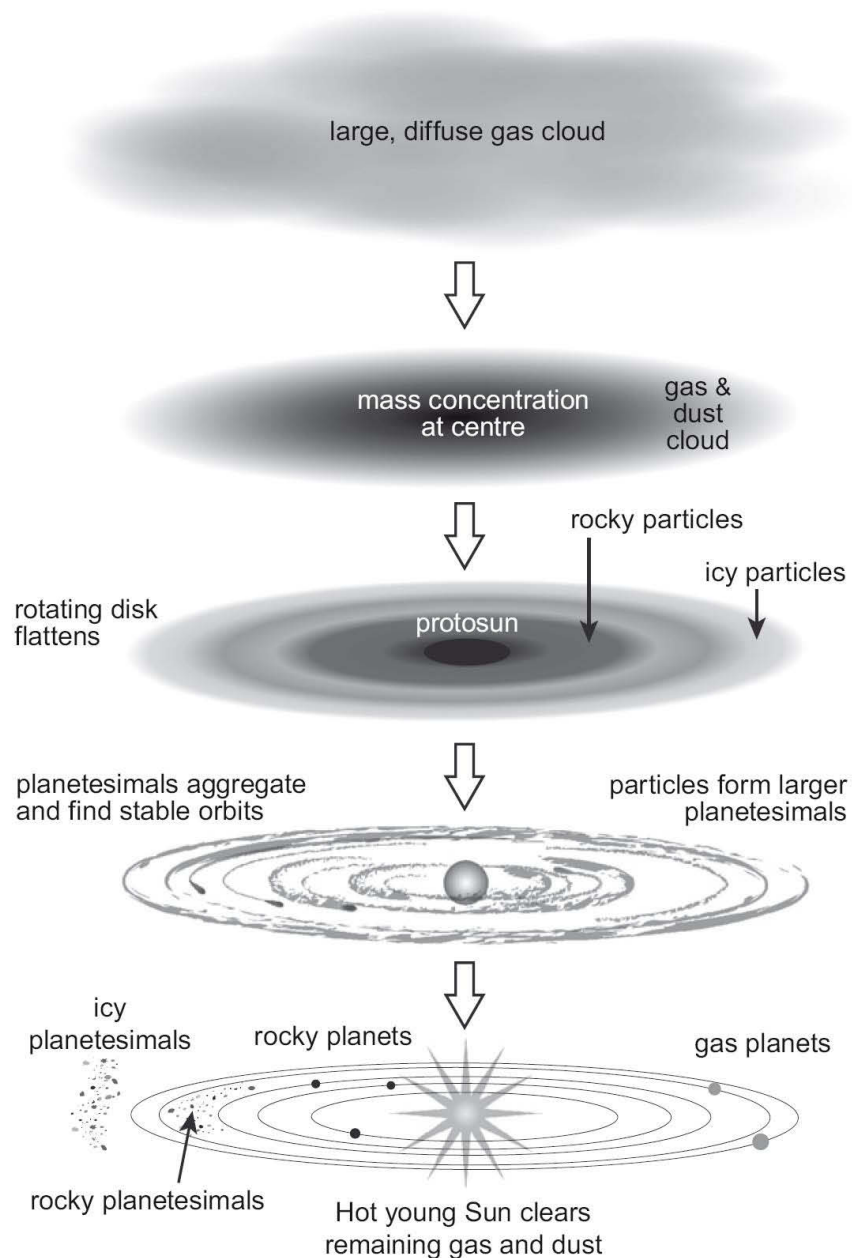
### 1. De la nébuleuse solaire aux premiers solides

#### 1.1 Formation et évolution du disque proto-solaire

Les systèmes stellaires se forment par l'effondrement de « noyaux moléculaires denses », régions denses des nuages de gaz et de poussière géants formant les bras spiraux des galaxies (Larson 2003). Cet effondrement peut être facilité par l'explosion d'une supernova ou le rayonnement d'une étoile massive environnante (Cameron 1996; Hester and Desch 2005; Gounelle et al. 2009). Les noyaux moléculaires denses sont caractérisés par un moment cinétique initial non nul (Goodman et al. 1993). Par conservation du moment cinétique, l'effondrement se fait donc en direction du centre du nuage moléculaire mais aussi vers l'équateur. Leur effondrement conduit alors non seulement à la formation d'une proto-étoile (représentant la majorité de la masse du nuage proto-stellaire), mais aussi à la création d'un disque d'accrétion (Figure I 1). La proto-étoile continue d'accréter la matière constituant le disque proto-stellaire avant d'atteindre une température suffisamment élevée pour amorcer les réactions thermonucléaires : l'étoile est née, elle est dans sa phase T-Tauri. Les derniers stades de contraction gravitationnelle conduisent à l'éjection de matière à travers des vents solaires très énergétiques. De tels vents sont susceptibles de disperser les éléments les plus volatils vers des régions plus éloignées de la nébuleuse, conduisant à une zonation du disque proto-planétaire, couramment figurée par la ligne des glaces. Des épisodes successifs de vents solaires chauds feraient alors varier la position de cette ligne de glace le long de l'accrétion. Simultanément, la



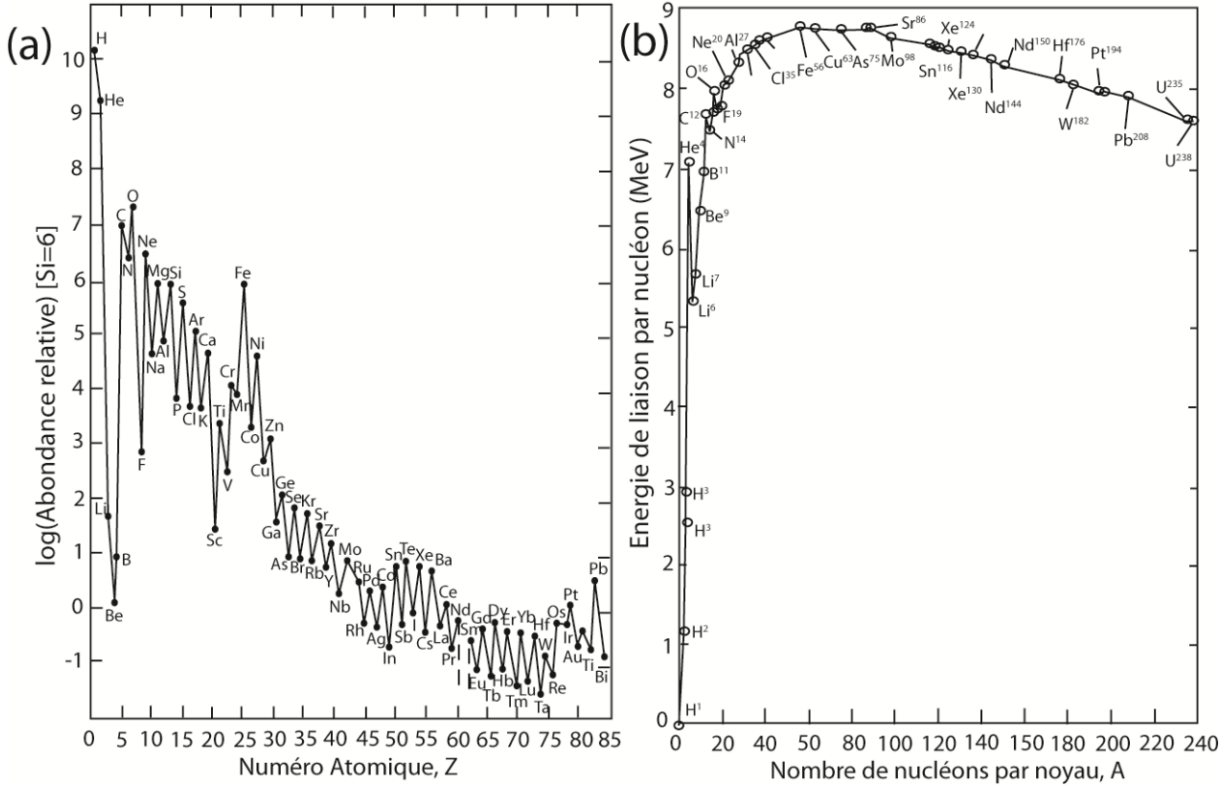
température commence à diminuer dans le disque proto-planétaire permettant la condensation des gaz en solides, premières briques élémentaires qui serviront à l'accrétion des corps planétaires.



**Figure I 1** Formation du système solaire: effondrement d'un nuage de gaz et de poussières vers son centre et son disque équatorial, rotation du disque protoplanétaire et condensation de la nébuleuse, agrégation des planétésimaux et formation des huit planètes (Taylor 2011).

## **1.2 Nucléosynthèse**

Le Soleil, qui correspond à environ 99% de la masse du système solaire, est constitué majoritairement d'hydrogène et d'hélium et dans des proportions moindres des autres éléments de numéros atomiques plus élevés. Leurs concentrations dans la photosphère diminuent très rapidement avec leurs numéros atomiques ( $Z$ ). En effet la production d'éléments de plus en plus lourds nécessitent de plus en plus d'éléments légers : à partir de  $n$  hydrogène, sont produits  $n/2$  hélium,  $n/16$  oxygène... Les séries de fusion-désintégration des noyaux atomiques induisent des abondances relatives qui favorisent les noyaux les plus stables. Ainsi les éléments de numéro atomique pair sont plus abondants que leurs voisins au  $Z$  impair (Figure I 2a). Les éléments allant de l'Hélium au Fer sont fabriqués par fusion nucléaire, sauf le triplet des éléments Li Be B aux noyaux très peu stables, et qui, de ce fait ne suivent pas la courbe des abondances des autres éléments (Figure I 2). Au-delà du fer, les éléments lourds sont fabriqués par capture de neutron. D'autre part, le Fer a la particularité d'avoir le noyau le plus stable, ce qui lui confère une abondance très élevée par rapport à la courbe de décroissance. Il en résulte que l'abondance du fer dans la photosphère solaire est pratiquement équivalente à celle du magnésium et du silicium, aux numéros atomiques plus faibles (Burbidge et al. 1957; Cameron 1957).



**Figure I 2** (a) Abondances relatives des éléments chimiques dans la photosphère solaire en fonction du nombre de protons Z. (b) Stabilité des isotopes exprimées à travers les énergies de liaison par nucléon en fonction de leurs nombres de masse (Prantzos 2005).

### 1.3 Condensation des premiers solides

La composition des solides dans la nébuleuse solaire primitive est contrôlée par les séquences de condensation des phases cristallines. La chondrite carbonée CI1 (Orgueil) est connue pour avoir une composition chimique très proche de celle de la photosphère solaire, sauf pour les éléments très volatils (H, He, C, N, O), qui y sont plus appauvris (Figure I 3). En supposant une composition de la nébuleuse primitive équivalente à celle de la photosphère solaire (ou de CI1), les calculs thermodynamiques permettent de prédire les séquences de condensation des premiers solides (Figure I 4). A une pression de la nébuleuse de  $10^{-6}$  bar, les premières phases à condenser dans les gaz chauds de la nébuleuse (entre 1300 et 1570 K) sont les oxydes riches en éléments réfractaires (Ca, Al, Ti) tels que le corindon, l'hibonite et la perovskite puis entre 1350 et 1100 K, les phases silicatées tels que les feldspaths, olivines et pyroxènes ainsi que

les métaux. Les silicates et les métaux condensent néanmoins de manière plus importante en raison des plus fortes abondances des cations qui les constituent (voir Figure I 2). En diminuant la température, les éléments volatils condensent vers 1000 K suivis des sulfures de fer vers 650 K puis des oxydes de fer (Davis and Richter 2003; Lodders 2003).

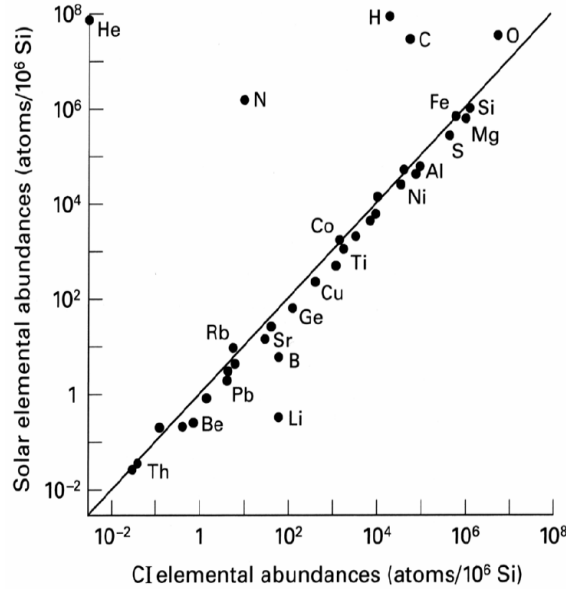


Figure I 3 Comparaison entre la composition chimique de la photosphère solaire et celle de la météorite Orgueil (CI) (normalisées à Si) (Sears and Dodd 1988).

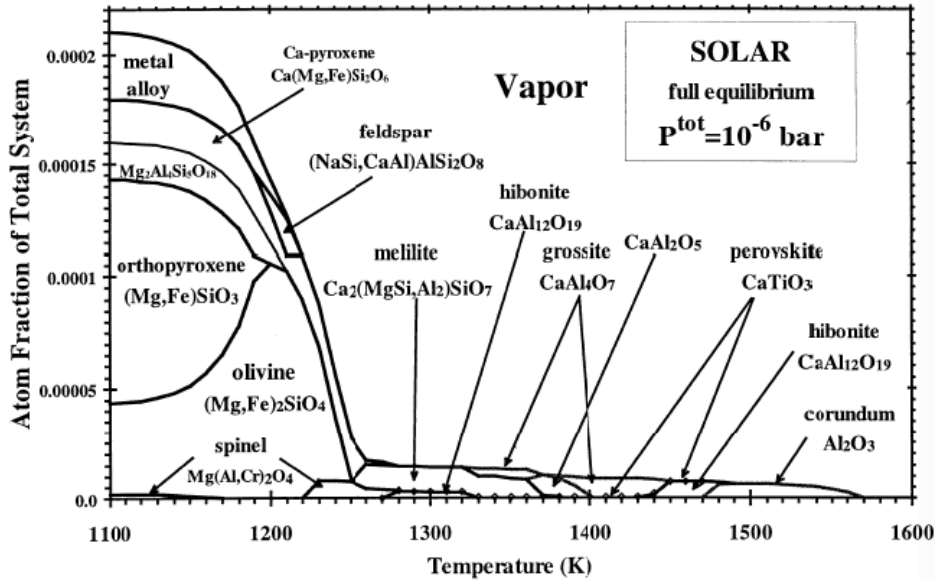
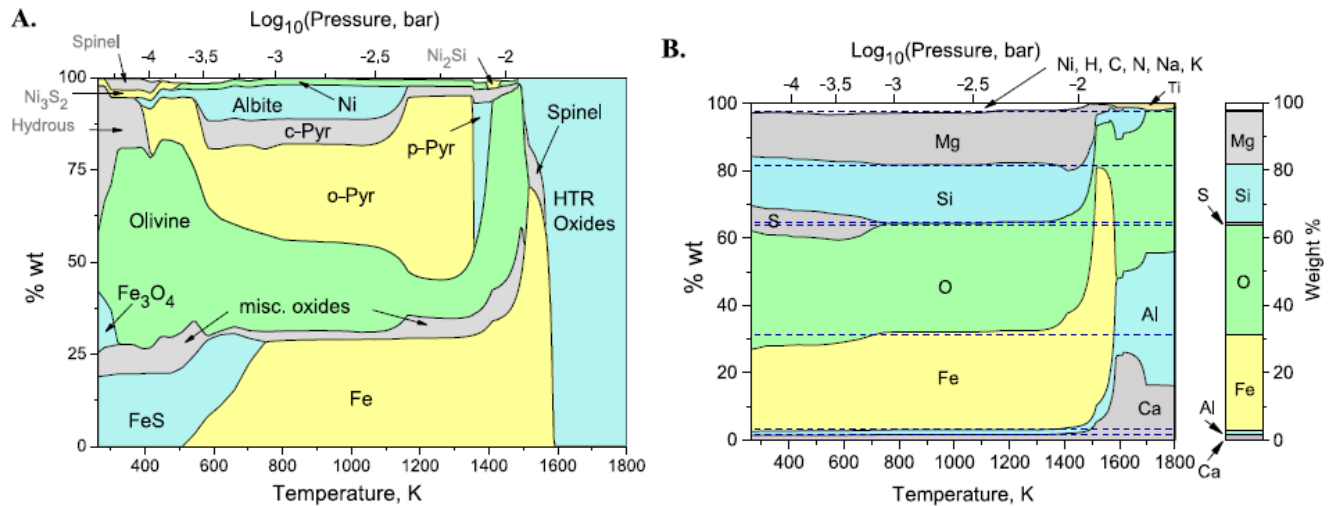


Figure I 4 Séquence de condensation théorique des minéraux à partir d'un gaz de composition solaire à une pression totale de  $10^{-6}$  bar (Davis and Richter 2003).

Néanmoins ces séquences de condensation peuvent varier pour différentes raisons. D'une part, la pression d'équilibre lors de la condensation de la nébuleuse dépend du rapport poussière/gaz, qui est susceptible d'être plus élevé aux faibles distances héliocentriques et dans les stades avancés de l'accrétion planétaire (Larson 2003). Une récente étude a notamment montré qu'à des pressions relativement élevées, les proportions en minéraux condensés varient significativement (Saxena and Hrubciak 2014) (Figure I 5). En effet à des pressions et températures élevées de la nébuleuse, le fer métallique devient la phase condensée la plus abondante, ce qui expliquerait alors le noyau de fer imposant de Mercure (voir Figure I 6). D'autre part, dans des conditions plus réduites, le rapport C/O serait plus élevé, conduisant à la stabilité d'autres minéraux tels que l'oldhamite (CaS), l'osbornite (TiN), la niningerite (MgS) ou l'alabandite (MnS) (Larimer and Bartholomay 1979; Lodders and Fegley 1993). Ces phases réduites sont susceptibles d'apparaître entre 1350 et 1200 K, remplaçant une fraction non négligeable des silicates (Grossman et al. 2008; Ebel and Alexander 2011). Ces minéraux réduits ont notamment été observés dans les météorites réduites tels que les chondrites à enstatites et les aubrites (Keil 1968).

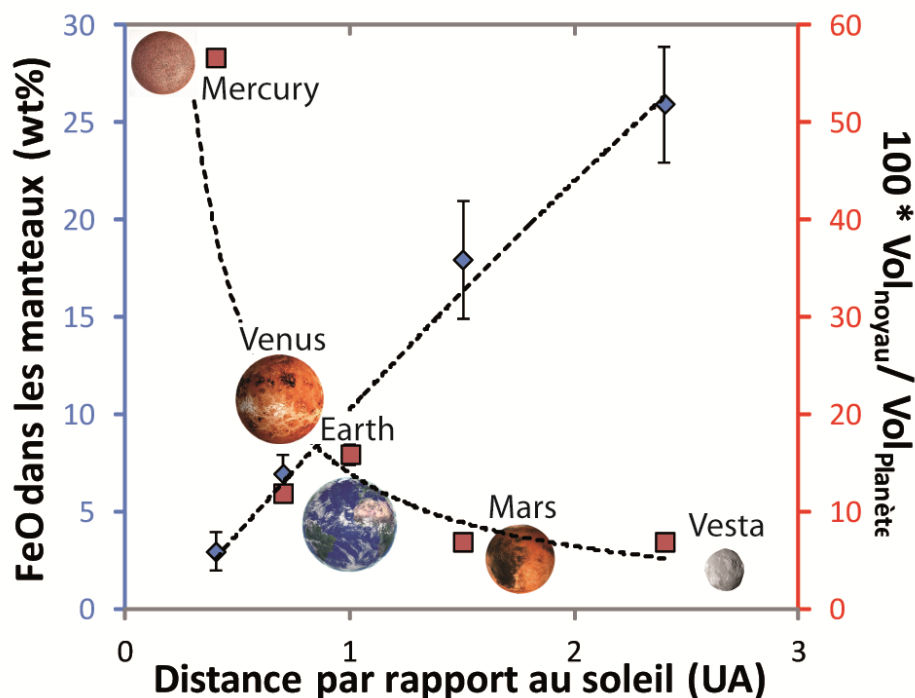


**Figure I 5** Proportions en phases solides condensées dans la nébuleuse (a) et compositions chimiques des matériaux obtenus (b) en fonction de la pression et de la température d'équilibre. La composition chimique de la Terre (Allègre et al. 1995) est montrée pour comparaison à l'extrême droite de la figure. (Saxena and Hrubciak 2014)

## **2. L'accrétion planétaire**

### **2.1 Morphologie et composition du système solaire**

La distribution des objets du système solaire actuel est un paramètre clé dans la reconstitution de son histoire primitive. Il peut se décomposer en 4 zones : (1) sa partie interne, s'étendant jusqu'à ~1.5 UA et constituée des planètes telluriques (Mercure, Venus, Terre et Mars) et de leurs satellites ; (2) la Ceinture Principale d'Astéroïdes comprise entre 1.8 et 4 UA ; (3) la partie externe du système solaire s'étendant jusqu'à 35 UA, constituée des planètes gazeuses (Jupiter, Uranus, Neptune et Pluton) et de leurs satellites et (4) la ceinture de Kuiper allant jusqu'à 55 UA. La ceinture d'astéroïdes interne constitue « la limite des glaces », distance du soleil à partir de laquelle la température était assez froide pendant l'accrétion pour permettre à l'eau de se trouver sous forme de glace. Il en résulte que les planètes telluriques, se trouvant entre le soleil et la ceinture d'astéroïdes sont appauvries en éléments très volatils (O, H, N, C...) par rapport aux planètes gazeuses qui en sont majoritairement composées. Les planètes telluriques montrent également une décroissance de leur densité moyenne avec la distance héliocentrique, qui se traduit par une diminution de la masse des noyaux métalliques et une augmentation de la concentration en FeO des manteaux planétaires (Figure I 6) (Morgan and Anders 1980; Dreibus and Wänke 1985; Surkov et al. 1986; McDonough and Sun 1995; Zolotov et al. 2013).



**Figure I 6** Concentrations en FeO des manteaux et volumes relatifs des noyaux de Fe des planètes telluriques et de l'astéroïde 4 Vesta en fonction de leurs distances héliocentriques.

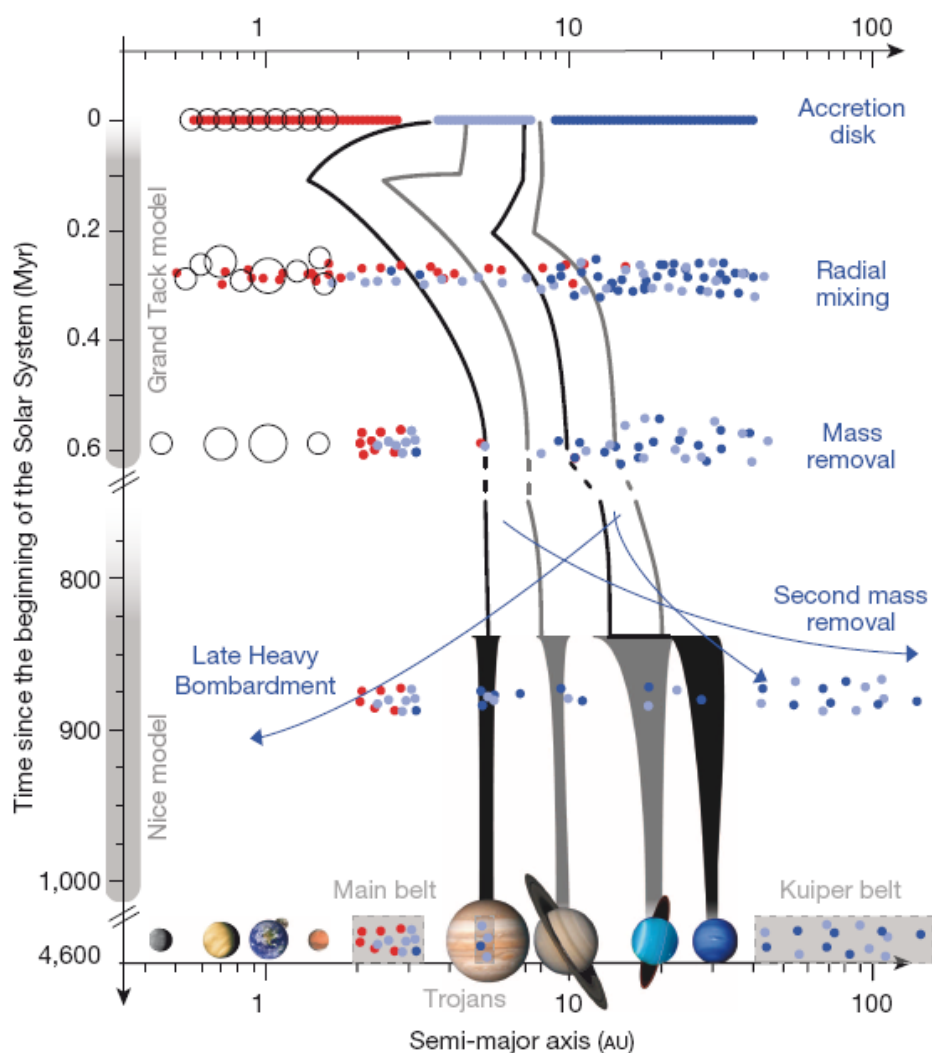
## 2.2 Dynamique de l'accrétion planétaire

L'effondrement gravitationnel de la nébuleuse solaire primitive conduit à l'accumulation de fines particules de poussière pour former de petits objets de taille centimétrique. Leur sédimentation dans le plan du disque d'accrétion s'alterne avec leur coagulation par collision, facilitée par les turbulences des gaz environnants. Certains corps atteignent alors des tailles de l'ordre du mètre et du kilomètre : « les planétésimaux ». Les modèles dynamiques ont mis en évidence trois étapes majeures qui ont conduit à la formation des planètes du système solaire (Wetherill 1994; Canup and Agnor 2000; Weidenschilling 2000; Chambers 2001; Chambers 2004; Morbidelli et al. 2005; Morbidelli 2007; Morbidelli et al. 2012):

- Dès que les planétésimaux ont atteint des diamètres de 1 à 10 km, leur croissance est contrôlée par les forces gravitationnelles et s'accélère au fur et à mesure de leur croissance.
- Les collisions de planétésimaux se poursuivent, tout en ralentissant, pour former des corps plus gros, appelés embryons planétaires, de taille proche de celle de la Lune et de Mars.

Simultanément les planètes gazeuses se forment rapidement par effondrement des gaz ambiants. Jusqu'à cette étape, les corps planétaires sont le plus probablement alimentés de matériel issu principalement de régions locales.

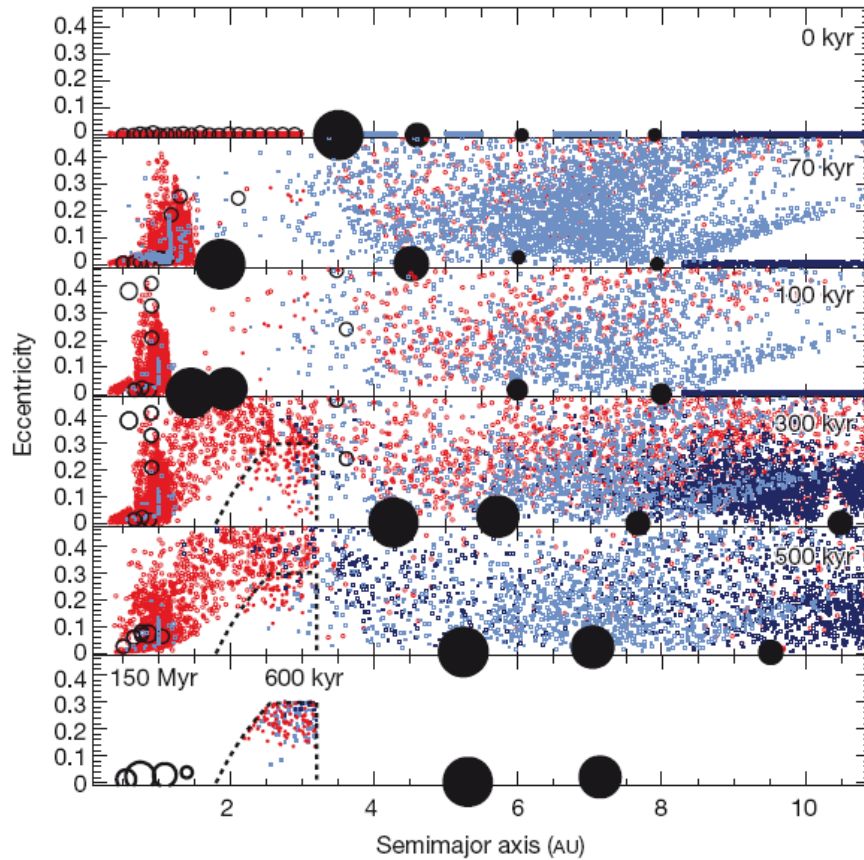
- Après la disparition des gaz du disque protoplanétaire, les orbites des embryons deviennent instables, conduisant à des collisions plus violentes qui donnent naissance aux planètes telluriques.



**Figure I 7** Histoire dynamique de la formation des corps planétaires du système solaire basée sur les modèles dynamique d'accrétion planétaire (Gomes et al. 2005; Morbidelli, Levison et al. 2005; Tsiganis et al. 2005; Walsh et al. 2011). D'après DeMeo et Carry (2014).



Les modèles dynamiques ont montré que la migration des géantes gazeuses vers les zones internes du système solaire aurait pu ralentir la croissance de Mars et redistribuer les planétésimaux vers d'autres régions du système solaire (Walsh et al. 2011) (Figure I 7). Le redéploiement des planétésimaux qui étaient à proximité de Jupiter pourrait alors expliquer la difficulté des matériaux constituant la Ceinture Principale d'Astéroïdes (entre Mars et Jupiter) à s'agglomérer. Les astéroïdes qui occupent actuellement la Ceinture se sont donc probablement formés dans une région bien plus vaste que les actuels 2 à 3 UA. Les migrations des géantes gazeuses ont également permis d'approvisionner les zones internes du système solaire en matériaux plus oxydés. Ces modélisations dynamiques montrent que les planètes telluriques pourrait être formées de matériaux hétérogènes formés à différentes distances héliocentriques (Figure I 8) (Morbidelli et al. 2000; O'Brien et al. 2006). Les modèles dynamiques suggèrent également que pour la Terre, la formation de la Lune représenterait le résultat du dernier impact géant (Desch et al. 2005).



**Figure I 8** Exemple d'une simulation numérique de l'évolution des petits corps planétaires au cours de leur croissance et de la migration des planètes géantes (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune), qui sont représentées par les cercles noirs et qui migrent vers l'intérieur puis vers l'extérieur du système solaire.

*Les points rouges représentent des corps réduits et anhydres (analogues aux astéroïdes de type S et E, équivalents aux chondrites ordinaires et à enstatite), tandis que les points bleus clairs correspondent à des planétésimaux oxydés et hydratés, pouvant être analogues aux astéroïdes de type C (équivalents aux chondrites carbonées) (voir Figure I 29) et les points bleus foncés correspondent à des corps formés principalement de glaces et issus du système solaire externe. Les cercles blancs représentent les plus gros embryons planétaires qui finissent par former les planètes telluriques. (Walsh, Morbidelli et al. 2011)*

## 3. Matériaux du système solaire

### 3.1 Les planètes du système solaire

Les planètes du système solaire sont toutes caractérisées par leur différenciation chimique qui conduit à une organisation de leurs constituants en couches de densités différentes. En effet, plusieurs sources de chaleur contribuent à l'échauffement et à la fusion des proto-planètes au sein du système solaire. Aux premiers stades de l'accrétion, la désintégration des éléments radioactifs de courte durée de vie, tels que l' $^{26}\text{Al}$  et le  $^{60}\text{Fe}$  (demi-vies de  $7 \cdot 10^5$  et  $3 \cdot 10^5$  ans respectivement) participent à la majorité de la production de chaleur et peuvent conduire à la fusion totale des planétésimaux. D'autre part, d'autres mécanismes peuvent conduire à d'importantes productions de chaleur, tels que l'énergie cinétique accumulée lors des impacts météoritiques, la cristallisation des noyaux et/ou manteaux planétaires et la production de chaleur latente ainsi que les échanges et transports thermo-chimiques advectifs et diffusifs. La fusion des proto-planètes facilite alors la ségrégation des phases par instabilité gravitaire et la formation d'enveloppes de moins en moins denses en s'éloignant du centre de la proto-planète.

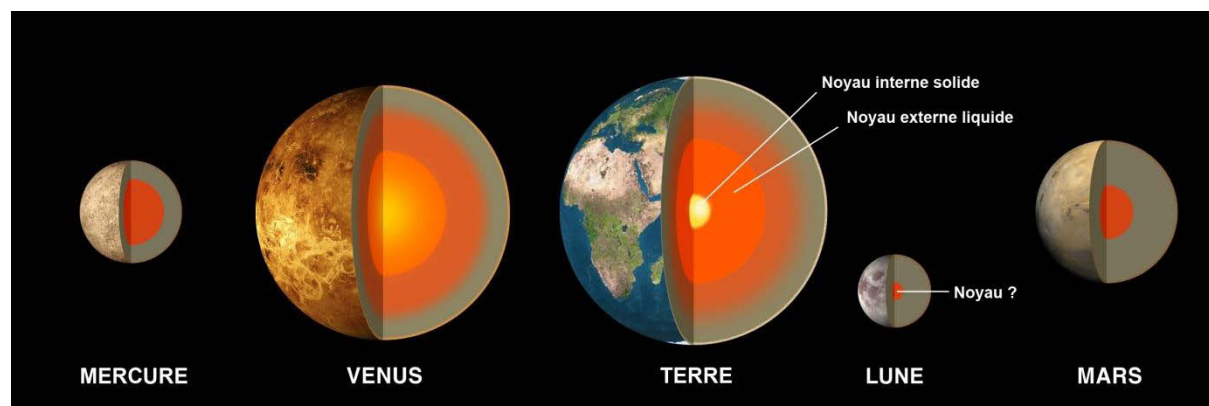
Jupiter et Saturne sont toutes deux constituées d'un noyau contenant des silicates ( $\pm$  métaux  $\pm$  glaces), d'un manteau riche en hydrogène métallique, d'une couche d'hydrogène liquide, puis d'une couche d'hydrogène gazeux et enfin d'une atmosphère de gaz de nature variée. Neptune et Uranus diffèrent des deux autres gazeuses par leurs compositions internes constituées d'un noyau de silicates ( $\pm$  métaux  $\pm$  glaces), d'un manteau composé de glace, d'ammoniac et de méthane, d'une couche constituée de gaz d'hélium, d'hydrogène et de méthane et d'une fine atmosphère hétérogène (Guillot and Gautier 2007). Ces deux paires de planètes se distinguent par leur composition interne en raison de leur contraste de taille qui, dans le cas des

plus géantes Jupiter et Saturne, a plus facilement permis d'accumuler de l'hydrogène que pour les autres. Leur enrichissement en H et He attestent leur formation très précoce, avant la dissipation des gaz du disque proto-planétaire. Contrairement aux planètes telluriques, la majeure partie de leurs masses a été acquise durant les premiers millions d'années.

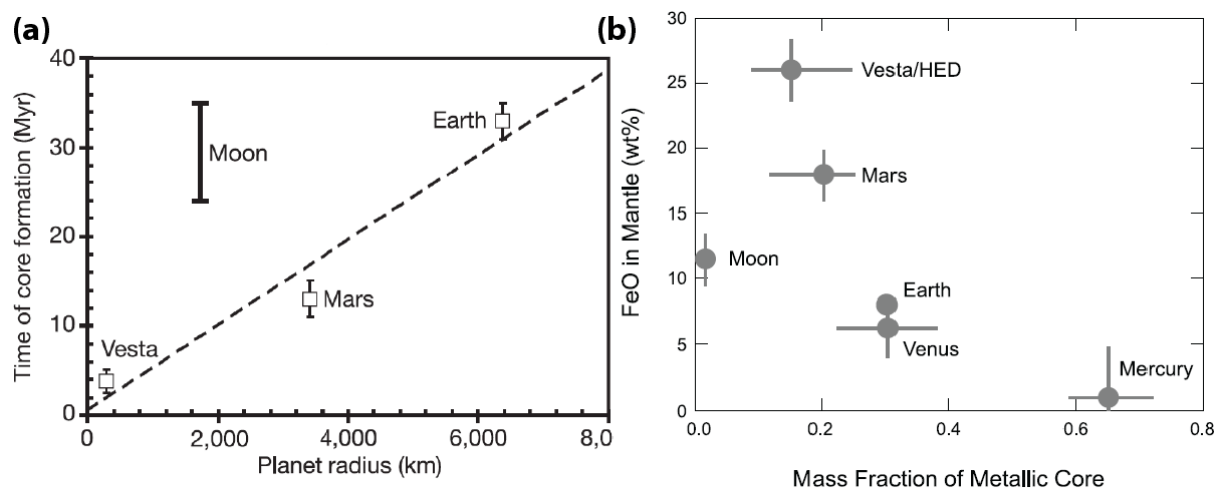
Les planètes telluriques sont quant à elles constituées d'un noyau métallique riche en fer, d'un manteau et d'une croûte silicatés. Elles contiennent également toutes une atmosphère mais de nature variée et dépendante de la proximité du soleil, ainsi que de l'histoire thermique, magnétique et gravitationnelle de la planète. Comme indiqué plus haut, la taille des noyaux métalliques est anticorrélée avec la distance héliocentrique des planètes telluriques (Figure I 6) et pourrait traduire des différences en composition globale des planètes.

### **3.2 Structure et composition des planètes telluriques**

Les planètes telluriques sont caractérisées par des structures internes et compositions chimiques distinctes (Figure I 9), qui peuvent témoigner d'une accrétion de matériel primordial distinct et/ou d'une évolution propre à chaque planète (Figure I 10).



**Figure I 9** Structure interne des planètes telluriques et de la Lune. En gris et orange diffus sont représentés les manteaux planétaires tandis que les noyaux sont figurés en rouge. Le noyau interne solide terrestre est représenté en jaune (NASA).



**Figure I 10** (a) Temps de formation des noyaux de fer après la formation des CAI en fonction des rayons planétaires (Kleine et al. 2002). (b) Concentrations en FeO des manteaux planétaires représentées en fonction des fractions massiques des noyaux métalliques (Richter et al. 2006).

### 3.2.1 Terre

Les données sismologiques et géochimiques largement accessibles sur Terre en font naturellement la planète la mieux renseignée en terme de structure interne et composition chimique. Elle est constituée d'une graine (noyau interne) solide, d'un noyau liquide tous deux riches en Fe et Ni (Birch 1964) ségrégué ~32 Ma après la condensation des CAI (Kleine et al. 2002), d'un manteau silicaté et d'une croûte silicatée hétérogène issue de la différenciation du manteau à ~4.47 Ga (Hofmann 1988; Boyet and Carlson 2005; Caro and Bourdon 2010; Rizo et al. 2012).

Les données géochimiques et sismologiques, couplées aux données expérimentales et physico-chimiques ont permis d'assez bien contraindre la composition minéralogique du manteau terrestre (Figure I 11) (Dziewonski and Anderson 1981; Wang et al. 1994; Kesson et al. 1998; Andrault et al. 2001; Litasov and Ohtani 2002; Murakami et al. 2005). Il en ressort que sa composition chimique est assez homogène en éléments majeurs et a une minéralogie très simplifiée, contrairement à la croûte dont l'hétérogénéité chimique résulte de processus complexes de différenciation chimique tels que la fusion partielle, la cristallisation fractionnée ainsi que des remaniements tectoniques et processus métamorphiques et sédimentaires. Les discontinuités sismiques du manteau terrestre, associées aux changements de densité et propriétés

élastiques sont notamment bien corrélées avec les transitions de phase déterminées expérimentalement pour une composition pyrolitique (estimation de la composition de la Terre silicatée globale).

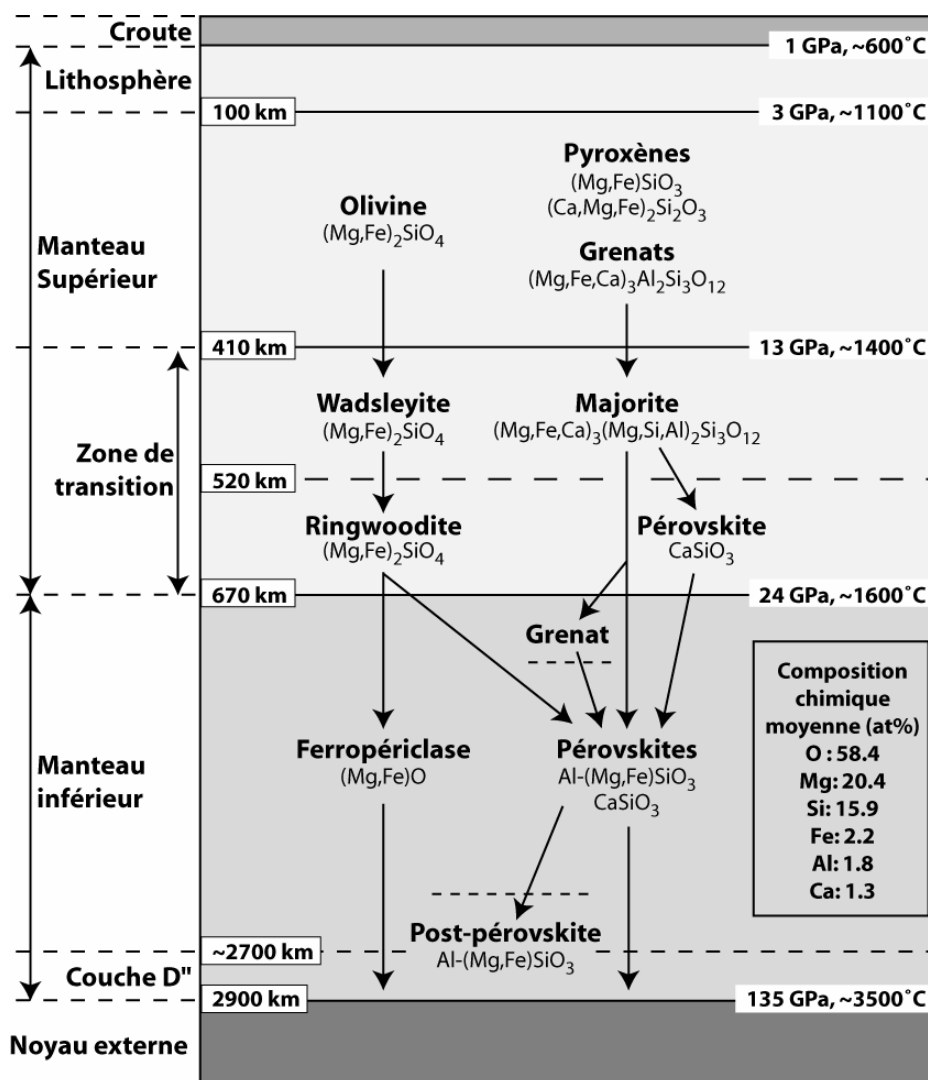
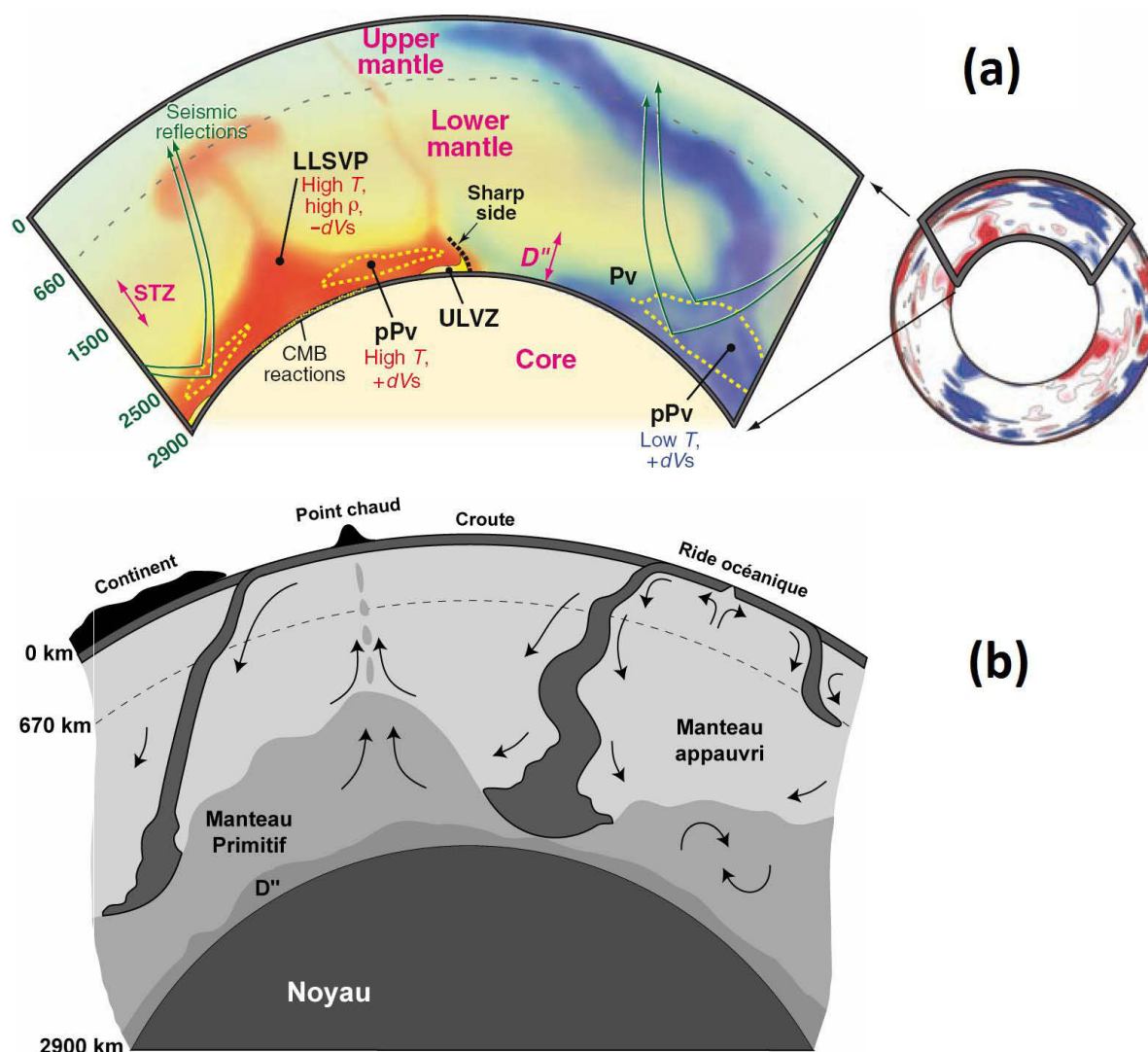


Figure I 11 Minéralogie du manteau terrestre pour une composition pyrolitique depuis la base de la lithosphère jusqu'à la couche D'' (Brunet et al. 2009).

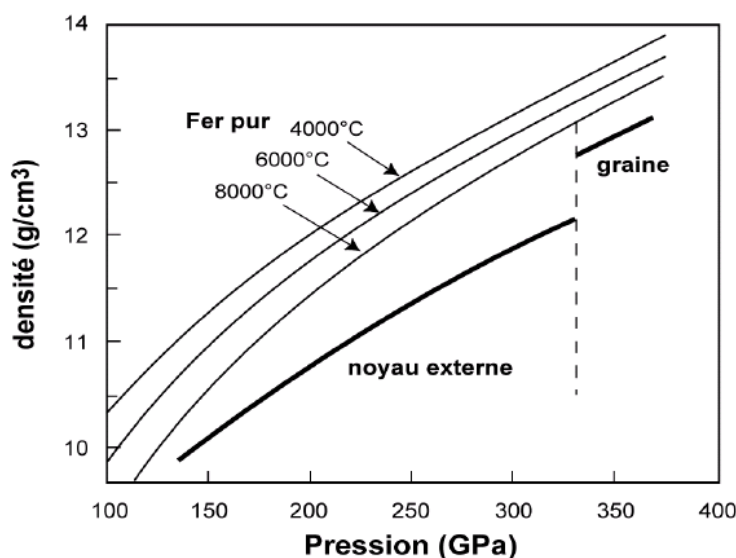
Néanmoins les compositions en éléments traces et isotopiques montrent clairement la présence d'hétérogénéités chimiques dans le manteau qui pourraient tout aussi bien suggérer la présence de réservoirs chimiques distincts à des échelles macroscopiques que la préservation

d'hétérogénéités chimiques et isotopiques sur des échelles plus localisées (Kurz et al. 1982; Allègre et al. 1995; Albarède 2005; Tackley 2007). Les avancées en tomographie sismiques ont également mis en évidence la présence dans le manteau de larges structures très contrastées en vitesses sismiques, et qui correspondent aux plaques lithosphériques subduites froides et à des zones à faible propagation des ondes de cisaillement (LLSVP) plus chaudes et qui pourraient traduire la préservation d'un manteau primitif (non différencié) qui aurait échappé au brassage de la convection mantellique (Figure I 12).

La sismologie a également révélé l'existence d'une couche très hétérogène à l'interface entre manteau et noyau (la couche D''), caractérisée par (1) la présence d'une phase post-pérovskite de structure cristallographique différente des autres phases minérales mantelliques ( $\text{CaIrO}_3$ ), (2) par l'accumulation de résidus de plaques lithosphériques subduites, (3) par la potentialité de préservation d'un réservoir mantellique primitif ayant résisté au brassage de la convection mantellique et (4) par des zones à très faible propagation des ondes de cisaillement (ULVZ) dont l'origine reste encore incertaine. Ces dernières peuvent en effet tout autant résulter de (1) la fusion partielle du manteau liée à la couche limite thermique en contact avec le noyau, que (2) d'échanges chimiques avec le noyau liquide. D'autre part, plusieurs études basées sur les comparaisons entre données sismiques et modèles de profils de vitesse sismique (déterminés à partir de données expérimentales) mettent en évidence une différence en composition chimique moyenne du manteau inférieur par rapport au modèle pyrolitique, notamment un enrichissement en silice et en fer (Mattern 2005; Mattern et al. 2005; Samuel et al. 2006; Murakami et al. 2012).



Le noyau terrestre, constituant le tiers de la masse totale de la Terre, est principalement composé de Fe et Ni, avec très probablement des proportions relatives chondritiques (Fe/Ni~17%) (Birch 1964; McDonough and Sun 1995). Les données sismologiques ont toutefois montré que la densité du noyau externe liquide était de 10% inférieure à celle du Fe pur dans les conditions du noyau (Figure I 13). L'effet négligeable du nickel sur la densité du fer (Mao et al. 1990), a conduit à considérer environ 10% d'éléments légers additionnels dans le noyau externe (Jeanloz 1990; Poirier 1994). Le noyau interne solide présente également un déficit de densité, mais moins important correspondant à 4-5% par rapport à celle du fer pur dans les conditions du noyau (Fiquet et al. 2001; Mao et al. 2001). La nature et les proportions des éléments légers du noyau terrestre restent encore discutées et d'une importance cruciale pour la reconstitution de la composition chimique de la Terre globale. Ces éléments doivent être caractérisés par une abondance cosmochimique suffisante, être soluble dans le métal liquide riche en fer lors de la ségrégation du noyau, abaisser la température du point de fusion du fer et éventuellement fractionner dans le liquide lors de la cristallisation du noyau. Les éléments répondant le mieux à ces critères sont le soufre, le silicium, l'oxygène, le carbone, le phosphore et l'hydrogène (Poirier 1994; Hillgren et al. 2000).

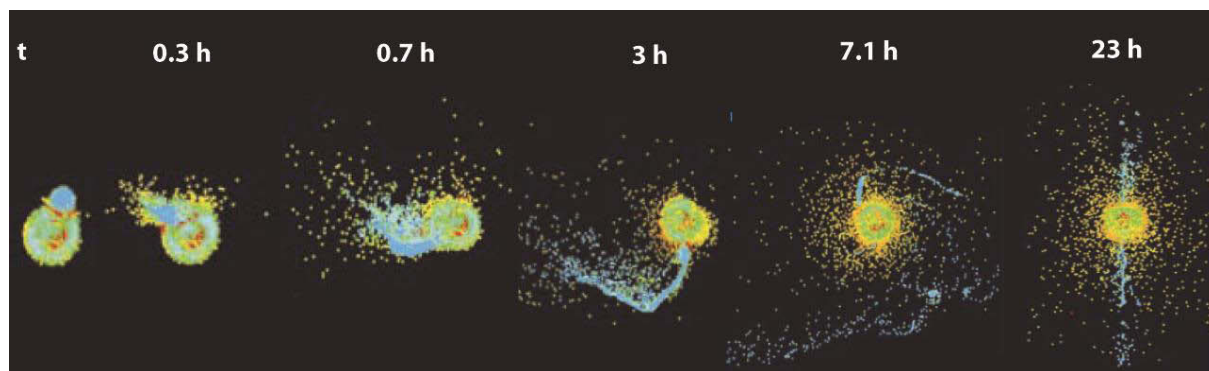


**Figure I 13** Comparaison entre les densités du noyau externe et de la graine avec celle du fer pur dans les conditions de pression et température du noyau terrestre. Le déficit en densité du noyau par rapport au fer pur implique la présence d'éléments légers (Uchida et al. 2001).



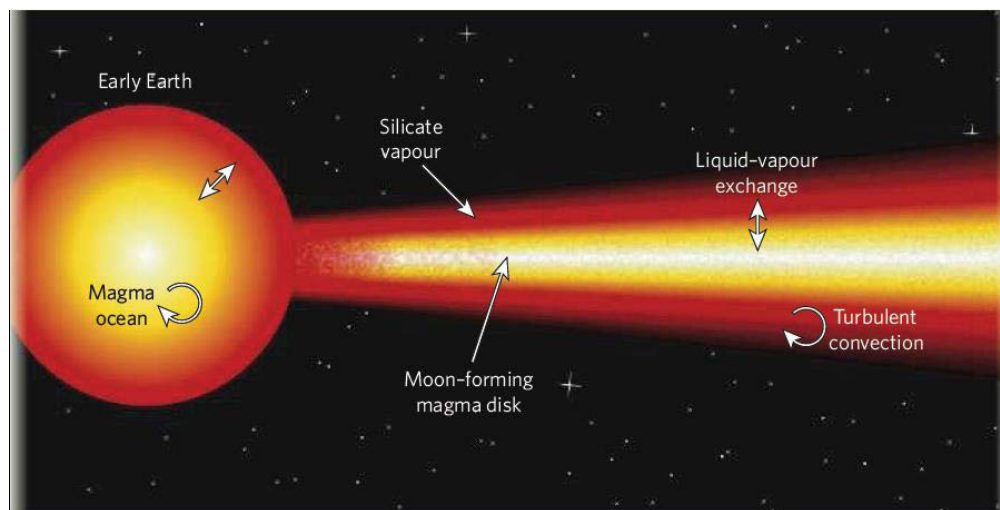
### **3.2.2 Lune**

La Lune est caractérisée par une très faible densité totale (3.34) et donc d'un noyau de très faible taille (3% de la masse de la planète). Plusieurs hypothèses ont été proposées pour expliquer l'origine de la formation de la Lune : (1) la fission d'une proto-Terre, à la vitesse de rotation trop élevée et donc gravitationnellement instable (O'Keefe 1969; Wise 1969), (2) la capture d'un astéroïde par les forces gravitationnelles terrestres et sa mise sous orbite terrestre (Gerstenkorn 1969), (3) l'accrétion synchrone de la Lune sur l'orbite terrestre parallèlement à la Terre (Ringwood 1970) et (4) la collision de la Terre avec un corps planétaire, Theia, d'une taille similaire à Mars conduisant à l'incorporation d'une partie de l'impacteur et à l'éjection puis l'accrétion de l'autre partie pour former la Lune (Hartmann and Davis 1975; Cameron and Ward 1976) (Figure I 14). Aucune de ces quatre hypothèses n'arrive à l'heure actuelle, à expliquer toutes les caractéristiques géophysiques, géochimiques et astrodynamiques du système Terre-Lune. Néanmoins la dernière théorie de l'impact géant est la mieux acceptée par la communauté scientifique, tant elle répond parfaitement aux contraintes astrodynamiques et géophysiques et partiellement aux données géochimiques. En effet, les calculs dynamiques montrent qu'une collision oblique (non frontale), de la proto-Terre avec l'astéroïde, Theia, permet de reproduire le moment angulaire du système Terre-Lune et leurs masses respectives et conduit à l'intégration importante du noyau de l'impacteur par la Terre (Canup and Asphaug 2001). Cette théorie est également en accord avec les modèles d'accrétion planétaire qui suggèrent que les dernières étapes de l'accrétion planétaire sont caractérisées par des bombardements violents de planétoïdes.



**Figure I 14** *Simulations numériques d'un impact conduisant à la formation de la Lune. Les couleurs des particules représentent leur énergie (allant de très élevée : rouge puis jaune aux plus faibles : bleu) (Canup and Asphaug 2001).*

Néanmoins, cette théorie reste encore difficile à faire coïncider avec les observations géochimiques des échantillons lunaires. En effet les simulations d'impact qui concordent avec les propriétés physiques du système Terre-Lune correspondent à une collision oblique de Théïa avec la Terre, qui conduit à l'accrétion par la Lune d'une majorité de matériel issu de l'impacteur. Or malgré les compositions chimiques élémentaires différentes de la Terre et la Lune (voir Figure I 25 et Figure I 26), leurs compositions isotopiques sont très proches, notamment en O, Fe, H, Si, Mg, Ti, K, W, Cr (Humayun and Clayton 1995; Clayton and Mayeda 1996; Lugmair and Shukolyukov 1998; Weyer et al. 2005; Touboul et al. 2007; Armitage et al. 2012; Fitoussi and Bourdon 2012; Zhang et al. 2012; Saal et al. 2013; Sedaghatpour et al. 2013). Une homogénéisation aurait pu être possible pour les isotopes d'éléments volatils dans le nuage de vapeur et de liquide issu de l'impact géant (Figure I 15) (Pahlevan and Stevenson 2007), mais cette rééquilibration n'aurait pas pu être efficace pour les éléments réfractaires qui sont susceptibles de condenser plus rapidement.

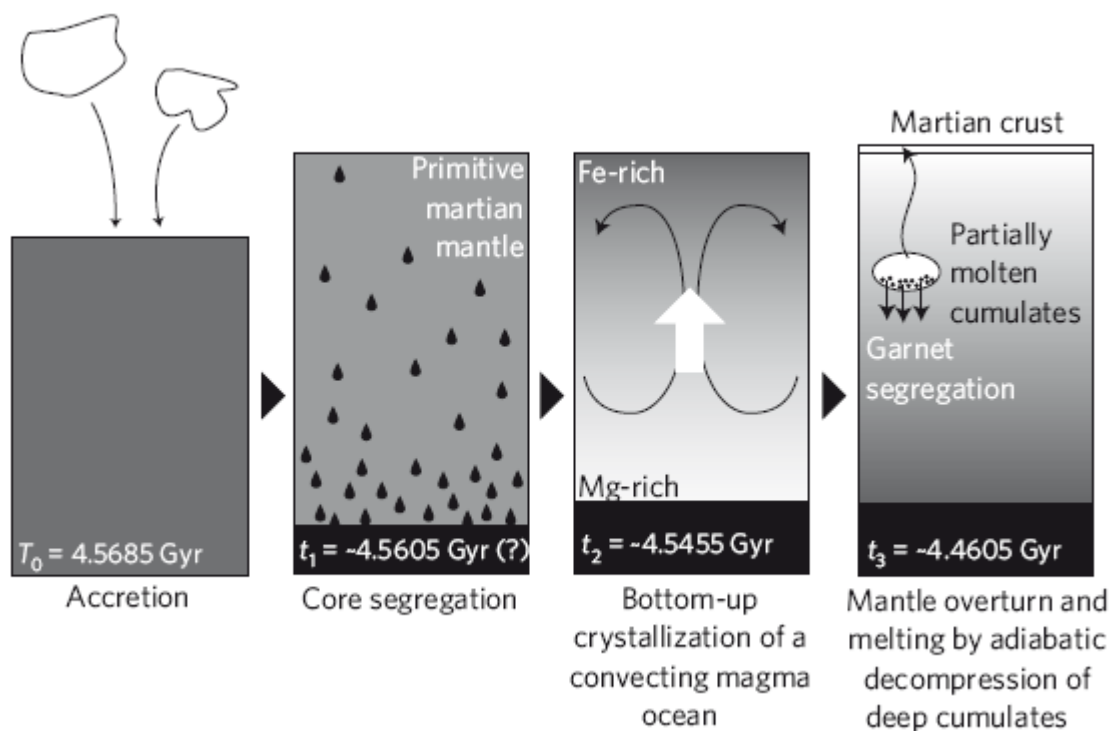


**Figure I 15** Si la Lune s'est formée par un impact entre un astéroïde et la proto-Terre, l'énergie libérée par la collision aurait pu vaporiser une portion de la couche externe de silicate pour former un disque de magma et de vapeur silicatée connectés à la Terre à travers une atmosphère de silicate dense. Une convection turbulente dans ce disque peut alors avoir permis une homogénéisation des deux corps en une centaine d'années (Pahlevan and Stevenson 2007). Ce mécanisme pourrait expliquer les compositions isotopiques identiques de l'oxygène observées dans les échantillons terrestres et lunaires (Halliday 2007).

### **3.2.3 Mars**

Mars est constituée d'un noyau métallique, d'un manteau et d'une croûte silicatés. Elle est caractérisée par un noyau de plus petite taille que son homologue terrien (20% de la masse totale de la planète) riche en Fe, Ni et S (~14 wt% de soufre) et d'un manteau plus riche en FeO et en éléments modérément volatils que le manteau terrestre. Les différentes missions spatiales ont permis de bien caractériser la surface martienne composée essentiellement de basaltes et de différents sédiments résultant de l'altération des basaltes. En raison de l'absence de tectonique des plaques, ou du moins de sa rapide extinction (Breuer and Spohn 2003), la préservation des cratères d'impact et leurs positions relatives aux coulées de laves ont permis d'assez bien caractériser l'histoire géologique de Mars (Hartmann and Neukum 2001; Bibring et al. 2006).

D'autre part, les météorites martiennes (SNC, Shergottites, Nakhilites et Chassignites) qui représentent en majorité des roches cumulatives (péridotites, pyroxénites et dunites) montrent de très grandes variations isotopiques qui traduisent une très faible homogénéisation du manteau martien depuis sa différenciation (Borg et al. 1997). Les météorites martiennes offrent alors une opportunité unique d'étudier les étapes successives de différenciation du manteau martien (Harper et al. 1995). Les anomalies en  $^{142}\text{Nd}$  et  $^{182}\text{W}$  montrent notamment une différenciation très précoce du noyau (13 Ma) et du manteau martien (moins de 100 Ma) (Blichert-Toft et al. 1999; Kleine, Munker et al. 2002). Les découplages des systèmes Sm/Nd, Lu/Hf et Hf/W ont également montré une histoire complexe de la différenciation du manteau martien marquée par une cristallisation progressive de l'océan magmatique, de plus en plus enrichi en fer, suivi d'effondrement des piles denses superficielles (« overturn ») et de fusion partielle profonde par décompression adiabatique pour former la croûte martienne (Elkins-Tanton et al. 2003; Debaille et al. 2009) (Figure I 16). Cette réorganisation plus stable des matériaux mantelliques est notamment susceptible d'avoir contribué à l'atténuation de la convection mantellique (et par conséquent le recyclage de croûte et tectonique des plaques) et à la formation d'une croûte et d'un relief latéralement asymétriques (« dichotomie hémisphérique »).



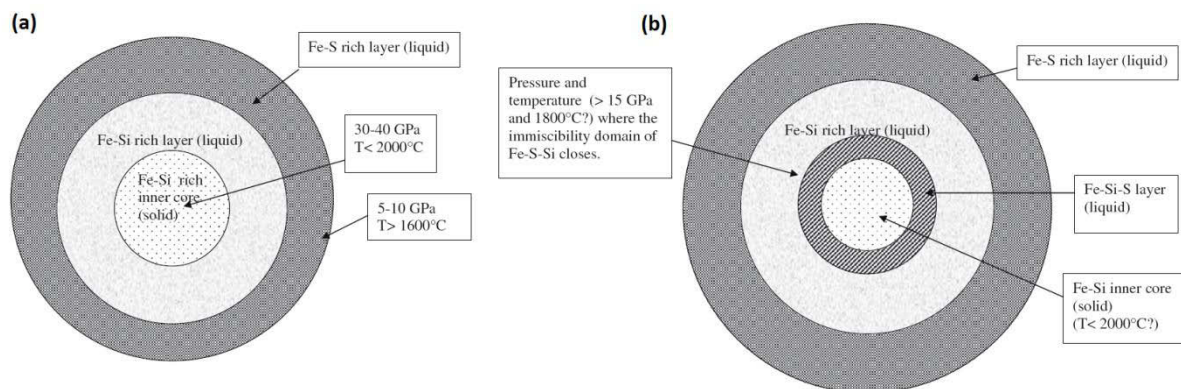
**Figure I 16** Schéma illustrant la possible évolution de la structure interne de Mars, marquée principalement par la ségrégation d'un noyau, l'inversement de la stratification de son manteau et la formation d'une croûte (voir texte pour plus de détails) (Debaille et al. 2009).

### 3.2.4 Mercure

La structure interne de Mercure est assez complexe mais notre connaissance de cette planète s'est largement améliorée depuis les résultats de la dernière mission spatiale MESSENGER à travers l'étude de son moment cinétique et de la composition chimique de sa surface (jusqu'à quelques dizaines de centimètres de profondeur). En effet les données spectrales orbitales ont permis de confirmer ses très faibles concentrations en FeO (0.2 à 4.5 wt%) (McClintock et al. 2008; Nittler et al. 2011) ainsi que ses concentrations relativement élevées en soufre (1 à 4 wt%) (Evans et al. 2012; Starr et al. 2012) qui suggèrent de très faibles fugacités d'oxygène (IW-2.6 à IW-7.3) (Zolotov et al. 2013). D'autre part les études de son moment cinétique ont permis de confirmer la présence d'un noyau de taille très importante (au volume et à la masse équivalents à 57% et 74% ceux de la planète entière respectivement) et de mettre en évidence la présence d'une couche de sulfure FeS entre le manteau et le noyau (Hauck II et al. 2013). La structure interne de Mercure est d'autant plus complexe que le noyau liquide riche en

Fe peut lui-même être subdivisé en couches de liquides métalliques immiscibles (riche en Si ou en S) (Malavergne et al. 2010) (Figure I 17). En effet, d'une part, la présence d'une graine et d'un noyau liquide est corroborée par le champ magnétique, très tôt détecté par la sonde Mariner 10 dans les années 70. D'autre part, la présence d'un tel noyau partiellement fondu implique la présence d'une quantité non négligeable d'impuretés pour abaisser sa température de fusion, ce qui est d'ailleurs confirmé par les faibles fugacités d'oxygène et les concentrations élevées du manteau silicaté en soufre, qui suggèrent un enrichissement du noyau total en soufre et silicium. Suivant les concentrations en S et Si initialement présents dans le noyau, leur présence conduirait à la séparation de deux liquides immiscibles soit riches en S ou en Si (Morard and Katsura 2010).

Plusieurs hypothèses ont été invoquées pour expliquer l'imposant noyau mercurien: (1) la perte d'une large portion de son manteau primitif à travers un ou plusieurs impacts violents d'astéroïdes (Benz et al. 1988; Benz et al. 2007), (2) l'évaporation de sa surface due aux hautes températures à proximité du soleil (Cameron 1985), (3) l'accrétion de matériel riche en métal, non échantillonné sur Terre à travers l'actuelle collection météoritique et ayant une composition différente de celle issue des modèles thermodynamiques de la nébuleuse primitive (voir Figure I 5) (Ebel and Alexander 2011; Saxena and Hrubiak 2014) ou (4) un fractionnement métal/silicate dans la nébuleuse solaire à proximité du soleil dû aux forces photophériques, qui conduisent à la séparation des matériaux faiblement et fortement conducteurs (Wurm et al. 2013). Néanmoins, les deux premières hypothèses impliquent un appauvrissement de Mercure en éléments volatils, en contradiction avec les récentes concentrations élevées en S, Na et K relevées sur sa surface (McCubbin et al. 2012; Peplowski et al. 2014). Les deux dernières hypothèses sont plus en accord avec les récentes données spatiales et leur confrontation avec les données expérimentales et thermodynamiques. En effet une récente étude basée sur le partage du soufre entre métal et silicate à 1 bar a montré que la composition globale de Mercure est probablement différente de celle des autres planètes du système solaire, notamment avec des rapports Fe/Si et S/Si plus élevés (Figure I 40a) (Chabot et al. 2014).



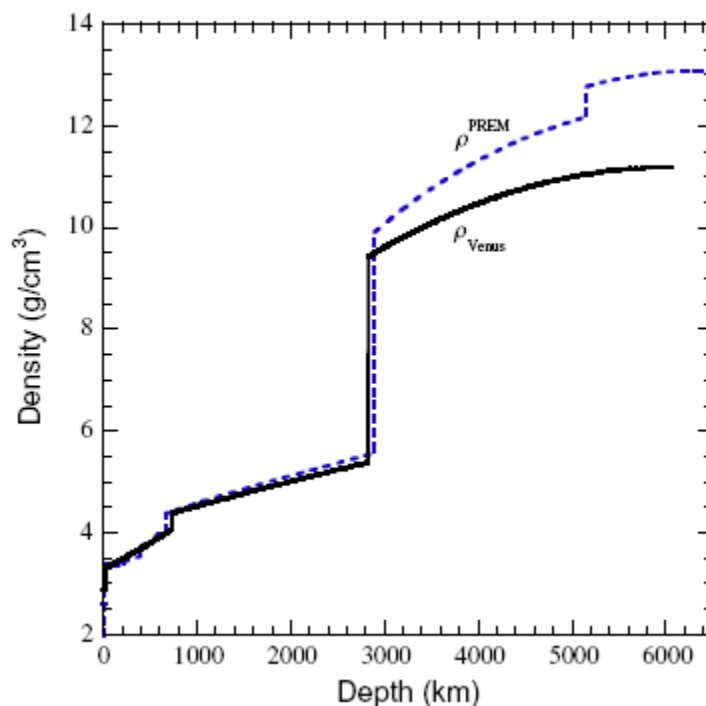
**Figure I 17** Schéma montrant la possible structure interne du noyau de Mercure due à l'immiscibilité des sulfures liquides et des alliages de fer et silicium liquides à basse pression (Malavergne et al. 2010; Morard and Katsura 2010).

### 3.2.5 Vénus

Vénus a une taille et une structure interne assez proche de celle de la Terre. En effet elle est constituée d'un noyau métallique riche en Fe et Ni et entièrement liquide, d'à peu près la même taille que celui de la Terre, d'un manteau silicaté et d'une croûte basaltique (Fegley 2003; Aitta 2012) (Figure I 18). La particularité de Vénus par rapport aux autres planètes telluriques est l'absence de son champ magnétique. En effet, tandis que les champs magnétiques terrestres et mercuriens sont toujours en activité et que sur Mars et sur la Lune des champs magnétiques rémanents sont encore détectés en surface ; le champ magnétique de Vénus est quasi absent et provient majoritairement des interactions entre l'ionosphère et les vents solaires. L'absence de ce champ magnétique est principalement liée à l'histoire thermique de la planète. En effet, tandis que le champ magnétique terrestre est généré par la convection du noyau liquide, dont la concentration en éléments légers est en perpétuelle augmentation à travers la cristallisation de la graine, l'absence de champ magnétique vénusien indique que le refroidissement de son noyau n'est pas assez efficace.

Les raisons de cette faible convection dans le noyau vénusien ne sont pas encore tout à fait élucidées, mais peuvent être attribuées (1) à la très faible vitesse de rotation de Vénus sur elle-même (période de rotation de 243 jours), limitant les effets des forces de Coriolis sur la convection du noyau liquide, (2) un faible gradient thermique au sein de la planète dû à l'absence

de tectonique des plaques, qui sur Terre permet de refroidir le manteau et d'entretenir de forts gradients thermiques entre le manteau et le noyau (Nimmo 2002) ou (3) à des températures initiales élevées de Vénus ne permettant pas la nucléation assez précoce et importante du noyau interne pour soutenir la dynamo à travers la libération d'énergie gravitationnelle (Stevenson et al. 1983).



**Figure I 18** Comparaison entre le profil de densité de Vénus (en noir) avec celui de la Terre (en pointillés bleus) (Aitta 2012).

### 3.3 Les météorites, témoins de l'histoire du système solaire primitif

A l'exception de quelques échantillons lunaires et martiens et de quelques chondrites carbonées d'origine cométaire, la grande majorité des météorites proviennent de la Ceinture Principale d'Astéroïdes. Les collisions entre astéroïdes de la Ceinture, issues d'interactions gravitationnelles avec Jupiter induisent une modification de leurs orbites pour croiser celles des

planètes telluriques. La préservation de cette zone a alors permis d'accéder à travers les météorites à toutes les étapes de formation et de différenciation des corps planétaires. L'échantillonnage direct de l'astéroïde Itokawa par la mission Hayabusa a notamment permis de confirmer la provenance des météorites dans la Ceinture puisque les échantillons récupérés se sont avérés être de même composition que les chondrites LL (Nakamura et al. 2011).

### **3.3.1 Les chondrites**

Les études pétrographiques et géochimiques ont permis d'établir divers types de classification des météorites. La classification la plus commune distingue les chondrites, météorites « primitives » (non différenciées) des achondrites qui représentent le résultat d'une différenciation chimique des chondrites. Les chondrites correspondent à l'équivalent cosmique des roches sédimentaires, puisqu'elles résultent de l'agglomération des différents solides présents dans la nébuleuse solaire. Elles se composent :

- **de chondres**, qui constituent des objets sphériques contenant des silicates (olivines et pyroxènes), de métaux et sulfures et d'une mésostase vitreuse ou dévitrifiée (Figure I 19b). La forme sphérique des chondres suggère une formation par solidification de gouttelettes de liquide dans un environnement sans gravité. Plusieurs types de mécanismes, encore débattus, ont été invoqués pour expliquer l'origine de la fusion des matériaux précurseurs contenus dans les chondres. Ceux qui s'accordent avec les évolutions thermiques enregistrées par les chondres impliquent (i) une propagation d'ondes de chocs du proto-soleil au disque proto-planétaire (Desch et al. 2005), ou (ii) une irradiation ou décharge électrique causée par le proto-soleil (Shu et al. 1996; Shu et al. 2001).

- **de métaux et sulfures**, qui peuvent se trouver soit sous forme de grains isolés, soit inclus dans les chondres ou sur leurs surfaces. La présence de métaux et sulfures dans les chondres est généralement interprétée comme issue de processus de réduction (Zanda et al. 1994), de sulfuration (ou désulfuration) (Lee et al. 1992; Marrocchi and Libourel 2013) ou de recondensation (Connolly et al. 2001).

- **d'inclusions réfractaires**, qui font partie des constituants les plus rares et les plus primitifs des chondrites (Figure I 19c). Elles se présentent sous des formes irrégulières et sont formées de minéraux réfractaires (ayant une température de condensation élevée, voir Figure I 4). On en distingue deux catégories : les CAI (inclusions alumino-calciques), qui sont constituées des minéraux les plus réfractaires et les AOA (agrégats améboïdes à olivine) qui sont constituées

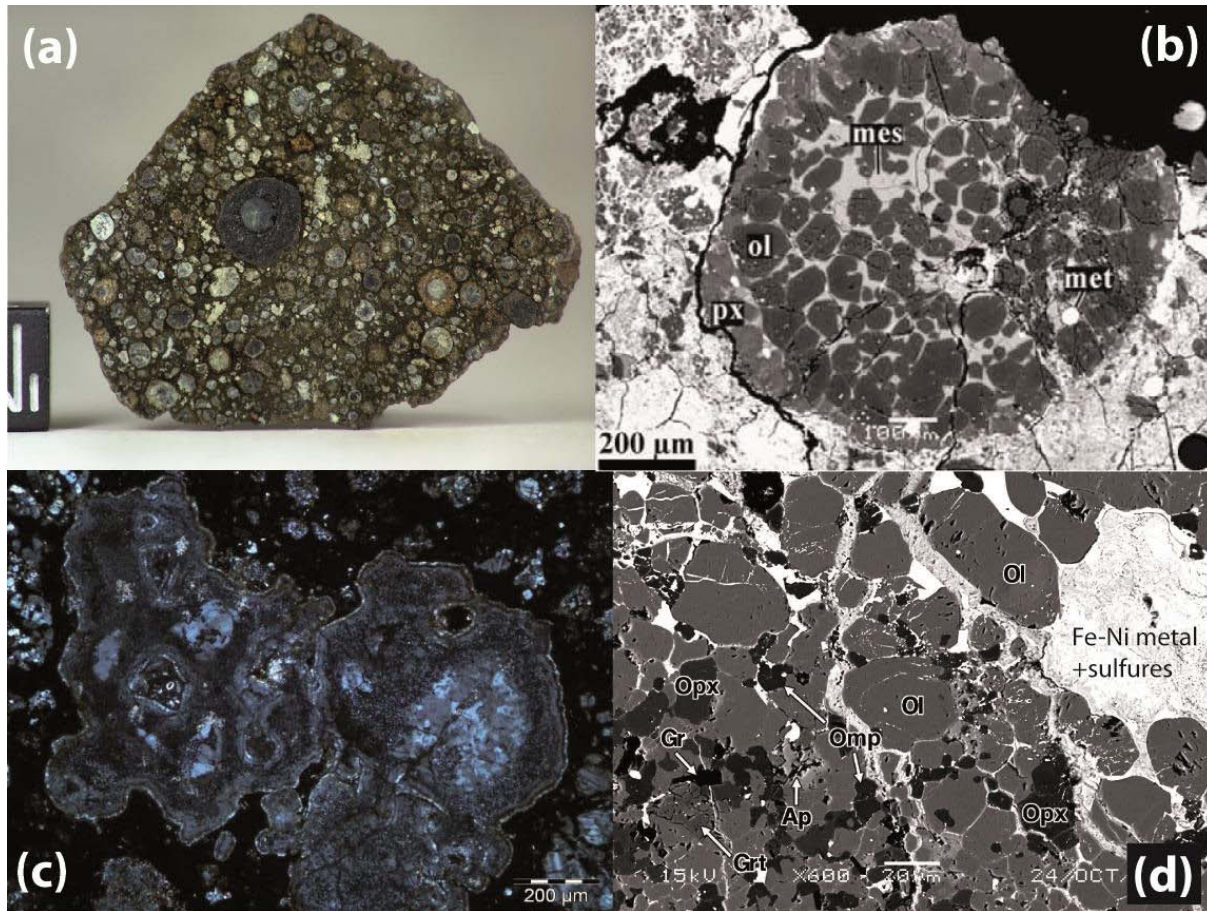


d'olivines, pyroxènes et autres minéraux silicatés moins réfractaires que ceux contenus dans les CAI. Les compositions des inclusions réfractaires suggèrent une formation par condensation du gaz nébulaire avec dans certains cas, des épisodes de fusion, potentiellement issus de processus équivalents à ceux enregistrés par les chondres. Les CAI représentent les objets les plus primitifs et les plus anciens de l'histoire du système solaire. Leurs datations ont permis d'estimer les plus vieux âges du système solaire, à 4,568 Ga (Amelin et al. 2010; Bouvier and Wadhwa 2010).

- **d'une matrice hétérogène**, cimentant les composants décrits plus haut et de composition variable suivant le type de chondrites. Cette matrice peut être constituée de silicates, d'oxydes, de sulfures, de sulfates, de carbonates, de métal, de composés organiques, ainsi que des minéraux hydratés (tels que les phyllosilicates).

- Les matrices des chondrites peuvent également contenir **des clastes** de nature et composition très diverses et qui sont issus soit (i) de la destruction et reconstitution de condensats nébulaires (Kurat et al. 1987) (ii) de l'agrégation d'un matériau chondritique ayant subi une altération ou un métamorphisme à un degré différent de celui de la chondrite hôte car provenant d'un régolithe (Bunch and Chang 1983), (iii) de la réaction avec un gaz nébulaire avant son incorporation dans le corps parent (Johnson et al. 1990), ou (iv) de l'incorporation de fragments du même corps parent ayant subi un métamorphisme, une différenciation ou une altération affectant le corps parent (Kojima and Tomeoka 1996; Kimura et al. 2013). Une étude récente a notamment mis en évidence la présence de clasts éclogitiques (à omphacite et pyrope) dans des chondrites CR (Kimura et al. 2013) (Figure I 19d). Ces matériaux formés à haute pression (2.8-4.2 GPa) et dans des conditions différentes de celles généralement retrouvées dans les veines de choc, suggèrent la présence de corps parents de taille importante très tôt dans l'histoire du système solaire.

- Les matrices peuvent également contenir, très rarement, **des grains présolaires**, reconnaissables à leurs compositions isotopiques très différentes des autres objets du système solaire (Zinner 2007). Ces grains sont des reliques des matériaux présents avant la formation du système solaire, synthétisés dans des systèmes stellaires ayant préexisté avant le Soleil et ayant survécu aux processus de destruction des milieux interstellaires et du disque proto-planétaire (Guillet et al. 2009).



**Figure I 19** Exemples (a) d'une chondrite carbonée, (b) d'un chondre (de type I) constitué d'olivine magnésienne, de pyroxène en bordure, de mésostase vitreuse et de Fe métallique (Krot et al. 2009), (c) d'une inclusion réfractaire de la météorite de Vigarano (CV3) (Jacquet 2012) et (d) d'un claste éclogitique issu d'une chondrite CR constitué d'olivine, d'orthopyroxène, de métal, de sulfures, de grenat, d'omphacite et d'apatite (Kimura et al. 2013).

**Table 1** *Variation des principaux constituants des chondrites (Krot et al. 2009).*

<b>Groupe</b>	<b>Inclusions réfractaires (vol%)</b>	<b>Diamètre chondres (mm)</b>	<b>Chondres (vol%)</b>	<b>Métal (vol%)</b>	<b>Matrice (vol%)</b>	<b>Fréquence (%)</b>
<i>Carbonées</i>						
CI	<0.01		<5	<0.01	95	0.5
CM	5	0.3	20	0.1	70	1.6
CO	13	0.15	40	1-5	30	0.5
CV	10	1	45	0-5	40	0.6
CR	0.5	0.7	50-60	5-8	30-50	0.3
CH	0.1	0.02-0.09	~70	20	5	0
CBa	<0.1	~5	40	60	<5	0.1
CBb	<0.1	~0.5	30	70	<5	0
CK	4	0.8	15	<0.01	75	0.2
<i>Ordinaires</i>						
H	0.01-0.2	0.3	60-80	8	10-15	34.4
L	<0.1	0.5	60-80	3	10-15	38.1
LL	<0.1	0.6	60-80	1.5	10-15	7.8
<i>Enstatite</i>						
EH	<0.1	0.2	60-80	8	<0.1-10	0.9
EL	<0.1	0.6	60-80	15	<0.1-10	0.8
<i>Autres</i>						
K	<0.1	0.6	20-30	6-9	70	0.1
R	<0.1	0.4	>40	<0.1	35	0.1

### **3.3.2 Les achondrites**

Les achondrites correspondent à des météorites issus de corps parents ayant subi une différenciation chimique, telle que la ségrégation d'un noyau métallique, de la fusion partielle ou cristallisation fractionnée. Ainsi, les météorites de fer ou sidérites échantillonnent des noyaux métalliques de planétésimaux (voir (Goldstein et al. 2009) pour une revue). Les achondrites « pierreuses » correspondent à des fragments de « manteau » silicaté, pouvant lui-même s'être différencié par des processus ignés. Les échantillons lunaires et martiens correspondent également à des achondrites puisqu'ils échantillonnent les surfaces silicatées de leurs planète/satellite hôtes.

Les pallasites et les mésosidérites sont des achondrites mixtes contenant à la fois des métaux et des silicates et qui peuvent soit provenir de zones de transition entre manteau et noyau

de planétésimaux, soit d'un remaniement et échanges de fragments de planétésimaux différenciés et détruits par collision.

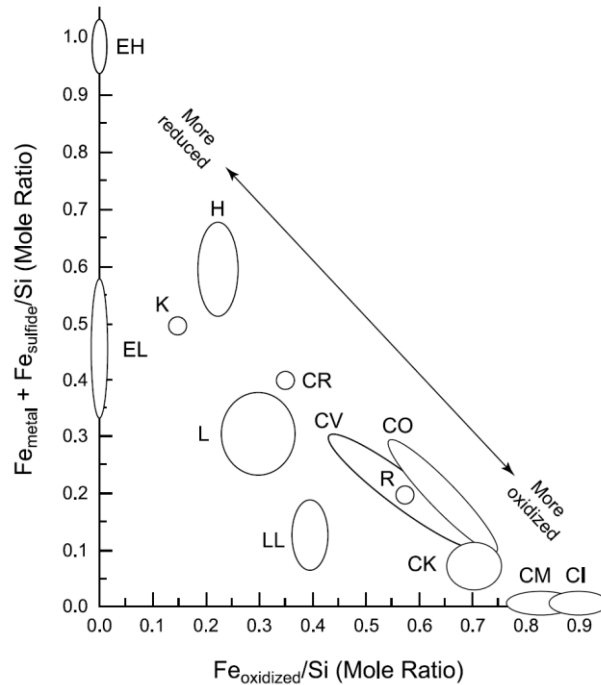
## **4. Hétérogénéités dans la nébuleuse solaire**

Plusieurs types de classification ont été établis pour mieux distinguer les diversités de météorites échantillonnées. Ces classifications sont basées sur leurs degrés de différenciation, leurs conditions d'oxydation, leur degré de métamorphisme ainsi que leurs compositions chimiques et isotopiques qui sont tous des éléments rendant compte de leur appartenance à un corps parent et de leur évolution à travers les processus nébulaires et astéroïdaux. Afin d'identifier les mécanismes de différenciation chimique des matériaux de la nébuleuse solaire, il est important de mettre en évidence les propriétés chimiques des éléments et en particulier leurs affinités mutuelles. La classification de Goldschmidt permet ainsi de différencier les éléments lithophiles qui ont des affinités pour les silicates (Si, Mg, Al, Ca, Na, K, Fe...), les éléments sidérophiles qui ont des affinités pour les métaux (Fe, Ni, Co, Mn, Pt, Mo, Au...), les éléments chalcophiles qui ont des affinités avec les sulfures (S, Fe, Se, Te, Cu, Ag...) et les éléments atmosphériques qui ont des affinités avec les phases fluides et les gaz (H, He, N, gaz rares...). Les affinités de ces éléments peuvent cependant varier en fonction des conditions physico-chimiques (pression, température, fugacités d'oxygène, de soufre, d'eau...). Par exemple, le calcium et le magnésium peuvent devenir chalcophiles en conditions très réductrices.

### **4.1 Fractionnement redox et métal-silicate**

Les chondrites ont des degrés d'oxydation variables qui s'expriment notamment par l'abondance relative en fer oxydé (dans les phases silicatées) et en fer métallique (dans les métaux et les phases soufrées) (Urey and Craig 1953) (Figure I 20). Les chondrites à enstatite (EC) et les chondrites carbonées (CC) sont notamment les deux types de chondrites aux états redox extrêmes, avec la présence de fer exclusivement dans les phases métalliques et sulfures pour les EC et une quasi-absence de fer métallique dans les CC. La comparaison entre les compositions chimiques des CAI et les modèles thermodynamiques basés sur des données expérimentales montrent que la nébuleuse solaire primitive était réduite (IW-7) et ne pouvait

conduire qu'à la condensation de matériaux pauvres en FeO au-delà de 800 K, température à laquelle la diffusion de FeO dans l'olivine est quasi-nulle (Grossman et al. 2008). Les conditions d'oxydation des chondrites ordinaires (OC) et carbonées (CC) sont donc susceptibles d'être issues de processus hors équilibre, notamment lors de la formation des chondres et avec des rapports poussières/gaz élevés. D'autre part, la minéralogie et la composition chimique des chondrites à enstatite ne peuvent être acquises qu'à des fugacités d'oxygène plus réduites que celles de la nébuleuse solaire (IW-9 à IW-13 à 900 K) et avec des rapports C/O élevés (0.83). Ceci montre alors que la nébuleuse a pu être hétérogène en O et C, ce qui est corroboré par la récente observation par des astrophysiciens du fractionnement des éléments très volatils (C, O, S) durant l'effondrement d'un disque proto-stellaire (étoile en formation dans le nuage moléculaire du Taureau) (Sakai et al. 2014). De plus, la comparaison entre les modèles thermodynamiques et les enrichissements en soufre des chondres suggèrent des interactions avec des gaz riches en éléments volatils dans la nébuleuse solaire à des fugacités d'oxygène plus oxydantes (>IW- 3) (Marrocchi and Libourel 2013).

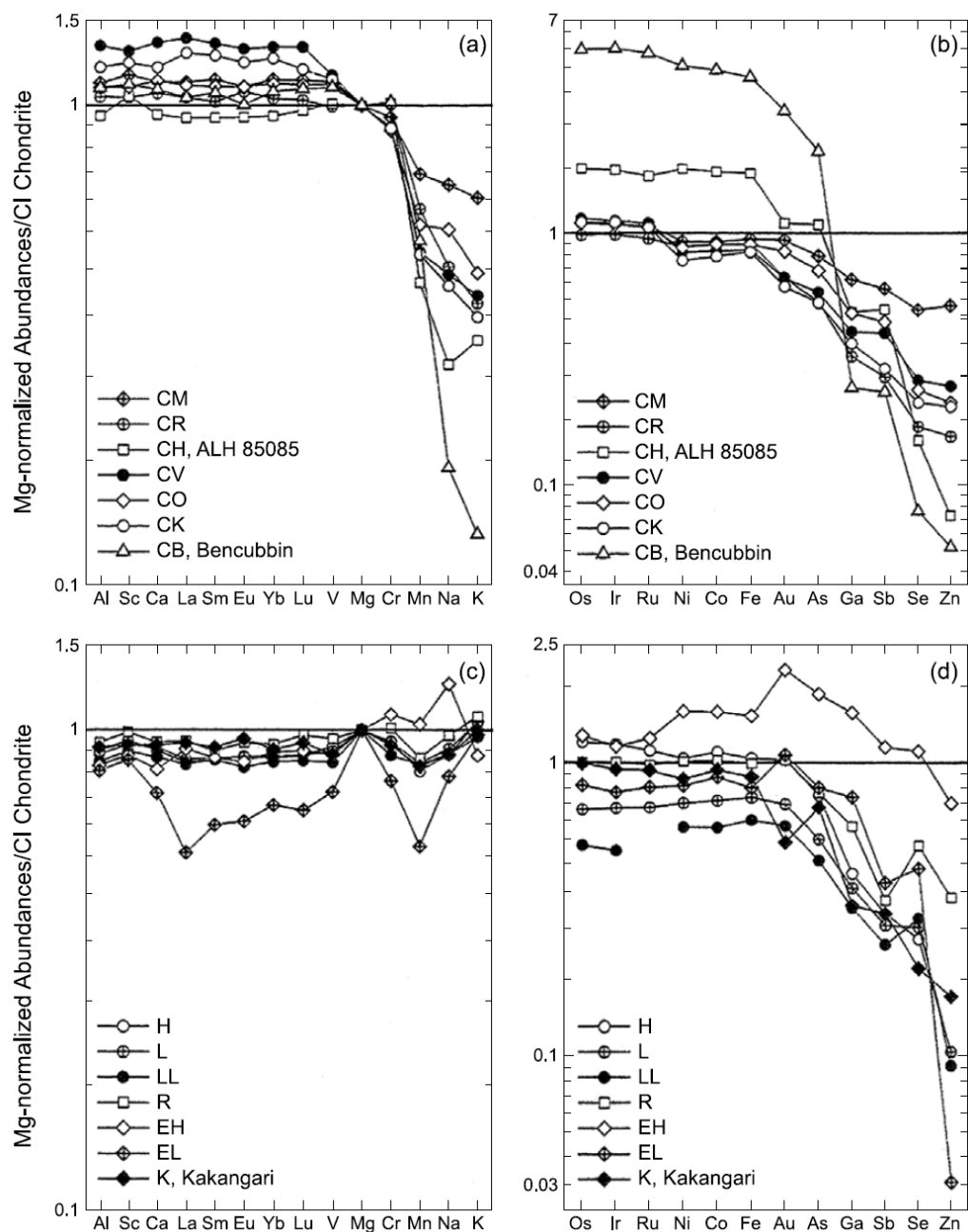


**Figure I 20** Diagramme Urey-Craig illustrant les proportions de fer oxydé et de fer réduit (normalisées à Si) dans les chondrites (Urey and Craig 1953; Brearley and Jones 1998).

Les chondrites montrent également des hétérogénéités du rapport Fe/Si, qui n'est proche de la valeur solaire (~1) que pour les chondrites EH et CI (Figure I 20). Toutes les autres chondrites, excepté les chondrites CB et CH, qui sont anormalement riches en métal, ont des rapports Fe/Si inférieur à celui de la photosphère solaire. Ce qui pourrait traduire un fractionnement des métaux et des silicates dont l'origine reste encore très mal connue et qui résulterait éventuellement de processus, magnétiques (Hutchison 2004), optiques (Wurm et al. 2013), géodynamiques (Zanda et al. 2009) ou d'une condensation de la nébuleuse avec des rapports C/O hétérogènes (Ebel and Alexander 2011) ou des pressions élevées (Saxena and Hrubciak 2014) (Figure I 5).

## **4.2 Fractionnement des éléments réfractaires/volatils**

Les concentrations chimiques des chondrites montrent toutes des appauvrissements en éléments volatils, dues aux températures élevées de la nébuleuse solaire. Cependant les chondrites CI ne sont appauvries qu'en éléments très volatils (H, He, N, C, Li...) (voir Figure I 3) et ont donc une composition chimique très proche de celle de la photosphère solaire. Etant donné que la masse du soleil représente 99.9% du système solaire, ces chondrites sont qualifiées de primitives et leur composition chimique est souvent considérée équivalente à celle de la nébuleuse. Les autres chondrites ont des compositions chimiques en éléments volatils le plus souvent plus faibles que les chondrites CI (Figure I 21). En effet, hormis les chondrites CH et CB qui sont anormalement enrichies en métal (et donc enrichies en éléments sidérophiles réfractaires), les chondrites carbonées sont enrichies en éléments réfractaires et appauvries en éléments volatils par rapport aux CI. Les chondrites ordinaires, chondrites à enstatite, R et K sont appauvries en éléments lithophiles par rapport aux CI. Mais à l'inverse des éléments sidérophiles, cet appauvrissement en éléments lithophiles n'est pas dépendant du degré de volatilité des éléments considérés (les spectres en éléments lithophiles sont plats).

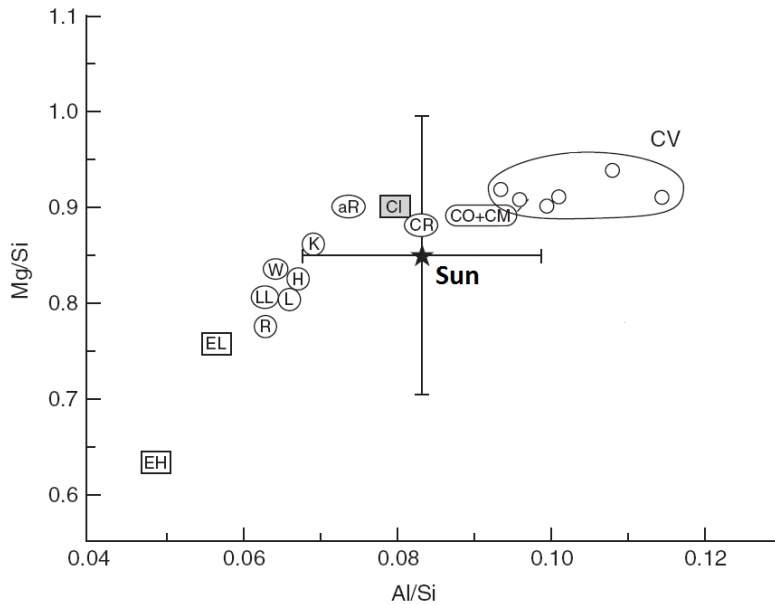


**Figure I 21** Variations des compositions chimiques des chondrites carbonées (a) et (b) et des chondrites ordinaires et à enstatite et des chondrites R et K (c) et (d). Les diagrammes (a) et (c) montrent les compositions chimiques en éléments lithophiles, tandis que les diagrammes (b) et (d) présentent les abondances en éléments sidérophiles et chalcophiles. Dans chaque diagramme, les éléments sont classés suivant leurs températures de condensation, les éléments les plus volatils se trouvant à droite des diagrammes (Krot et al. 2003).

Ce fractionnement en éléments volatils n'a pas encore été tout à fait élucidé, et a été précédemment interprété soit par (1) une condensation incomplète de la nébuleuse solaire à travers des pertes de gaz chauds avant le refroidissement total de la nébuleuse (Wasson and Chou 1974), ou (2) par une évaporation partielle d'un matériel de composition équivalente aux CI et à celle de la matrice (Anders 1964) ou alors (3) par un appauvrissement des éléments volatils antérieur aux processus nébulaires, hérité du milieu interstellaire (Yin 2005).

### 4.3 Fractionnement des rapports Mg/Si et Al/Si

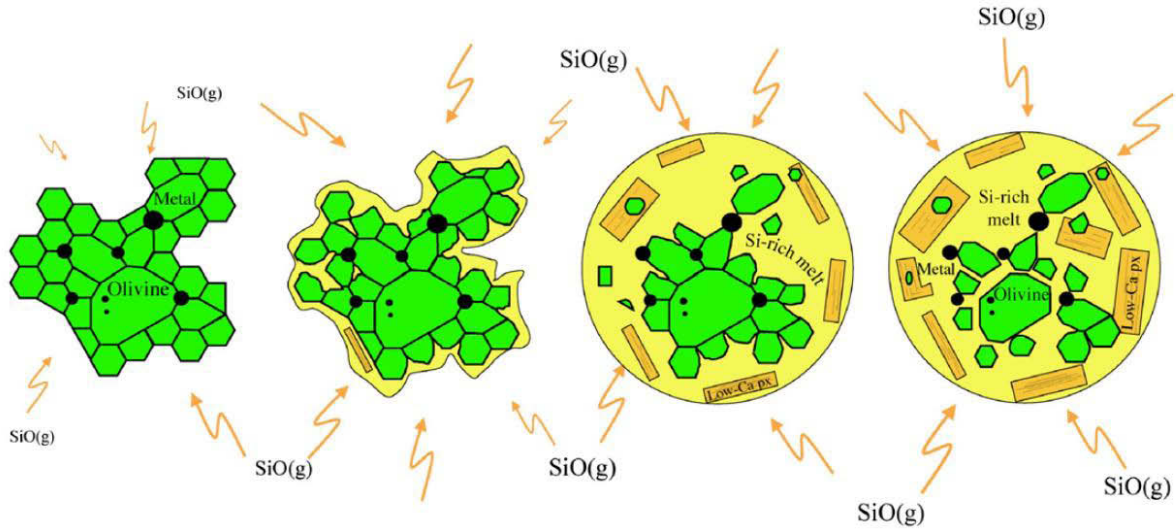
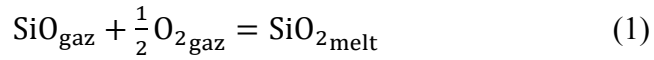
Les compositions relatives en Mg, Si et Al sont hétérogènes dans les chondrites. Les chondrites carbonées présentent notamment des rapports Mg/Si et Al/Si différents de ceux des autres chondrites, plus enrichies en Si (Figure I 22). Ce fractionnement peut être dû à la formation des chondrites non carbonées à partir d'un matériel de composition solaire appauvri en un composant riche en éléments réfractaires (Larimer and Anders 1970) ou enrichi en un composant au faible rapport Mg/Si (Hutchison 2004).



**Figure I 22** *Variation des rapports Mg/Si et Al/Si des chondrites et comparaison avec ceux du Soleil (O'Neill and Palme 1998).*

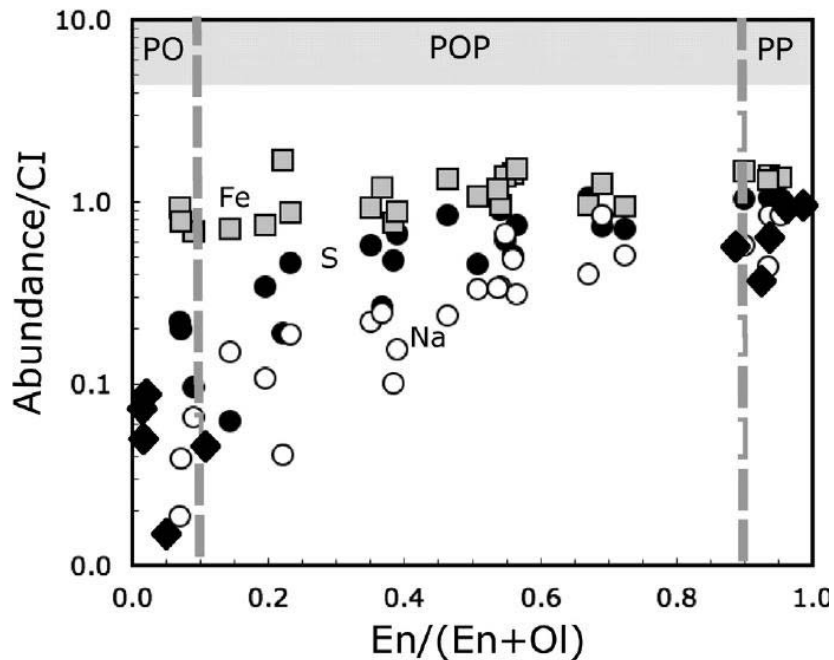


En outre, ce rapport est également hétérogène au sein des chondrites. En effet les chondres ont le plus souvent des rapports Mg/Si plus élevées que les matrices (Hezel and Palme 2010). De plus, les chondres sont eux-mêmes hétérogènes en composition, puisqu'ils sont enrichis en SiO<sub>2</sub> en périphérie (voir par exemple la bordure riche en pyroxène Figure I 19). Ces enrichissements simultanés à des appauvrissements en CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, suggèrent une augmentation de l'activité de la silice en bordure de chondre à travers des réactions entre les chondres et un gaz riche en SiO qui conduirait à la résorption des olivines précurseurs à travers les réactions (Libourel et al. 2006) (Figure I 23) :



**Figure I 23** Schéma illustrant la formation des chondres magnésiens à olivine porphyrique (de type I) constitués d'un composant relique à agrégats de forstérites granoblastiques (en vert) et d'un composant igné de verre silicaté (en jaune) contenant des pyroxènes (en marron). Les olivines reliques peuvent être issues de cumulus dunitiques de planétésimaux différenciés. A l'opposé, le composant igné a cristallisé à partir d'un liquide en équilibre avec les gaz nébulaires riches en SiO (Libourel and Krot 2007).

Quelque soit le mécanisme de formation de ces chondres, leur enrichissement en éléments modérément volatils tels que Na, K et S, à leurs périphéries, impliquent de fortes pressions partielles de ces éléments dans les gaz environnants, qui sont le plus souvent attribuées à des fractions élevées de chondres dans la nébuleuse, difficilement expliquées par les modélisations de disque protoplanétaire (Cuzzi and Alexander 2006; Alexander et al. 2008). Marrocchi & Libourel (2013) ont également mis en évidence une cristallisation de troilite et une solubilisation de soufre et enrichissement en sodium dans les bordures des chondres, simultanée à la cristallisation de pyroxènes (Figure I 24). Le gaz interagissant avec les chondres serait donc enrichi en SiO, S et Na.



**Figure I 24** Zonation chimique des chondres (de type I, de Vigarano) caractérisée par une augmentation en concentrations de S, Na et Si en s'éloignant du cœur des chondres. Cette zonation ne serait pas héritée des précurseurs des chondres mais générée par des interactions avec les gaz environnants lors de leur formation (voir figure 22) (Marrocchi and Libourel 2013).

## 4.4 Fractionnement isotopique

Les chondrites montrent des hétérogénéités en compositions isotopiques qui résultent de mélanges inefficaces des gaz et poussières de la nébuleuse après l'effondrement du nuage proto-solaire. A l'opposé, au sein de chaque corps planétaire, comme la Terre, Mars ou Vesta, les abondances en isotopes stables sont constantes, témoignant soit (1) d'une homogénéisation progressive au cours du temps du disque proto-planétaire, soit (2) de l'accrétion de matériaux dont la signature isotopique est homogénéisée lors de processus postérieurs de différenciation planétaire. Néanmoins, d'une planète à l'autre, les compositions isotopiques sont différentes, ce qui est en faveur de la deuxième hypothèse et d'une accrétion des planètes à partir de matériaux issus de régions spécifiques (Greenwood et al. 2005). Les isotopes de l'Oxygène  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  font partie de ceux dont le fractionnement est le plus important et qui servent généralement à confirmer les filiations entre météorites, et relever les hétérogénéités au sein des chondrites. Leurs fractionnements sont exprimés en fonction d'une référence, les rapports isotopiques de l'eau de mer terrestre (SMOW) :

$$\delta^{17,18}\text{O} = \frac{\left(\frac{^{17,18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{mesuré}}}{\left(\frac{^{17,18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{SMOW}}} - 1 \quad (3)$$

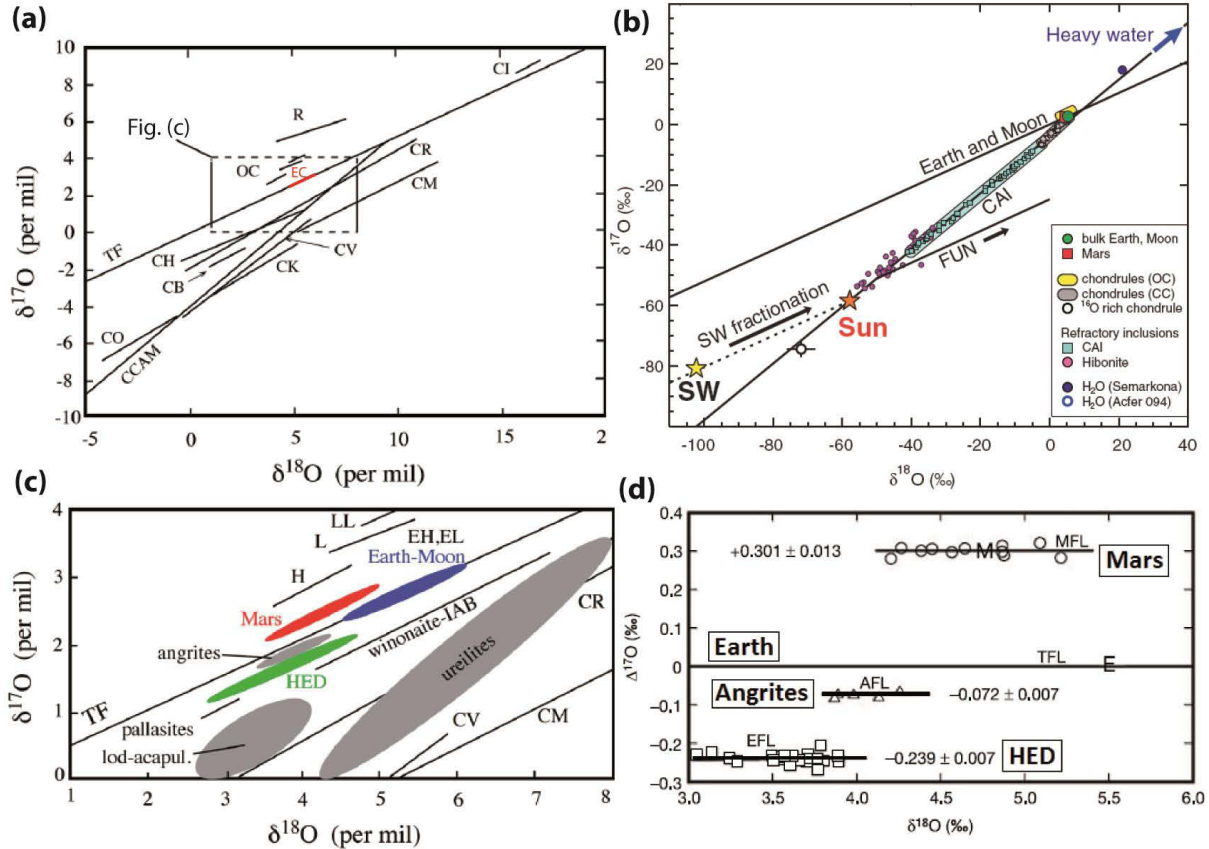
Au sein d'un même réservoir, lors d'un fractionnement de masse, les variations relatives de  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  par rapport à  $^{16}\text{O}$  sont proportionnelles et peuvent donc être exprimés par une constante  $\Delta^{17}\text{O}$ :

$$\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 * \delta^{18}\text{O} \quad (4)$$

C'est ainsi que des objets issus d'un même réservoir auront des  $\Delta^{17}\text{O}$  constants ou des valeurs  $\delta^{17}\text{O}$  linéairement corrélés à  $\delta^{18}\text{O}$  avec une pente de  $\frac{1}{2}$  (Figure I 25c). Tous les échantillons terrestres se trouvent sur une même ligne de fractionnement (TFL), de même que pour les échantillons martiens (MFL), pour les HED qui sont très probablement issus de l'astéroïde 4 Vesta situé dans la ceinture principale d'astéroïdes (EFL), ainsi que pour les angrites (AFL) (Greenwood et al. 2005) (Figure I 25c et d).

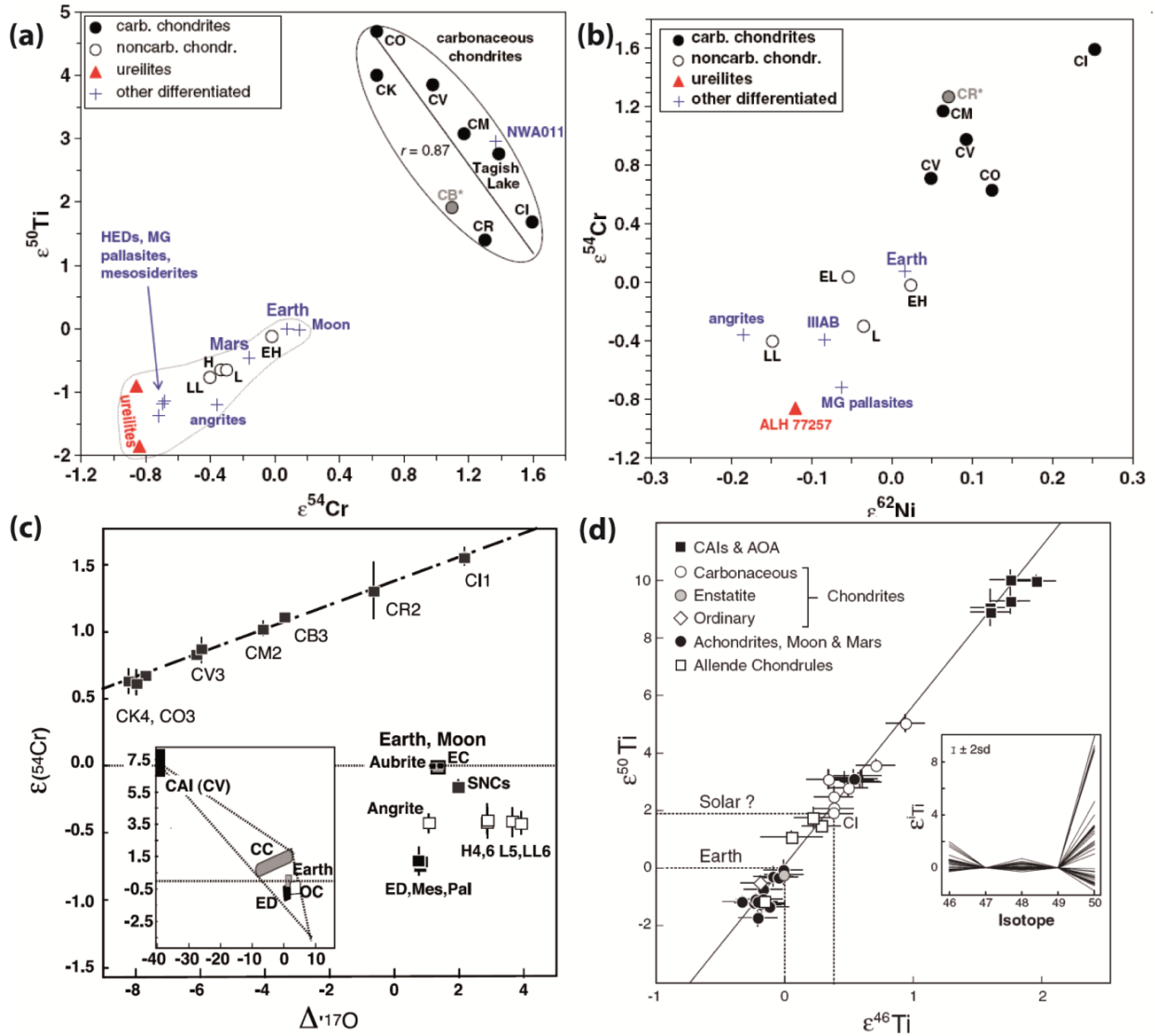
Néanmoins la plupart des chondrites carbonées ainsi que les inclusions réfractaires des chondrites Allende (CV3) décrivent une droite de pente 1 (la CCAM) (Clayton et al. 1973)

(Figure I 25b). L'origine de cette pente a longtemps été débattue et attribuée soit à l'ajout d' $^{16}\text{O}$  à la nébuleuse, soit à des réactions photochimiques impliquant des molécules CO dans la nébuleuse solaire (Richter et al. 2006). Les résultats de la mission Genesis ont permis de déterminer les valeurs solaires très pauvres en  $^{16}\text{O}$  et ainsi de confirmer l'enrichissement relatif des planètes telluriques en  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  par rapport au Soleil et aux inclusions réfractaires, via des réactions photochimiques de dissociation des molécules CO aux premiers stades de la formation du soleil (McKeegan et al. 2011). En effet les molécules  $\text{C}^{16}\text{O}$ ,  $\text{C}^{17}\text{O}$  et  $\text{C}^{18}\text{O}$  sont dissociées par des rayonnements ultra-violettes lointains (VUV) mais de longueurs d'onde différentes, spécifiques à chaque molécule. En raison de l'abondance de  $^{16}\text{O}$  (99.9%), la surface d'un nuage protostellaire illuminé par une étoile proche ou celle d'un disque circumstellaire éclairé par une étoile centrale verra des UV filtrés car ceux dissociant les  $\text{C}^{16}\text{O}$  seront largement absorbés par rapport aux autres UV (isotope self-shielding). Ainsi, plus du matériel est proche de ces « boucliers à UV », plus il sera enrichi en  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  par rapport à  $^{16}\text{O}$ . Une fois dissociés (à la même vitesse), les atomes  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  forment des molécules d'eau « lourdes » qui réagiront par la suite avec les silicates (Figure I 25b). L'évolution des compositions solaires riches en  $^{16}\text{O}$  à celles riches en  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  résulterait donc d'un mélange entre les deux composants des « eaux lourdes » et du soleil (McKeegan et al. 2011; Rumble III et al. 2011).



**Figure I 25** (a) Compositions isotopiques de l'oxygène des chondrites. TF représente la ligne de fractionnement terrestre et CCAM correspond à la droite de mélange des chondrites carbonées et de la chondrite Allende (Clayton 2007; Righter and O'Brien 2011). (b) Compositions isotopiques des vents solaires (SW), du Soleil (Sun, extrapolées à partir des mesures sur les vents solaires), des inclusions réfractaires (CAI et hibonites) et des eaux lourdes, se trouvant toutes sur une droite de pente proche de 1, issue de l'appauvrissement en isotopes  $^{16}\text{O}$  (voir texte pour plus de détails) (McKeegan et al. 2011). (c) Zoom de l'encadré dans le diagramme (a), où sont montrés les compositions isotopiques des chondrites, des manteaux planétaires (Terre, Lune, Mars) et ceux des corps parents des achondrites (angrites, ureilites, pallasites, lodranites-acapulcoites, métaux winonaite-IAB et les météorites de Vesta howardites-eucrites-diogénites HED). Les droites de pente 0.5 sont caractéristiques de fractionnement massique dû à la différenciation des corps planétaires (Righter & O'Brien 2011). (d) Autre représentation des compositions isotopiques montrant les lignes de fractionnement des manteaux planétaires et d'astéroïdes (MFL pour Mars, TFL pour la Terre, AFL pour les angrites et EFL pour les HED) (Greenwood et al. 2005).

D'autres isotopes stables et radiogéniques présentent aussi des variations au sein des météorites et objets planétaires (Figure I 26), tels que le  $^{54}\text{Cr}$  (Trinquier et al. 2007),  $^{53}\text{Cr}$  (Lugmair and Shukolyukov 1998),  $^{50}\text{Ti}$  et  $^{46}\text{Ti}$  (Trinquier et al. 2009),  $^{62}\text{Ni}$  (Regelous et al. 2008),  $^{88}\text{Sr}$  (Moynier et al. 2010),  $^{30}\text{Si}$  (Fitoussi and Bourdon 2012; Savage and Moynier 2013), Os (Meisel et al. 2001; Brandon et al. 2005), Mo et Ru (Dauphas et al. 2004), Nd (Boyet and Gannoun 2013), N (Cartigny et al. 1997)... Ces hétérogénéités témoignent encore de mélanges de compositions distinctes dans le disque protoplanétaire. L'origine de ces hétérogénéités n'est pas toujours bien connue. Il peut s'agir de fractionnement isotopique lors de la séparation métal-silicate comme pour le  $^{30}\text{Si}$ , d'un héritage des hétérogénéités en éléments lourds des grains pré-solaires (par capture de neutrons, processus r et s) comme pour le Nd, le Mo et le Ru, ou d'une contribution importante des CAI comme pour le Sr, le Cr et le Ti dans les CV et CO (comme pour l'oxygène) aux signatures isotopiques spécifiques.

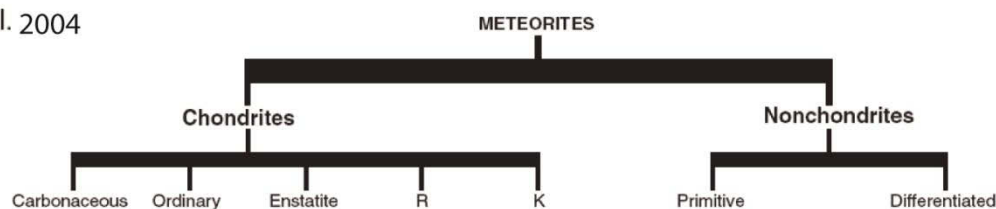


**Figure I 26** Comparaison entre les compositions isotopiques des chondrites et des autres matériaux du système solaire (Trinquier et al. 2007; Trinquier et al. 2009; Warren 2011).

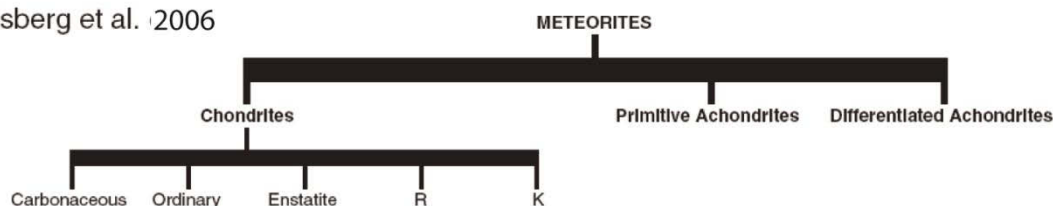
Les compositions isotopiques de l'O, du Ti et du Cr mettent en évidence la présence de deux principaux réservoirs, aux signatures isotopiques distinctes, celui des chondrites carbonées et celui des chondrites non carbonées (Warren 2011). Les corps planétaires tels que la Terre, Mars, la Lune et les corps parents des HED et des angrites ont des compositions isotopiques très proches de celles des chondrites non carbonées (Figure I 26). Sur la base de toutes ces

hétérogénéités, trois classifications ont été proposées pour différencier les météorites (Figure I 27).

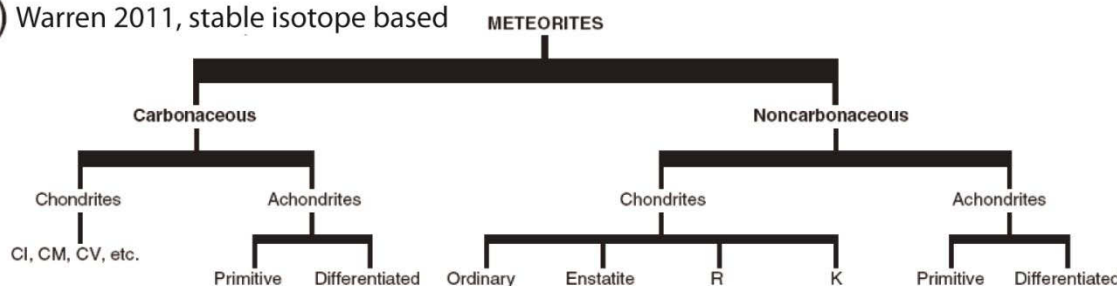
A) Krot et al. 2004



B) Weisberg et al. 2006



C) Warren 2011, stable isotope based



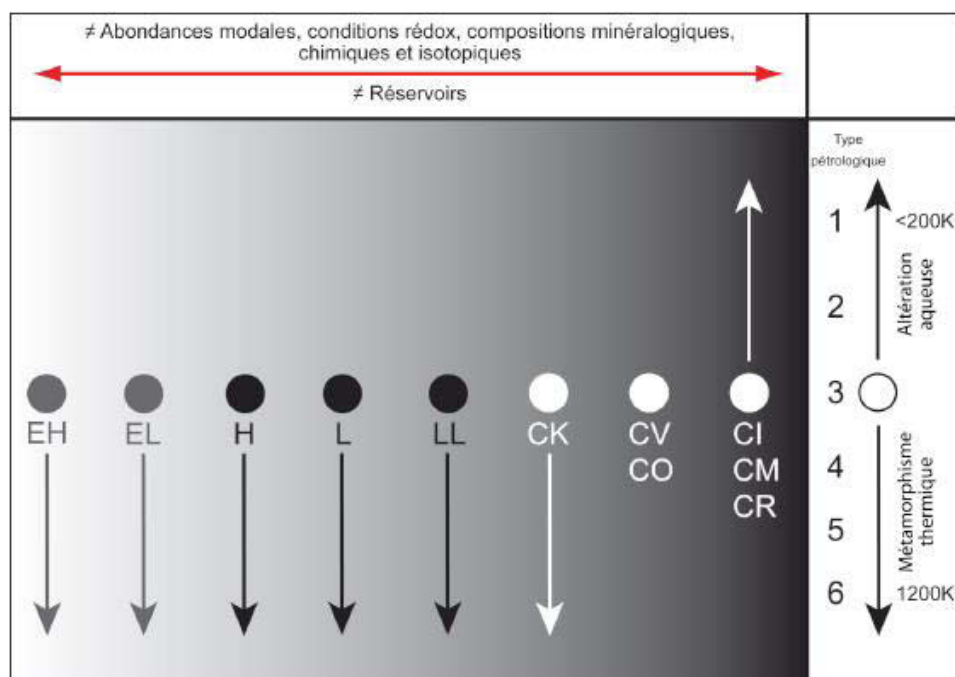
**Figure I 27** Différentes classifications proposées des météorites (Krot et al. 2003; Weisberg et al. 2006; Warren 2011).

## 4.5 Métamorphisme thermique, altération aqueuse

Les chondrites présentent également des hétérogénéités texturales qui rendent compte de processus physico-chimiques secondaires : le métamorphisme thermique et l'altération aqueuse. Une échelle de types pétrographiques (allant de 1 à 6) a été mise en place pour rendre compte de l'intensité de ces transformations dans chaque chondrite (van Schmus and Wood 1967; McSween Jr 1979) (Figure I 28). Les chondrites de type 3 correspondent aux chondrites les plus primitives, tandis que les types 2 et 1 représentent une altération aqueuse de plus en plus importante et les



types 3 à 6 désignent un métamorphisme thermique de plus en plus intense. Notons que les chondrites CI, qui ont les compositions chimiques les plus primitives sont les chondrites qui présentent le degré le plus important d'altération aqueuse. Cette altération se manifeste par une oxydation et une hydratation des minéraux composants les chondrites (en oxydes, phyllosilicates, sulfates, carbonates...) (Brearley 2003), tandis que le métamorphisme thermique se traduit par une recristallisation de la matrice, une homogénéisation des compositions des chondres, ainsi que la dévitrification des mésostases des chondres (Huss et al. 2006).



**Figure I 28** Schéma illustrant les différents types pétrologiques des chondrites liés à leur métamorphisme thermique ou leur altération aqueuse (Chaumard 2011).

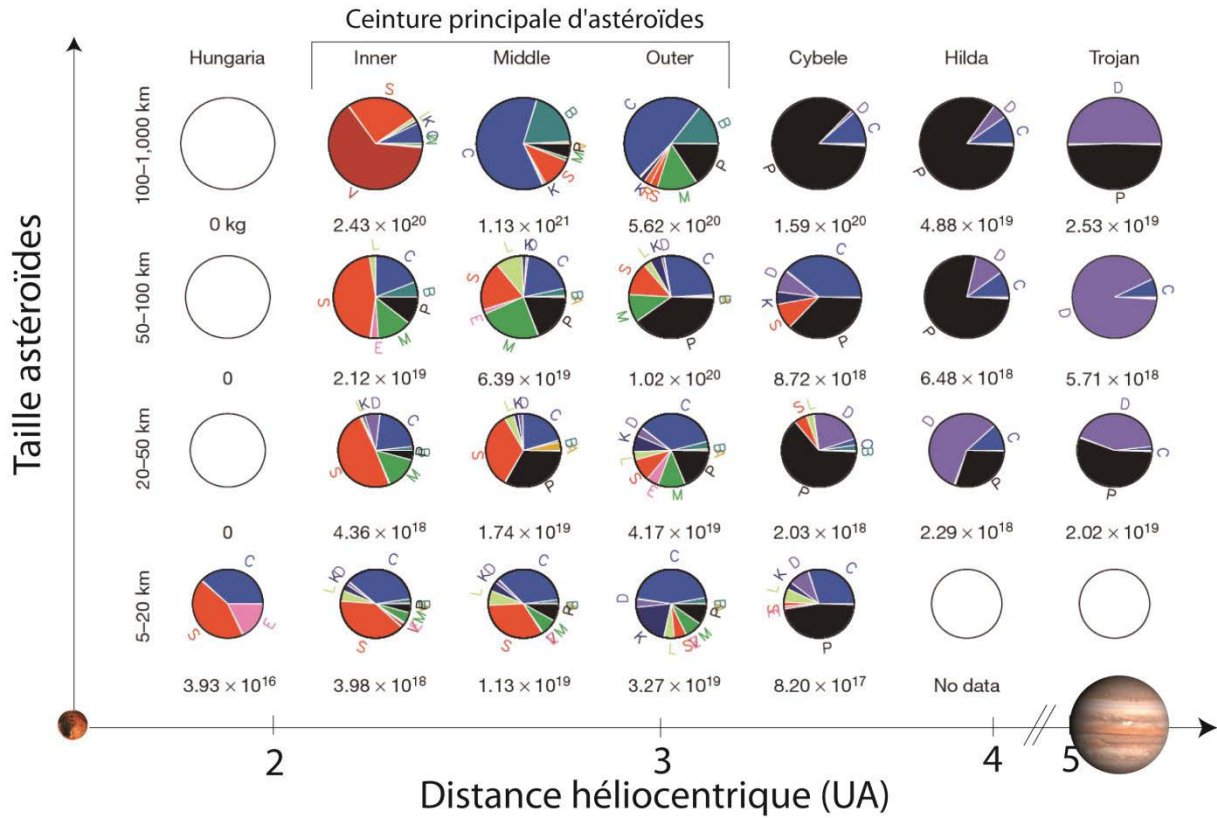
## 5. Distribution des météorites dans la Ceinture Principale d'Astéroïdes

Les chondrites ainsi que toutes les météorites non-planétaires (ne provenant ni de Mars ni de la Lune), sont très probablement originaires de la ceinture principale d'astéroïdes. Les variations en compositions des chondrites mettent en évidence la préservation d'hétérogénéités

dans le système solaire interne, à l'échelle des astéroïdes. D'un autre côté, les planètes montrent aussi des variations en composition chimiques qui semble traduire une évolution vers des compositions de plus en plus oxydantes en s'éloignant du soleil (Figure I 29). Une telle préservation de ces hétérogénéités est en contradiction avec les modèles dynamiques, qui prédisent une importante homogénéisation des matériaux du système solaire lors des étapes de migration planétaire (Voir Figure I 7 et Figure I 8).

La préservation de matériaux primitifs dans la Ceinture principale d'astéroïdes offre une opportunité d'examiner l'intensité de l'homogénéisation des matériaux du système solaire à la fin de l'accrétion planétaire dans sa région actuelle située de 1.5 à 5.5 UA du Soleil. La récente cartographie de la Ceinture principale d'astéroïdes (DeMeo and Carry 2014) a notamment permis d'identifier la distribution des différents astéroïdes qui la composent (Figure I 29). Cette étude confirme une zonation des compositions moyennes des astéroïdes, de plus en plus oxydées en s'éloignant du soleil. Elle montre également de larges variations en composition avec la taille des astéroïdes et la distance héliocentrique. Plus les astéroïdes sont de petite taille, plus ils sont de composition variée. A l'inverse, plus ils sont de taille importante (100 à 1000 km), plus leurs compositions sont homogènes, ce qui permet alors de distinguer une zonation chimique au sein de la ceinture. Les astéroïdes de types E, qui correspondent aux chondrites à enstatite ne sont présents qu'à des distances inférieures à 2 UA, tandis que les astéroïdes de type S (équivalents aux chondrites ordinaires) sont présents majoritairement à des distances inférieures à 2.8 UA et les astéroïdes de type C (chondrites carbonées) sont plus abondants à des distances supérieures à 2.5 UA (Figure I 29).

Ces résultats confirment la présence d'une zonation des matériaux du système solaire, malgré leur homogénéisation lors des étapes les plus énergétiques de l'accrétion planétaire (Figure I 29). En effet, les migrations des planètes géantes lors de la formation du système solaire induisent un maximum de mélange dans la région de la ceinture principale d'astéroïdes, comprise entre les planètes telluriques et les planètes gazeuses (Figure I 29). D'autre part, une zonation en composition chimique des astéroïdes avec la distance héliocentrique est également susceptible d'être atténuée par leurs destructions tardives.



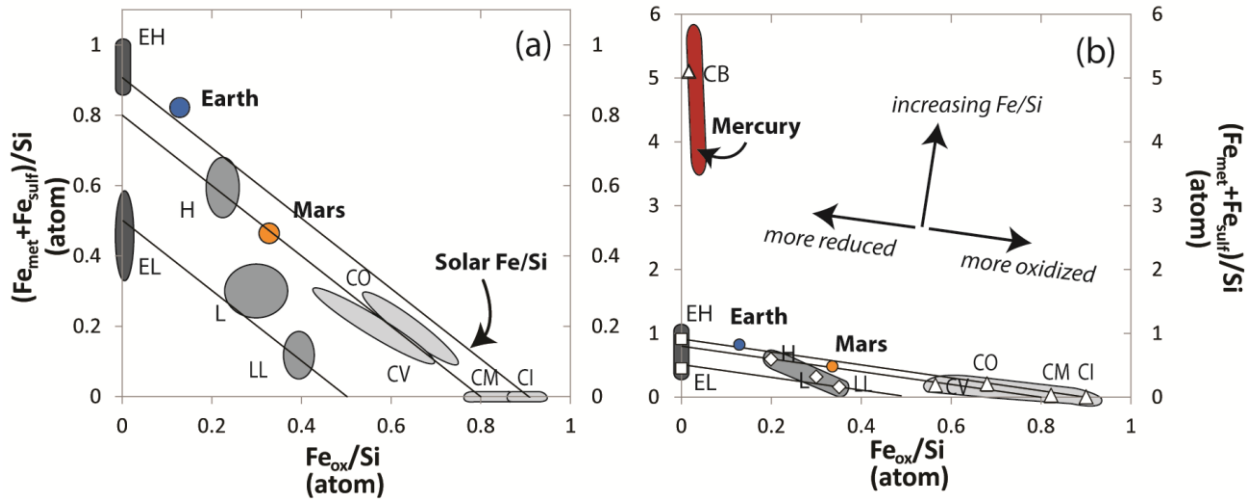
**Figure I 29** Distribution des différents types d'astéroïdes dans la ceinture principale d'astéroïdes en fonction de leurs compositions et de leurs masses. Les astéroïdes de type C, P, D et B sont des astéroïdes riches en matériaux opaques tandis que ceux de type S, V, A et R sont des astéroïdes riches en silicates mafiques. Les astéroïdes de type C, S, E et M sont apparentés aux chondrites carbonées, ordinaires et à enstatite et aux astéroïdes constitués de métaux respectivement (DeMeo and Carry 2014).

## 6. Potentielles parentés entre planètes et chondrites

### 6.1 Conditions redox des planètes et comparaison avec les chondrites

Afin de déterminer la nature des matériaux précurseurs à l'origine de la formation des planètes, il est essentiel de construire des modèles auto-cohérents qui répondent à toutes les

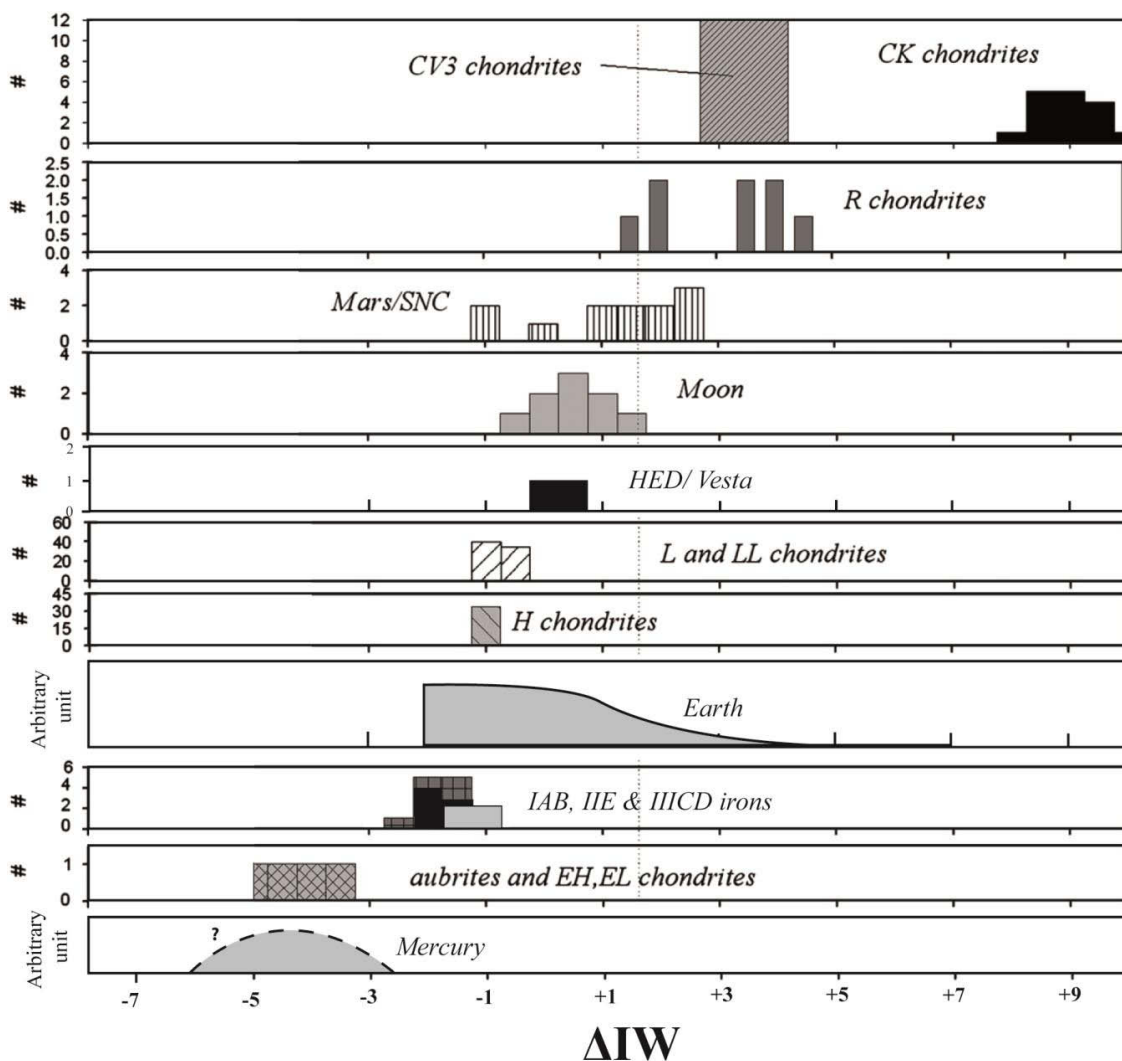
particularités physico-chimiques qui les caractérisent. Les planètes telluriques sont constituées d'un noyau métallique riche en Fe. A l'exception de Mercure, qui est constituée d'un noyau de taille très importante, les planètes telluriques ont toutes un rapport Fe/Si total, proche de la valeur solaire, compris entre  $\sim 0.8$  et  $\sim 1.1$  (Figure I 30). Les chondrites étant les météorites les plus primitives (très peu fractionnées chimiquement) et pour la plupart, avec des rapports Fe/Si assez proches de la valeur solaire, elles sont en général les plus prisées pour déterminer les matériaux à l'origine de la formation des planètes. Cependant, il est difficile de trouver des chondrites ayant à la fois le même rapport Fe/Si et le même état redox de la Terre et de Mars. En effet les chondrites ayant le rapport Fe/Si équivalent à celui de la Terre sont soit trop réduites (EH : avec  $< 2\text{wt}\%$  FeO dans la fraction silicatée), soit trop oxydées (CI : ne contenant quasiment pas de Fer métal) par rapport à la Terre qui contient  $8\text{ wt}\%$  FeO dans le manteau et un noyau représentant  $32\%$  de sa masse totale. De même, Mars a un rapport Fe/Si équivalent à celui des chondrites ordinaires H et des chondrites carbonées CO, CV, CM et CI, mais traduit un redox intermédiaire entre celui des chondrites H et celui des CO et CV (Figure I 30).



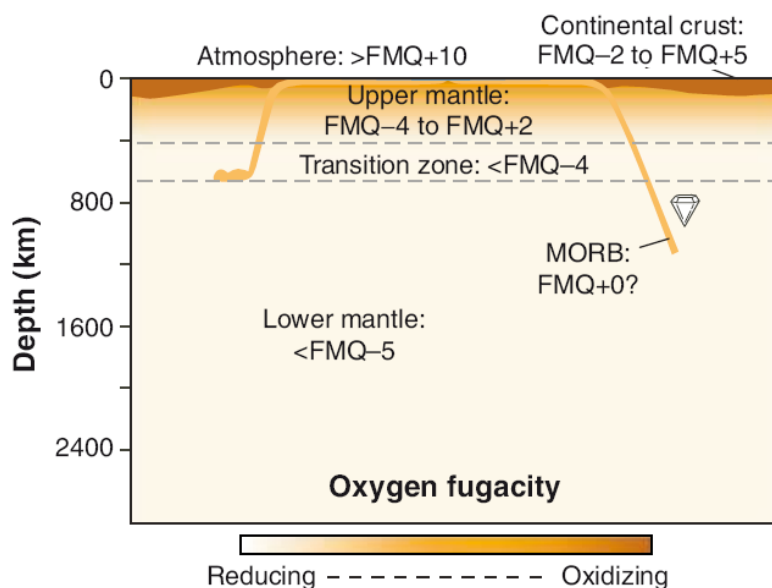
**Figure I 30** Comparaison des proportions en Fe oxydé et Fe métallique des chondrites et des planètes telluriques (Urey and Craig 1953; Boujibar et al. in prep.), en supposant  $7\text{ wt}\%$  Si dans le noyau terrestre. La figure (a) est un grossissement de la figure (b).

D'autre part, les météorites et les planètes présentent de larges gammes d'état d'oxydation (Figure I 31). En particulier, au sein d'un même objet planétaire, la fugacité d'oxygène peut être

très variable. Les matériaux échantillonnés sur Terre ont notamment une fugacité d'oxygène variant de IW+2 à IW+7 (McCammon 2005; Frost and McCammon 2008) (Figure I 31) malgré le fait qu'à des conditions aussi oxydantes le fer métal n'est plus stable. D'un autre côté, l'équilibre entre le noyau de fer et le manteau terrestre contenant 8 wt% FeO est équivalent à une fugacité d'oxygène de IW-2. Il est donc clair que les conditions d'oxydation de la Terre ont évolué depuis sa formation et en particulier en surface. Des études antérieures ont montré que la pérovskite magnésienne, qui constitue 80% du manteau inférieur terrestre pourrait tamponner la fugacité d'oxygène à IW+0 à travers une réaction de dismutation du fer ferreux en fer ferrique et fer métallique (Lauterbach et al. 2000; Frost et al. 2004). Il en résulte que plus des deux tiers de la planète auraient une fugacité d'oxygène comprise entre IW et IW-2 à l'inverse de sa surface bien plus oxydée (Figure I 32). De la même manière la composition moyenne en FeO du manteau martien indique une fugacité d'oxygène de IW-1, alors que celle mesurée dans les échantillons martiens s'étale de IW-1 à IW+2, ce qui pourrait tout aussi traduire une évolution des conditions d'oxydation de Mars depuis la ségrégation de son noyau.



**Figure I 31** Histogramme de  $fO_2$  des matériaux du système solaire, incluant les chondrites CV3, CK, R, L, LL, H, EH, EL, les achondrites HED, aubrites et métaux IAB, IIE, IIICD, les échantillons martiens, lunaires et les extrapolations issus des compositions de la surface de Mercure (Zolotov al. 2013). Les  $fO_2$  de la Terre sont représentées suivant leur proportions relatives (noyau équilibré à  $\sim IW-2$ , manteau inférieur à  $\sim IW$  (Frost et al. 2004) et échantillons terrestres représentant la croûte et le manteau supérieur). Figure modifiée à partir de (Righter et al. 2006; Righter and Neff 2007)

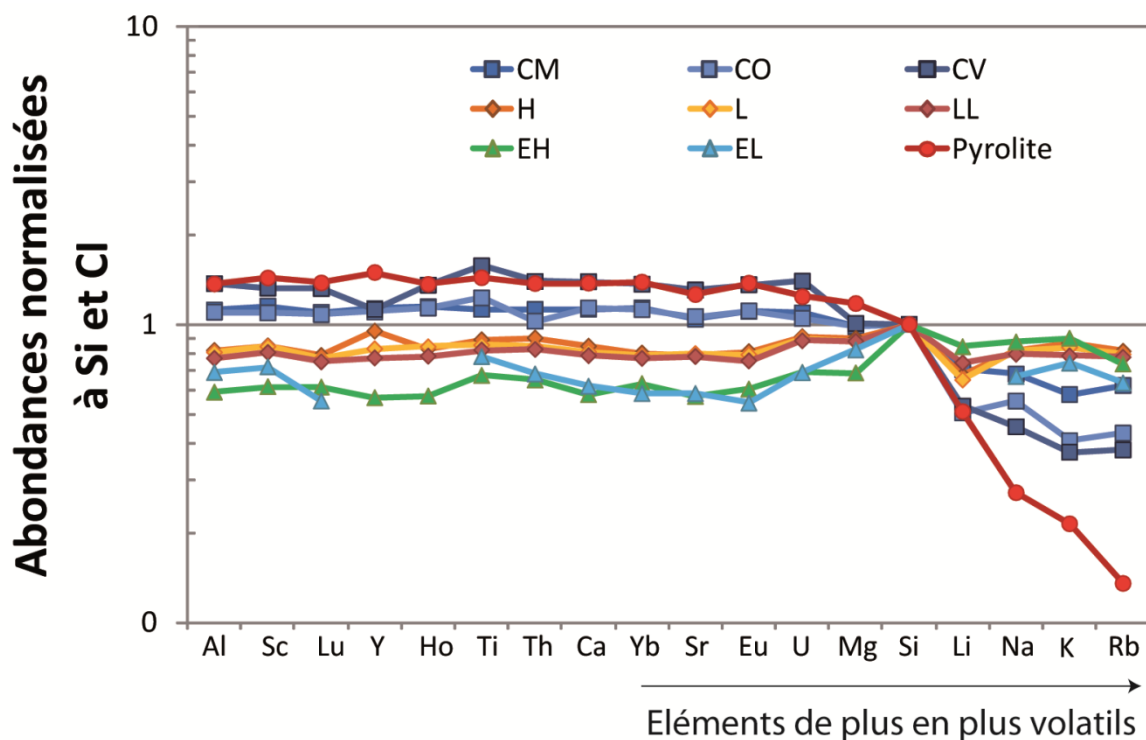


**Figure I 32** Distribution de la fugacité d'oxygène dans le manteau, la croûte et l'atmosphère terrestres (McCammon 2005). (La différence entre le tampon IW et le tampon FMQ est de 5 unités log)

## 6.2 Terre

### 6.2.1 Contraintes chimiques

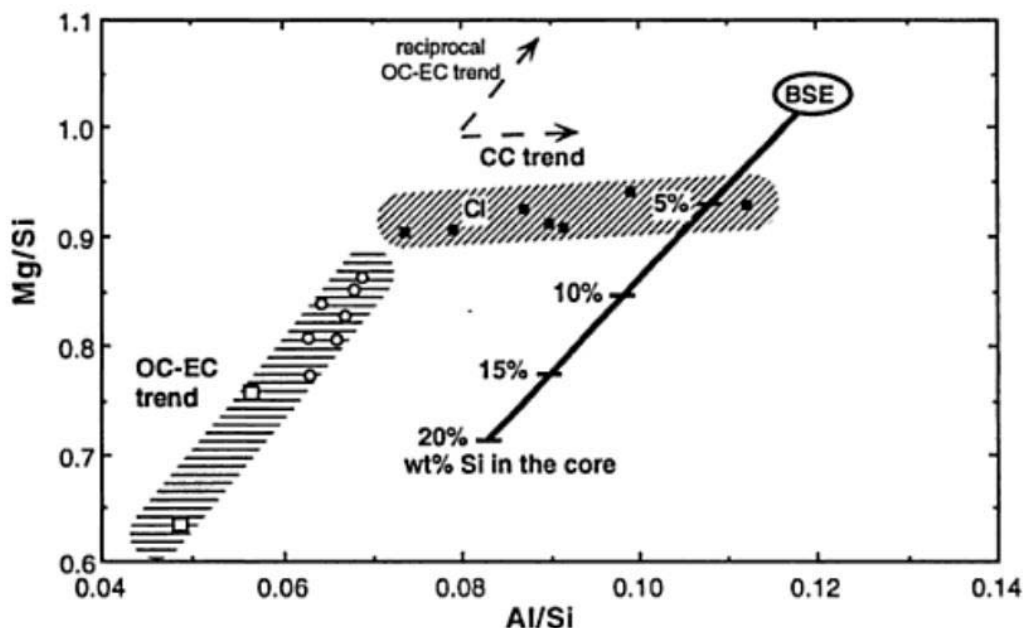
Le seul réservoir terrestre dont on peut directement contraindre la composition chimique (hormis les croûtes continentale et océanique), correspond au manteau, avec l'hypothèse forte de son homogénéité en éléments majeurs (Jagoutz et al. 1979; Ringwood 1979; Palme and Nickel 1986; Allègre et al. 1995; McDonough and Sun 1995; Palme and O'Neill 2003). La composition chimique moyenne du manteau (avec la croûte) est alors considérée comme équivalente à celle du manteau primitif (avant l'extraction de la croûte) échantillonné dans les xénolithes mantelliques fertiles. Cette composition chimique de la Terre silicatée (Bulk Silicate Earth, BSE) est différente en éléments volatils et réfractaires de celles des chondrites. En effet, l'appauvrissement en éléments volatils par rapport aux chondrites CI est plus important sur Terre que pour les chondrites (Figure I 33) et les rapports Al/Si et Mg/Si sont supérieurs aux équivalents chondritiques (Figure I 34).



**Figure I 33** Comparaison entre la composition chimique du manteau terrestre pyrolitique et celles des chondrites carbonées, ordinaires et à enstatite (Wasson and Kallemeyn 1988; McDonough and Sun 1995).

Les chondrites CV sont celles qui présentent des concentrations en Al, Mg et Si les plus proches de celles de la Terre silicatée. Avec 5 wt% Si dans le noyau terrestre, les rapports élémentaires Mg/Si et Al/Si terrestres deviennent équivalents à ceux de ces chondrites (O'Neill and Palme 1998; Palme and O'Neill 2003) (Figure I 34). Néanmoins un modèle de formation de la Terre à partir de chondrites CV ne permet d'expliquer ni les compositions isotopiques terrestres (Figure I 25 et Figure I 26), ni son rapport Fe/Si, ni son degré d'oxydation bien plus réducteur (Figure I 30).





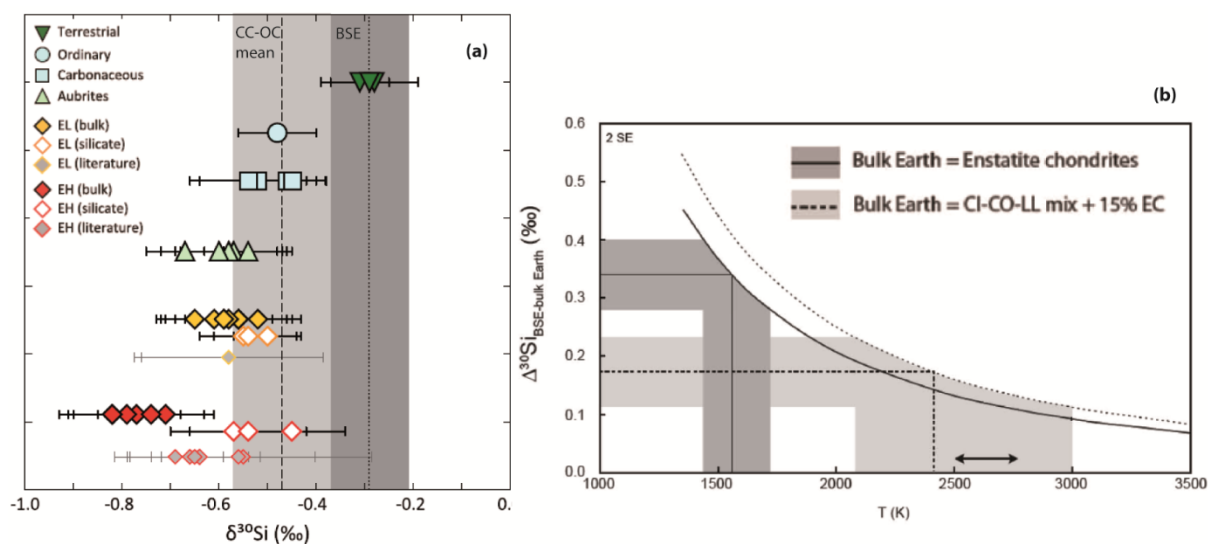
**Figure I 34** Comparaison entre la composition en éléments réfractaires (rapports Mg/Si et Al/Si) de la Terre silicatée (BSE) et celles des chondrites. Les zones hachurées représentent les compositions des chondrites carbonées et des chondrites ordinaires et à enstatite. La ligne épaisse noire correspond à l'évolution de la composition chimique de la Terre avec la séquestration de Si dans le noyau terrestre (O'Neill and Palme 1998).

## 6.2.2 Contraintes isotopiques

Les compositions isotopiques de la Terre sont connues pour être très proches de celles des chondrites à enstatite (EC) (voir les Figure I 25 et Figure I 26). En effet, hormis les isotopes du Si et du W qui fractionnent lors de la ségrégation d'un métal riche en fer, tous les autres isotopes stables analysés dans les EC (O, Cr, Ti, Ni, Sr, Mo, Ru et Os), sont présents sur Terre et dans les EC dans des proportions équivalentes (Javoy et al. 2010). L'analogie entre les compositions isotopiques terrestres et celle des EC est en effet, généralement limitée aux isotopes stables qui ne fractionnent pas lors des processus de différenciation planétaire. Pour déterminer la nature des matériaux accrétés par la Terre, il est nécessaire alors d'établir des modèles d'accrétion et de différenciation terrestre qui répondent aux fractionnements observés, à travers les compositions isotopiques terrestres. Par exemple, des études expérimentales ont montré que lors d'une ségrégation de métal riche en Fe et d'un partage de Si entre métal et silicate, l'isotope  $^{30}\text{Si}$  se

solubilise préférentiellement dans le silicate plutôt que dans la fraction métallique (Georg et al. 2007; Fitoussi et al. 2009; Shahar et al. 2009; Armytage et al. 2011; Shahar et al. 2011). Ainsi les anomalies positives en  $^{30}\text{Si}$  de la Terre silicatée (BSE) par rapport aux chondrites reflèteraient la séquestration de quantités importantes de Si dans le noyau qui induirait un l'enrichissement en  $^{30}\text{Si}$  dans le manteau par rapport au noyau terrestre (Figure I 35a).

Sur la base de ce fractionnement, il a été montré que pour acquérir de telles anomalies isotopiques, un modèle d'accrétion de EC, nécessite un équilibre entre manteau et noyau à des températures plus basses que celles généralement admises (voir partie 7.1). A l'inverse un modèle de formation d'une Terre à partir d'un mélange de chondrites ordinaires, carbonées et 15% de EC reproduit les anomalies en isotopes du Si, pour des températures d'équilibre entre manteau et noyau plus raisonnables (Fitoussi and Bourdon 2012) (Figure I 35b). Une autre étude basée sur les mêmes calculs, mais avec des modèles d'accrétion continue, a montré que les anomalies terrestres en  $\delta^{30}\text{Si}$ , pourraient refléter une séquestration de 12 wt% Si dans le noyau (Zambardi et al. 2013), une concentration bien plus élevée que celles prédites par les études géophysiques et expérimentales.

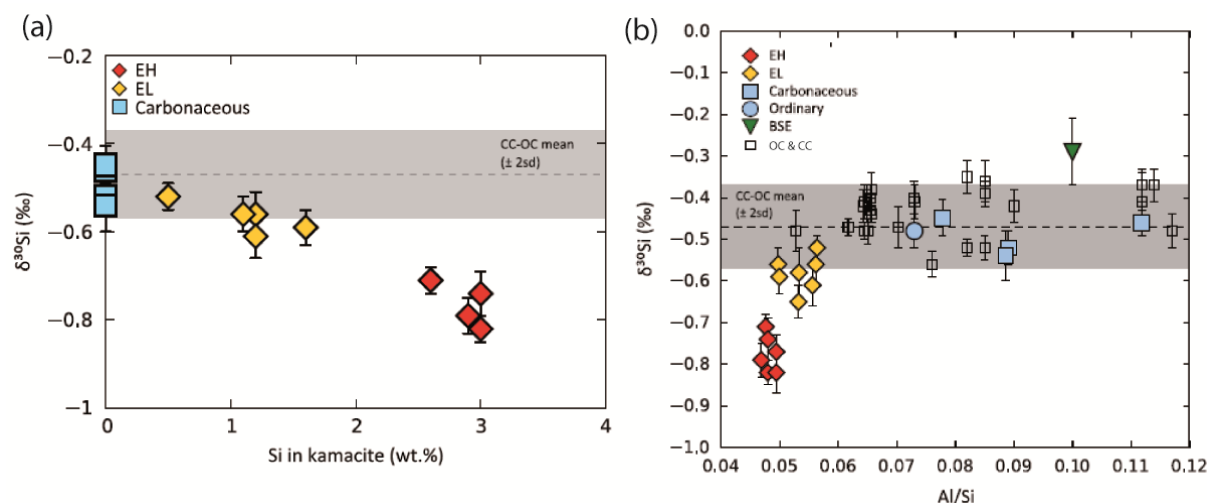


**Figure I 35** (a) Comparaison entre les compositions en isotopes du silicium  $^{30}\text{Si}$  de la Terre (BSE) (zone en gris foncé) avec celles des chondrites ordinaires et carbonées (zone en gris clair) ainsi que celles des aubrites, chondrites à enstatite et fractions silicatées des chondrites à enstatite (Savage and Moynier 2013). (b) Différence entre les compositions isotopiques de la Terre silicatée avec celle de la Terre entière

*(comprenant le noyau, en supposant qu'il contient 7 wt% Si) en fonction de la température d'équilibre de la ségrégation du noyau). Les zones hachurées en gris foncé et en gris clair correspondent aux différences nécessaires pour des modèles de Terre formée respectivement à partir de EC et à partir d'un mélange de chondrites carbonées, ordinaires et à enstatite (Fitoussi and Bourdon 2012).*

D'autre part, il a été récemment montré que les hétérogénéités en isotopes du Si parmi les chondrites et en particulier les faibles valeurs de  $\delta^{30}\text{Si}$  dans les EC étaient anticorrélées avec la présence de Si dans la kamacite (alliage de fer et nickel) et corrélées avec les rapports Al/Si et Mg/Si (Savage and Moynier 2013) (Figure I 36). Les fractions silicatées des EC ont notamment des  $\delta^{30}\text{Si}$  similaires aux autres chondrites. De plus, la corrélation entre  $\delta^{30}\text{Si}$  et les rapports Mg/Si et Al/Si n'est pas observée chez les chondrites ordinaires et carbonées, qui ont pourtant des valeurs Mg/Si et Al/Si très hétérogènes (Figure I 36b). Ceci indique que le fractionnement des éléments réfractaires n'a pas affecté les compositions isotopiques du Si des gaz nébulaires. A l'inverse, la forte anticorrélation entre  $\delta^{30}\text{Si}$  et la concentrations de Si dans la kamacite des EC suggère que la déviation des compositions isotopiques du Si dans ces chondrites est liée aux conditions très réductrices qui conduisent à l'incorporation de Si dans les phases métalliques.

Savage et Moynier (2013) ont notamment calculé à l'aide de bilans de masse que les kamacites de ces EC auraient des  $\delta^{30}\text{Si}$  de -6.5‰ à -3.6‰, en accord avec les valeurs prédites à partir de calculs ab-initio (-4.9‰ et -6‰) (Javoy et al. 2012). Le mécanisme d'appauvrissement des EC en  $^{30}\text{Si}$  n'affecterait alors ni les compositions isotopiques des phases silicatées ni celles du gaz nébulaire, car les turbulences des gaz nébulaires en font des systèmes ouverts et seulement 1 à 3% Si cristallisent dans les kamacites. Les fortes ressemblances entre toutes les compositions isotopiques de la Terre et celles des EC pourraient tout de même traduire une accrétion de la Terre à partir de matériaux plus enrichis en éléments réfractaires et formés dans les mêmes régions du système solaire que les EC (Savage and Moynier 2013).

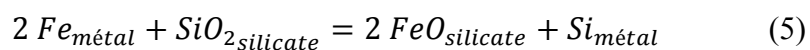


**Figure I 36** Evolution de  $\delta^{30}\text{Si}$  en fonction de (a) la concentration de Si dans la kamacite et (b) du rapport Al/Si des chondrites et de la Terre silicatée (BSE) (Savage and Moynier 2013).

## 6.2.3 Evolution interne de l'état d'oxydation de la Terre

### 6.2.3.1 Oxydation interne de la Terre lors de la ségrégation du noyau

Sur la base des similarités isotopiques des chondrites à enstatite et de la Terre, ces météorites ont été considérées comme étant les principaux matériaux à l'origine de la formation de la Terre (Javoy 1995; Javoy et al. 2010; Kaminski and Javoy 2013) malgré leurs différentes concentrations en éléments réfractaires (Figure I 34). Ainsi trois difficultés sont liées au modèle de Terre accrétées à partir de chondrites à enstatite: (i) l'enrichissement en isotopes lourds du Si et (ii) en éléments réfractaires dans le manteau terrestre ainsi que (iii) le degré d'oxydation de la Terre. Il a été proposé que l'entrée du Si dans le noyau terrestre pourrait induire une augmentation de la concentration en FeO du manteau terrestre à travers la réaction :



Néanmoins une étude antérieure a montré, sur la base de données expérimentales de partage de Si entre métal et silicate et de bilans de masse, que l'accrétion de chondrites à enstatite ne permet

pas d'augmenter la concentration en FeO du manteau qu'à une valeur de 6 wt%, qui est inférieure aux 8 wt% FeO observés actuellement dans le manteau terrestre, même avec des pressions élevées d'équilibre entre manteau et noyau (Frost et al. 2008).

### **6.2.3.2 Réduction interne de la Terre lors de la ségrégation du noyau**

D'autre part des études expérimentales du partage de l'oxygène entre métal et silicate ont suggéré à partir d'extrapolations de données de basses pressions que la Terre pourrait être formée de météorites oxydées et que la différence entre les concentrations de Fe oxydé du manteau terrestre et des chondrites oxydées résulterait de l'entrée à très haute température de FeO dans le noyau terrestre (Rubie et al. 2004) à travers la réaction :



Deux autres études basées sur des résultats expérimentaux de très haute pression ont confirmé l'augmentation de la solubilité de l'oxygène dans le métal lors d'une augmentation des conditions de pressions et températures (Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2011). La modélisation du partage des éléments sidérophiles entre manteau et noyau lors d'une étude récente, a montré que la Terre pourrait être accrétée à partir de matériaux oxydés (Siebert et al. 2013). Néanmoins ces calculs sont basés sur des données expérimentales où les matériaux de départ sont trop riches en fer, conduisant à des rapports Fe/Si des échantillons bien trop élevés par rapport à ceux de la Terre (échantillons obtenus constitués d'une phase métallique riche en fer et d'un silicate constitué de 18 à 32 wt% FeO).

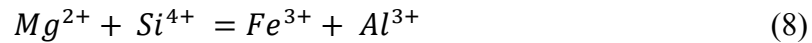
### **6.2.3.3 Oxydation interne lors de la cristallisation de l'océan magmatique**

Un troisième mécanisme d'oxydation interne a été invoqué pour expliquer l'état redox de la Terre, la disproportionation du fer par la perovskite magnésienne, lors de la cristallisation de l'océan magmatique. En effet, la perovskite magnésienne (MgSiO<sub>3</sub>), principal constituant du manteau inférieur (80% en volume) est connue pour incorporer des quantités plus importantes de Fe<sup>3+</sup> que les minéraux les plus abondants du manteau supérieur (olivine et pyroxène) (Frost and McCammon 2008). Il a notamment été montré que la pérovskite magnésienne, pouvait incorporer des quantités importantes d'Al, tout en forçant le fer ferreux Fe<sup>2+</sup> à se disproportionner en fer

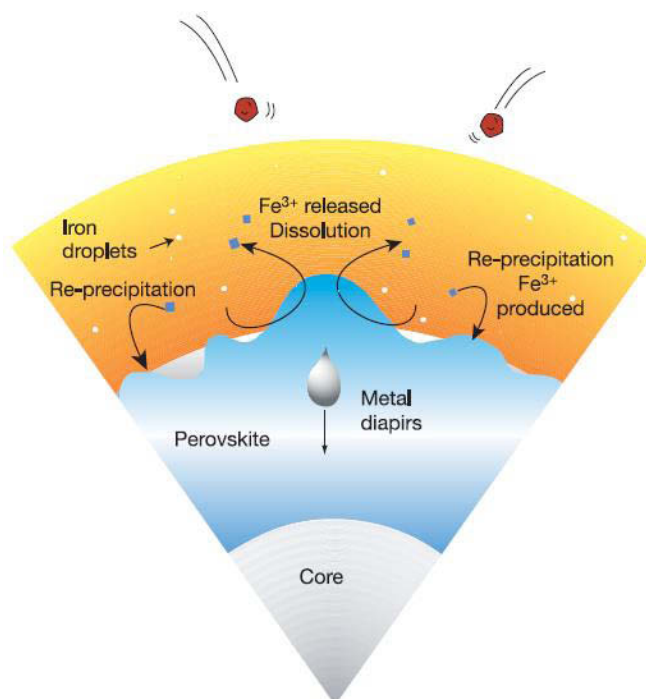
ferrique  $Fe^{3+}$  et fer métallique  $Fe^0$  (Lauterbach et al. 2000; Frost, Liebske et al. 2004) à travers la réaction :



Cette dismutation du fer serait la conséquence de la substitution couplée de l'Al et du  $Fe^{3+}$  dans les sites octaédrique et dodécaédrique respectifs de Si et Mg dans la pérovskite magnésienne (Lauterbach et al. 2000; Andrault 2007) :



La pérovskite magnésienne est stable à partir de 23-24 GPa et cristallise donc assez tôt à partir de l'océan magmatique. La limite entre manteau solide et océan magmatique pourrait alors avoir constitué un front de dissolution et de re-précipitation du  $Fe^{3+}$  (Figure I 37). Une fois que le fer métallique, produit par la réaction de dismutation (7) s'accumule dans une couche de métal, des diapirs de fer sont susceptibles de se former par instabilité gravitaire et rejoindre le noyau (Figure I 37). La couche de pérovskite résiduelle verrait donc son rapport  $Fe^{3+}/(Fe^{2+}+Fe^{3+})$  augmenter. Avec les fluctuations de la profondeur de l'océan magmatique, la cristallisation de la pérovskite magnésienne constituerait alors une « pompe à oxygène » et donc un mécanisme d'oxydation interne du manteau (Wade and Wood 2005; Wood et al. 2006).

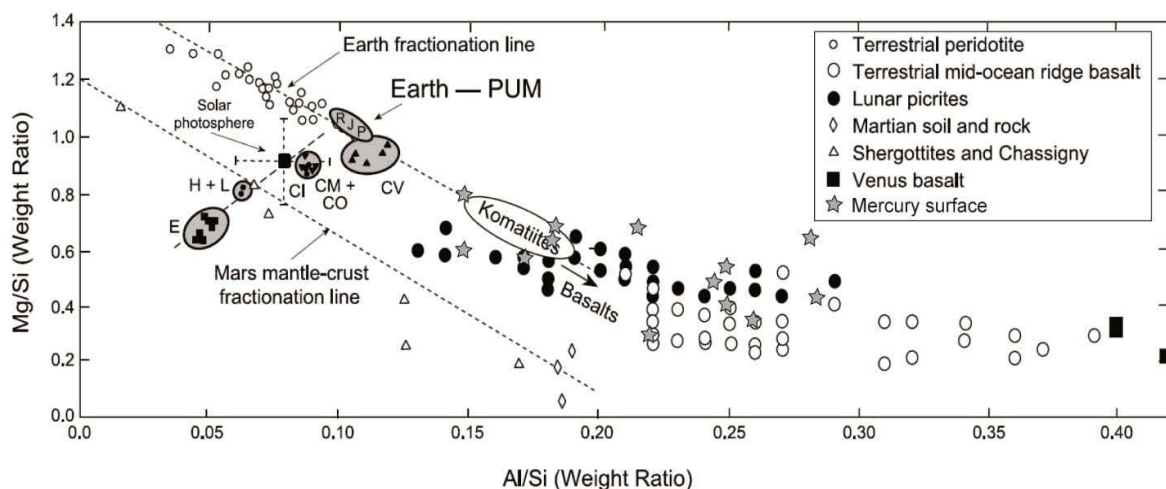


**Figure I 37** Schéma illustrant un mécanisme possible d'oxydation interne du manteau à travers la cristallisation de l'océan magmatique. La pérovskite magnésienne peut disproportionner le fer ferreux en fer ferrique et fer métallique. Le fer métallique produit rejoindrait le noyau à travers la formation de diapirs de fer tandis que la fluctuation de la base de l'océan magmatique permettrait la redistribution de fer ferrique dans l'océan magmatique (Wood et al. 2006).

## 6.3 Mars

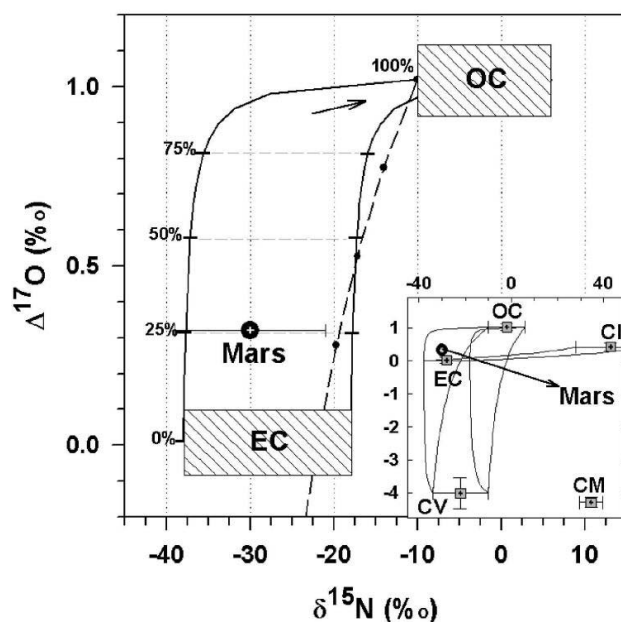
Mars a une composition chimique différente de celle de la Terre et des chondrites carbonées. Les rapports Mg/Si et Al/Si de la planète totale sont très proches de ceux des chondrites ordinaires H et L. Les processus de fusion partielle et cristallisation fractionnée lors de la différenciation du manteau martien ont conduit au fractionnement des rapports Mg/Si et Al/Si et à leur anticorrélation linéaire, similaire aux péridotites terrestres (Figure I 38) (Dreibus et al. 1998; McSween 2002; Righter et al. 2006). D'autre part, les météorites martiennes ont des compositions isotopiques différentes de celle de la Terre et de toutes les chondrites et achondrites connues. Cependant en considérant une accrétion de Mars à partir de matériaux hétérogènes, plusieurs modèles de mélanges de chondrites ont été proposés pour expliquer les compositions isotopiques martiennes : avec les isotopes de l'O : 85% H, 11% CV et 4% CI (Lodders and

Fegley 1997), sur la base du  $\Delta^{17}\text{O}$  et  $\delta^{15}\text{N}$ , 74% EC et 26% OC (Mohapatra and Murty 2003) (Figure I 39) ou 91% de chondrites non carbonées et 9% de chondrites carbonés en se basant sur les  $\Delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{54}\text{Cr}$  et  $\delta^{50}\text{Ti}$  (Warren 2011).



**Figure I 38** Comparaison entre les compositions en éléments réfractaires (rapports Mg/Si et Al/Si) des chondrites, des échantillons martiens et lunaires, des basaltes de rides et péridotites terrestres, des basaltes vénusiens et de la surface mercurienne (modifié à partir de Righter et al. 2006; Nittler et al. 2011).



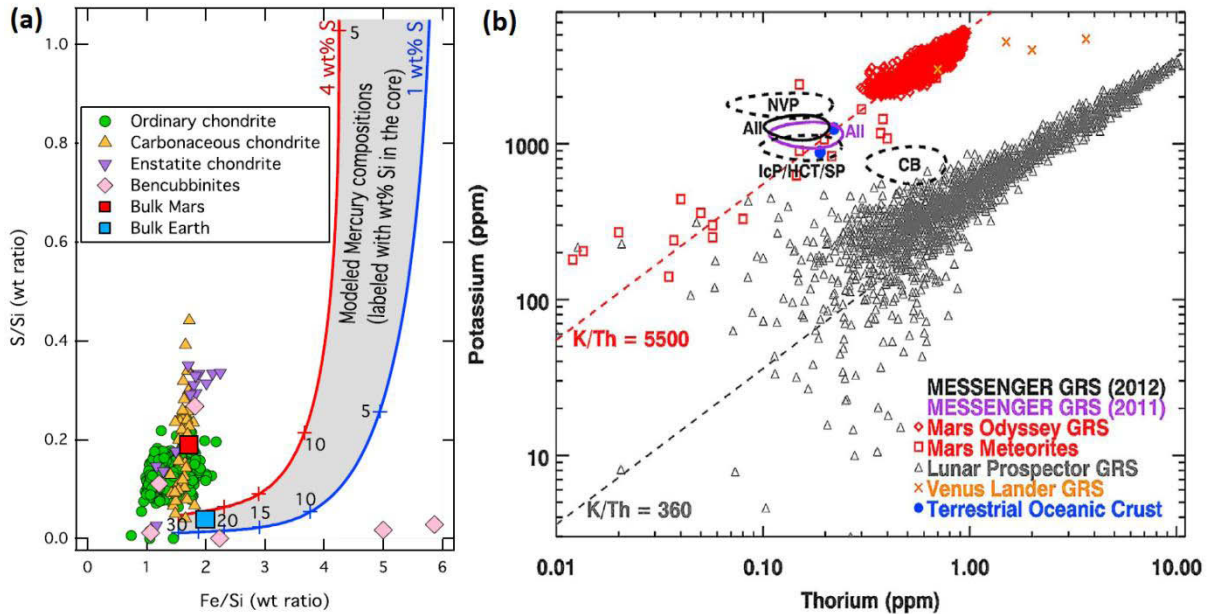


**Figure I 39** Comparaison entre les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'azote de Mars et des chondrites. Les courbes représentent des courbes de mélanges des compositions des chondrites à enstatite et chondrites ordinaires (Mohapatra and Murty 2003).

## 6.4 Mercure

Les seules données disponibles de Mercure sont les compositions chimiques de sa surface ainsi que sa structure interne. La surface de Mercure est caractérisée par des rapports élémentaires Mg/Si et Al/Si similaires aux basaltes océaniques (MORB), aux komatiites terrestres et aux picrites lunaires (Figure I 39) (Nittler et al. 2011). Si la croûte mercurienne a acquis cette composition à travers des processus de différenciation de manière comparable à la Terre, Mars et Vénus, alors la fraction silicatée de Mercure aurait un rapport Mg/Si tout aussi super-chondritique que celui de la Terre. De plus, Mercure a la particularité de posséder un noyau très imposant (de masse équivalente à 70% celle de la planète), ce qui lui confère un rapport Fe/Si très élevé par rapport aux chondrites et autres planètes telluriques. Les concentrations élevées en éléments volatils (notamment S, Na et K) (Figure I 40) (McCubbin et al. 2012; Peplowski et al. 2012; Peplowski et al. 2014) tendent à exclure la possibilité d'une augmentation du rapport Fe/Si de la planète par une perte d'une large fraction de sa partie silicatée à travers un impact géant, tel qu'il a été précédemment proposé (Benz et al. 2007).

La surface de Mercure est également caractérisée par de très faibles concentrations en FeO et par une faible fugacité d'oxygène. Les chondrites les plus réduites (les chondrites à enstatite et deux chondrites carbonées particulières CB et CH) ont pourtant des rapports Mg/Si très faibles. La faible concentration en Si de la surface de la planète par rapport à celle des chondrites peut alors être issue de la présence d'un manteau mercurien plus enrichi en SiO<sub>2</sub>, ou de la séquestration de concentrations très élevées de Si dans son noyau. La présence de 20 à 30 wt% Si dans le noyau mercurien peut alors diminuer le rapport Mg/Si et Fe/Si de la planète à des valeurs proches de celles des chondrites à enstatite (Figure I 40a et Figure I 30). Néanmoins des valeurs aussi élevées en Si dans le noyau nécessitent des fugacités d'oxygène extrêmement réduites et impliqueraient une quasi-absence de FeO dans sa fraction silicatée. Les spectres d'absorption acquis en 2011 par la mission spatiale MESSENGER ont pourtant révélé la présence de FeO, en faible quantité (2 à 3 wt%) (Izenberg et al. 2014). Les matériaux précurseurs à l'origine de la formation de Mercure restent donc encore difficiles à déterminer en l'absence d'échantillons mercuriens, et en particulier de données isotopiques.



**Figure I 40** (a) Variation des rapports S/Si et Fe/Si dans les matériaux du système solaire : les chondrites ordinaires, carbonées et à enstatite, les chondrites riches en métal (Bencubbinites), la Terre et Mars. La zone grisée correspond aux rapports de Mercure pour un noyau constitué de 1 à 4 wt% de S et des concentrations en Si variables (graduées sur les courbes bleu et rouge) (Chabot et al. 2014). (b) Concentrations en K et Th des surfaces mercuriennes (en noir et violet), vénusiennes (orange), martiennes

(rouge) et lunaires (triangles gris), des météorites martiennes et de la croûte océanique terrestre (Peplowski, 2012).

## 6.5 Vesta

Les compositions isotopiques des achondrites du clan des HED (hollandites, eucrites et diogénites), originaires de Vesta sont différentes de toutes les compositions isotopiques chondritiques. Des modèles de mélange basés sur les compositions isotopiques de l'oxygène ont montré que Vesta a pu être accrétée à partir de mélange de chondrites ordinaires et chondrites carbonées (Figure I 41) (Boesenberg and Delaney 1997). La combinaison de données expérimentales et modèles thermodynamiques associée à ces modèles de mélange a ensuite permis de bien contraindre l'évolution de Vesta et d'établir un modèle de différenciation qui répond aux compositions des eucrites et diogénites en éléments lithophiles, sidérophiles, majeurs et traces (Righter and Drake 1997).

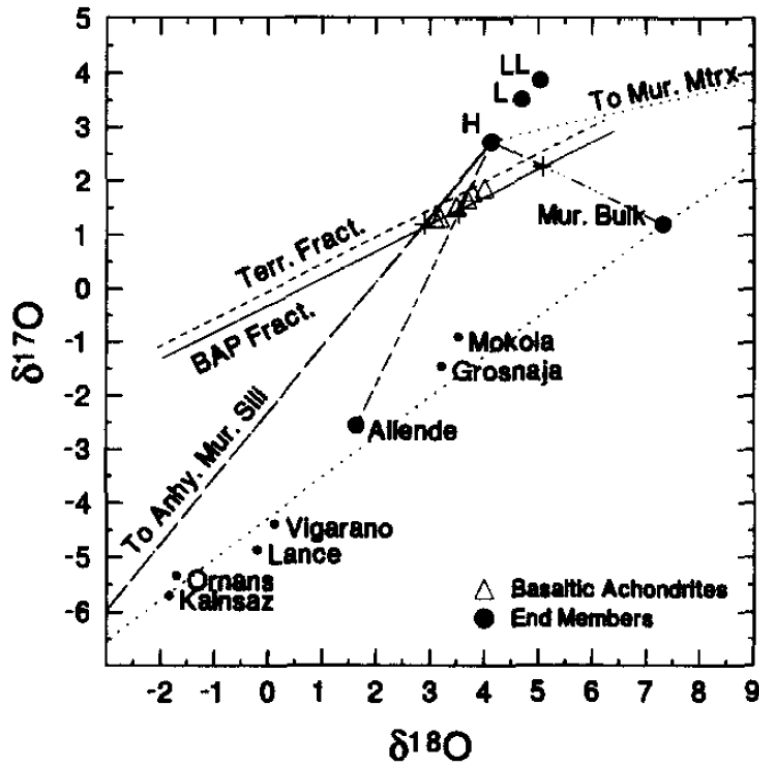


Figure I 41 Compositions isotopiques de l'oxygène des HED (triangles) et comparaison de leur ligne de fractionnement (BAP Fract.) avec celle de la Terre (Terr. Fract.) et les compositions des chondrites. Les

*lignes passant par les chondrites H sont des courbes de mélange entre chondrites ordinaires et carbonées qui pourraient correspondre aux matériaux précurseurs à l'origine de la formation de Vesta (Clayton 1993; Boesenberg and Delaney 1997).*

## **7. Processus de différenciation planétaire**

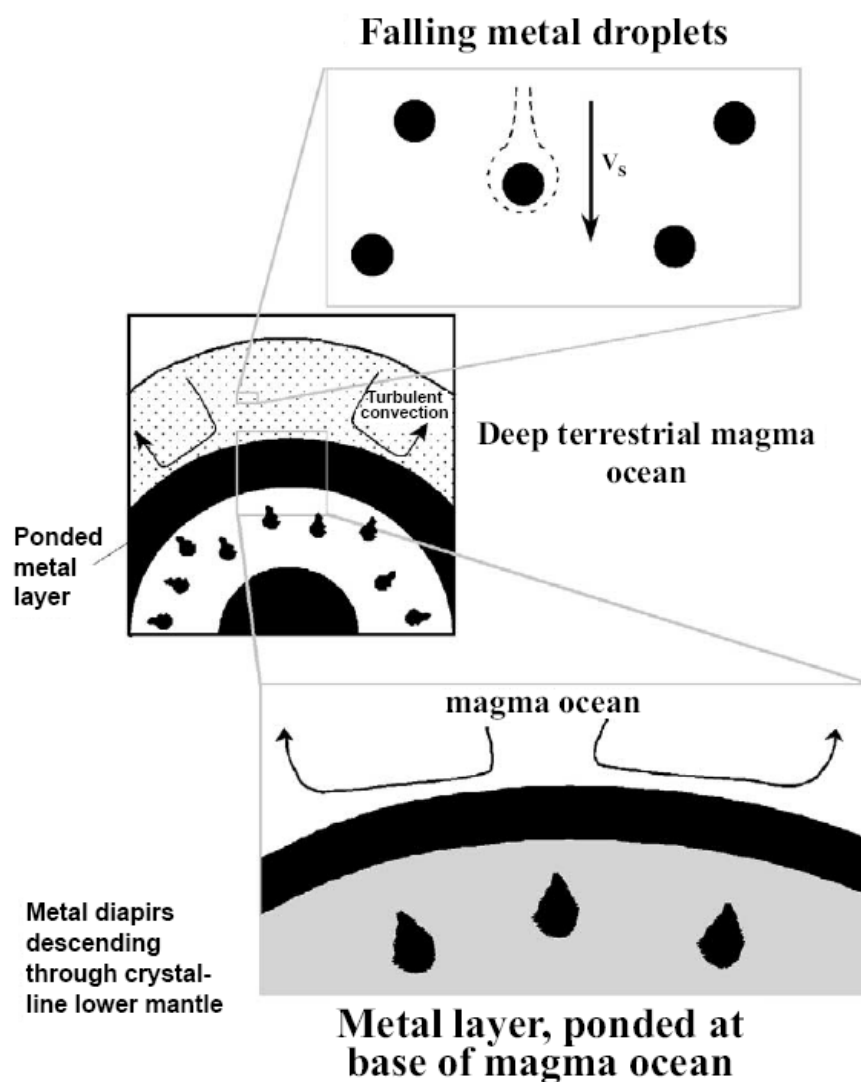
### **7.1 Ségrégation du noyau terrestre**

#### ***7.1.1 Dynamique de la ségrégation du noyau***

Les données géochimiques et cosmochimiques fournissent des informations essentielles concernant les conditions de ségrégation du noyau terrestre. Néanmoins leur interprétation dépend considérablement de l'intensité à laquelle les phases métalliques s'équilibrent avec les phases silicatées. Afin de mieux contraindre ce paramètre, il est donc important de mettre en évidence les mécanismes de ségrégation des métaux. Celle-ci ne peut opérer qu'au travers de la fusion partielle du métal et du silicate. En effet les études expérimentales montrent que la fusion d'au moins 5% de métal est nécessaire pour former un réseau interconnecté de métal liquide (Yoshino et al. 2004) et qu'en raison du faible mouillage des alliages de fer liquides dans les silicates et des angles dièdres importants des silicates solides, une percolation efficace des métaux n'est possible qu'à partir de 40 GPa (Takafuji et al. 2004) et à des fugacités d'oxygène et de soufre relativement élevées (Terasaki et al. 2007). Néanmoins en raison de la faible diffusion chimique dans les solides, l'équilibre entre métal et silicate a plus probablement eu lieu entre métal et silicate liquides.

L'énergie libérée lors des impacts météoritiques est susceptible d'avoir permis la fusion d'une fraction importante de la Terre, « l'océan magmatique », jusqu'à d'importantes profondeurs. Les modèles de ségrégation du noyau terrestre supposent généralement que les fractions métalliques des impacteurs météoritiques forment une émulsion de gouttelettes dans l'océan magmatique, où elles s'équilibrent avec le silicate liquide pour atteindre progressivement la limite entre l'océan magmatique et le manteau « inférieur » solide (Wade and Wood 2005). A cette limite, une fois que les accumulations de métal atteignent une masse importante, elles finissent par former des diapirs de métal pour couler à travers le manteau solide sans s'équilibrer

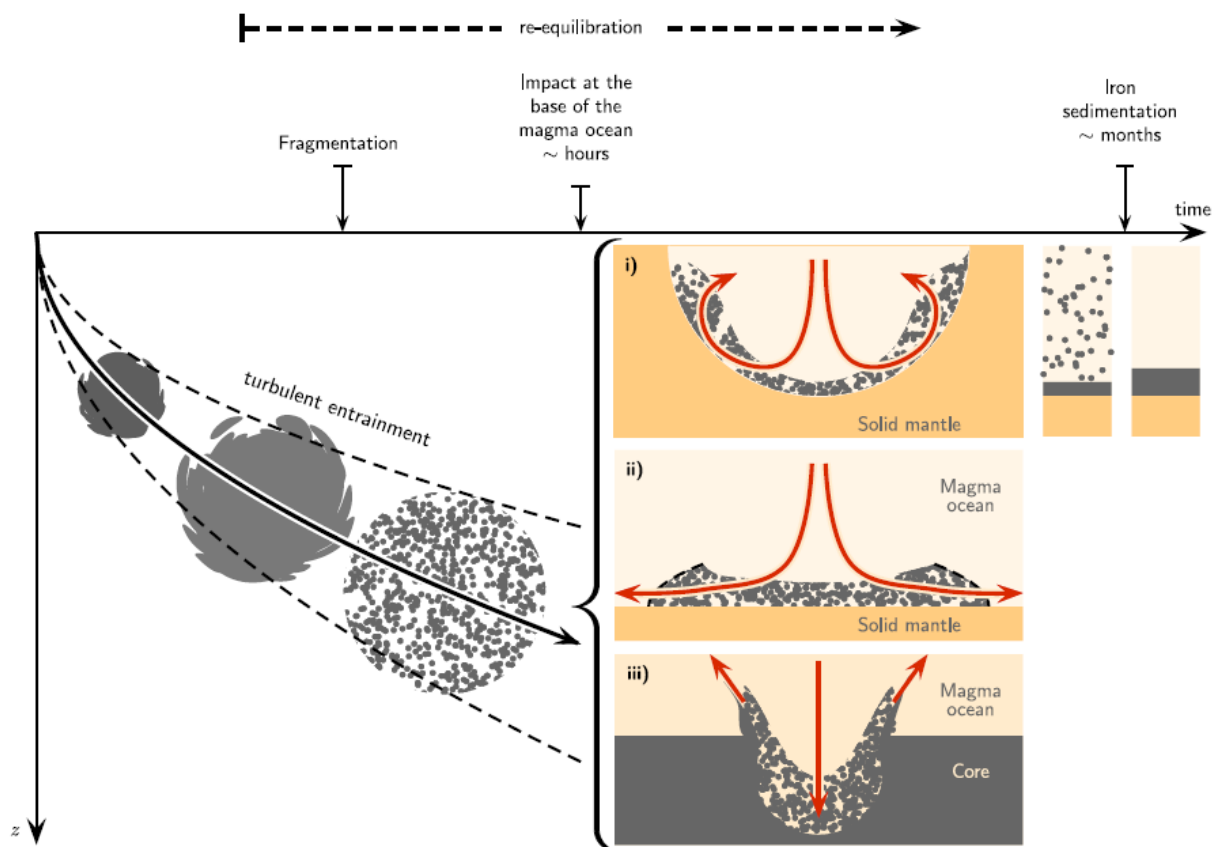
avec celui-ci et rejoindre le noyau de fer. L'équilibre entre métal et silicate peut donc à ce stade opérer soit dans tout l'océan magmatique, soit à sa base lorsque les métaux s'accumulent à la limite avec le manteau solide (Figure I 42). Cependant une étude basée sur des modèles cinétiques a montré que le temps d'équilibration entre métal et silicate à la base d'un océan magmatique est plus important que le temps de refroidissement de l'océan magmatique (Rubie et al. 2003). Lorsque les phases métalliques atteignent cette profondeur limite, elles ne peuvent donc pas réellement se rééquilibrer totalement avec l'océan magmatique.



**Figure I 42** Schéma illustrant les processus de séparation des phases métalliques et des phases silicatées lors de la ségrégation d'un noyau. L'image centrale montre un océan magmatique convectif surplombant une couche de métal, issue de l'accumulation des phases métalliques (en noir) et un manteau inférieur

*solide (en blanc). Dans l'océan magmatique les phases métalliques peuvent former une émulsion de gouttelettes de taille très réduite et sédimenter à la base de l'océan magmatique (illustration du haut). La couche de métal se déstabilise ensuite pour former de larges diapirs de métal qui tombent pour rejoindre le noyau (illustration du bas) (Rubie et al. 2003).*

Une équilibration efficace des métaux avec l'océan magmatique nécessite que les noyaux des larges impacteurs se mélangent de manière efficace avec le manteau liquide jusqu'à des tailles assez fines pour permettre une diffusion chimique efficace. Une étude basée sur des expériences de dynamique des fluides a récemment montré que même les phases métalliques de larges impacteurs s'écoulant dans un océan magmatique se mélangent de manière efficace avec le silicate liquide, à travers des écoulements turbulents et la fragmentation des métaux en gouttelettes très fines, permettant alors une équilibration efficace des métaux avec l'océan magmatique (Deguen et al. 2014) (Figure I 43).



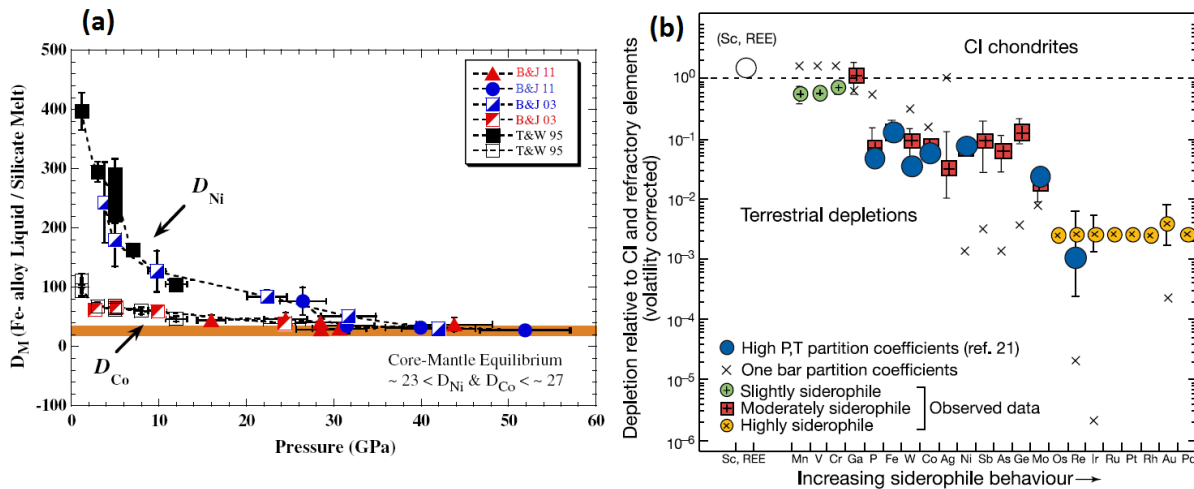
**Figure I 43** Scénarii de fragmentation d'impacteurs initialement différenciés et de séparation des phases métalliques et silicatées lors d'impacts géants. Le métal, le silicate liquide et le silicate solide sont figurés en gris, orange clair et orange foncé, respectivement. Les phases métalliques se mélangent graduellement avec les silicates à travers leur entrainement turbulent, induisant un équilibre chimique efficace qui résulte de mélanges à très petite échelle. L'impact des phases métalliques avec la couche limite à la base de l'océan magmatique conduit à des mélanges chimiques supplémentaires (Deguen et al. 2014).

### 7.1.2 Contraintes géochimiques sur la ségrégation du noyau terrestre

La ségrégation du noyau terrestre a conduit à la distribution des éléments sidérophiles (ayant des affinités avec le métal) entre manteau et noyau aux conditions de pression et température caractéristiques de l'océan magmatique. Cette distribution est considérée comme irréversible car les taux de diffusion chimique dans le manteau solide en contact avec le noyau externe liquide ne permettent pas de le rééquilibrer. Les compositions chimiques en éléments

sidérophiles du manteau actuel peuvent donc être comparées aux abondances chondritiques et aux résultats expérimentaux de leur partage entre métal et silicate pour contraindre les conditions de ségrégation du noyau.

Les données expérimentales du partage des éléments modérément sidérophiles (comme Ni, Co, Mo, W, Cr, Mn et Zn) indiquent des pressions et températures d'équilibre à la fin de l'accrétion assez élevées (entre 40 et 60 GPa et environ 3000 K) (Figure I 44) (Li and Agee 1996; Li and Agee 2001; Bouhifd and Jephcoat 2003; Chabot et al. 2005; Wood et al. 2006; Mann et al. 2009; Bouhifd and Jephcoat 2011; Righter 2011; Siebert et al. 2011; Siebert et al. 2012), ce qui correspond à une base de l'océan magmatique située à une profondeur équivalente à la moitié de la profondeur de la limite entre manteau et noyau.



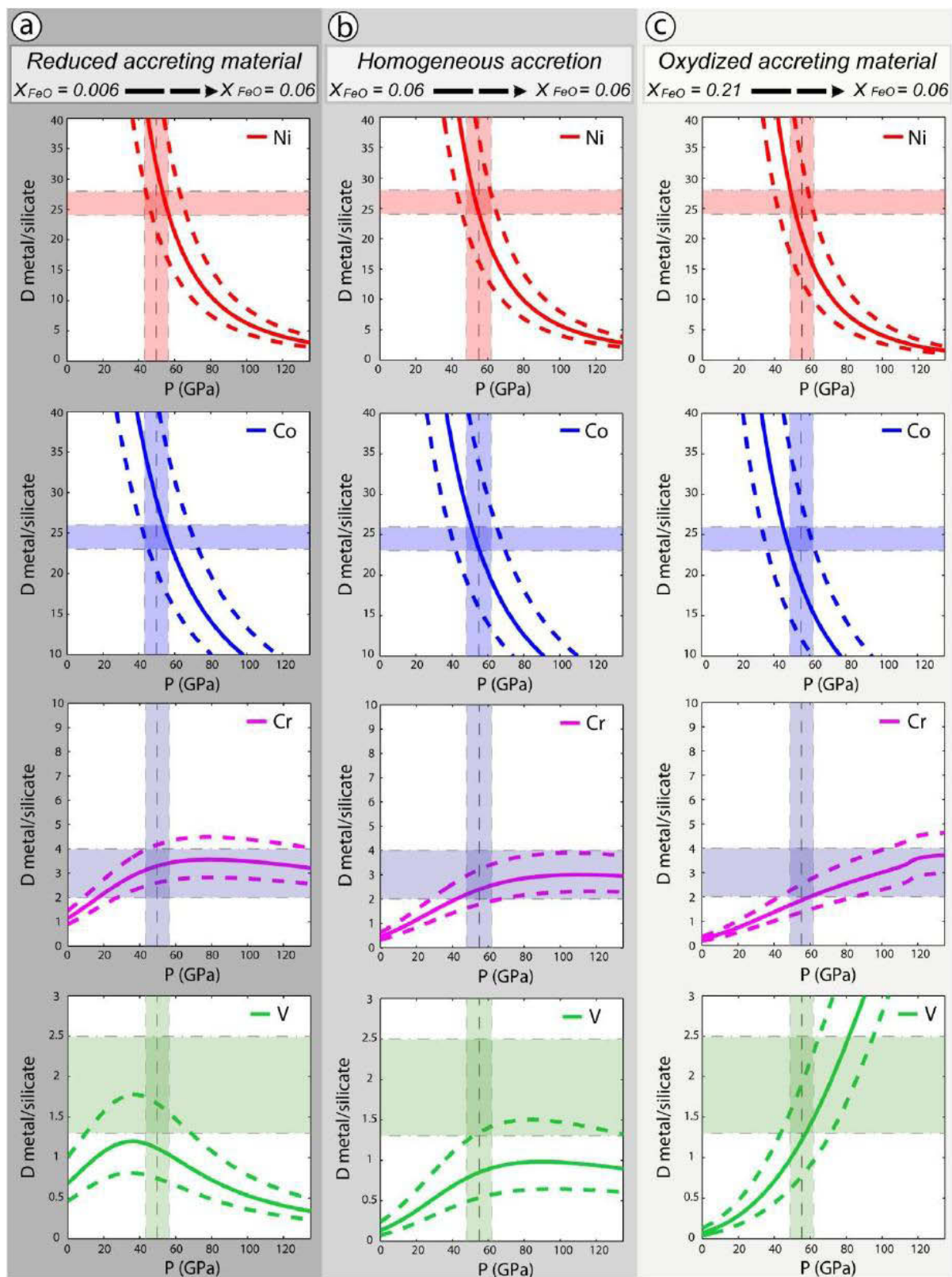
**Figure I 44** (a) Variation avec la pression, des coefficients de partage du Ni et du Co entre métal et silicate, déterminés expérimentalement. Le champ orange correspond aux rapports observés à travers les échantillons terrestres, qui suggèrent la présence d'un océan magmatique profond lors de la ségrégation du noyau (Bouhifd and Jephcoat 2011). (b) Comparaison entre les compositions chimiques du manteau terrestre en éléments sidérophiles (relative à celles des CI) (en vert, rouge et jaune) avec leurs valeurs lors d'un équilibre entre métal et silicate à 1 bar (croix) et à haute pression et haute température (en bleu) (Drake and Righter 2002).

D'autre part, à l'heure actuelle, les abondances du manteau en éléments faiblement sidérophiles (tels que Mn, V, Cr) ne permettent pas de bien définir les conditions physico-chimiques de la ségrégation du noyau. En effet, il avait été précédemment suggéré que leurs concentrations ne pouvaient résulter que d'une fugacité d'oxygène évoluant avec le temps, avec



notamment des conditions réductrices aux premiers stades de l'accrétion puis des conditions plus oxydantes (Wade and Wood 2005). Une autre étude a montré ensuite que l'entrée de l'Oxygène dans le métal modifiait les activités des éléments sidérophiles dans les métaux (Corgne et al. 2009). Ainsi les concentrations mantelliques des éléments faiblement sidérophiles peuvent être en accord avec des fugacités d'oxygène constantes ou évoluant dans le temps, passant de réduites à oxydantes ou d'oxydantes à réduites (Siebert et al. 2013) (Figure I 45). Enfin les abondances de ces éléments dans la Terre silicatée peuvent également résulter d'un équilibre du métal liquide avec les phases minérales du manteau inférieur (Righter 2011).

Par ailleurs, les abondances en éléments très sidérophiles (Au, Pt, Pd, Ru, Os) dans le manteau sont relativement élevées, alors qu'ils devraient largement fractionner dans le noyau lors de sa ségrégation. Leurs concentrations ne peuvent alors être actuellement expliquées que par leur ajout et séquestration dans le manteau terrestre après la fin de la ségrégation du noyau, à travers des bombardements météoritiques tardifs appelés « vernis tardif » (late veneer) (Ohtani et al. 1997; Holzheid et al. 2000).



**Figure I 45** Rapports finaux des concentrations dans le manteau et le noyau de Ni, Co, V et Cr, calculés pour un modèle d'accrétion continue (où les conditions de  $P$ ,  $T$  et  $fO_2$  évoluent au cours du temps),

*représentés en fonction de la dernière pression d'équilibre des phases métalliques, pour des conditions de fugacité d'oxygène qui augmentent (A), restent constants (B) ou diminuent au cours de l'accrétion (C). Les champs colorés en rouge, bleu et vert représentent les valeurs observées pour la Terre et les pressions d'équilibre pour lesquelles les rapports sont les mieux reproduits (Siebert et al. 2013).*

### **7.1.3 Composition chimique du noyau terrestre**

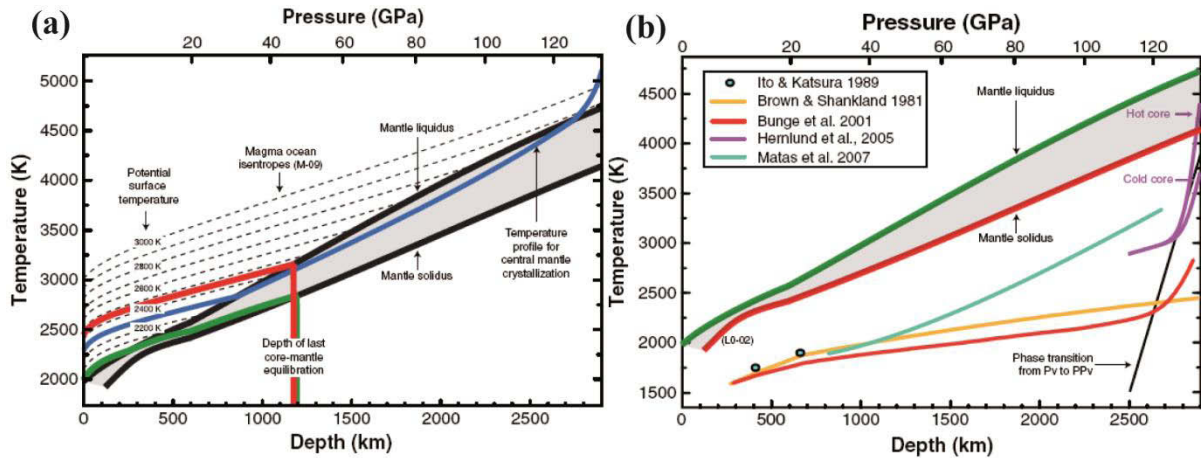
La sismologie et la cosmochimie indiquent que le noyau terrestre est constitué principalement de fer, de 5% Ni (Birch 1964; McDonough and Sun 1995) et d'un certain nombre d'éléments légers qui doit abaisser la densité du noyau d'environ 10% par rapport au fer pur ou aux alliages de Fe et Ni (Jeanloz 1990; Poirier 1994; Hillgren et al. 2000). Plusieurs études ont tenté de déterminer les abondances dans le noyau des éléments légers (très probablement Si, O, S, C, H et P) au cours des 20 dernières années. Ces études sont basées soit sur les alignements chimiques chondritiques, ou sur les données de partage entre métal et silicate, soit sur les comparaisons des données géophysiques avec les équations d'état et les propriétés élastiques et magnétiques des alliages de fer déterminées expérimentalement ou par les calculs théoriques.

Suivant le type d'étude, les concentrations relatives en éléments légers sont très variables. Celles basées sur les contraintes cosmochimiques sont en accord avec la présence de 7% Si, 2% S et 4% O (Allègre et al. 1995; Dreibus and Palme 1996). Le soufre et le carbone peuvent largement se solubiliser dans le fer liquide (Li and Agee 2001; Dasgupta et al. 2013) et leurs concentrations dans le noyau terrestre vont surtout dépendre des quantités initiales de S et C accrétées par la Terre. Les études cosmochimiques prévoient alors de faibles valeurs de C (0 à 1.1 wt%) (Schönbächler et al. 2010; Dasgupta et al. 2013; Wood et al. 2013). Les études expérimentales basées sur le partage du Si et de l'O entre noyau et manteau montrent que leur incorporation dans le noyau augmente avec des conditions de pression et de température élevées (Gessmann et al. 2001; Rubie et al. 2004; Asahara et al. 2007; Bouhifd and Jephcoat 2011; Ricolleau et al. 2011; Siebert et al. 2013; Tsuno et al. 2013) mais dépend également des conditions d'oxydation. Les fugacités d'oxygène réduites sont favorables à l'entrée du silicium dans le noyau liquide, tandis que l'oxygène se solubilise préférentiellement en conditions oxydantes (Gessmann et al. 2001; Berthet et al. 2009; Ricolleau et al. 2011).

## 7.2 Cristallisation de l'océan magmatique

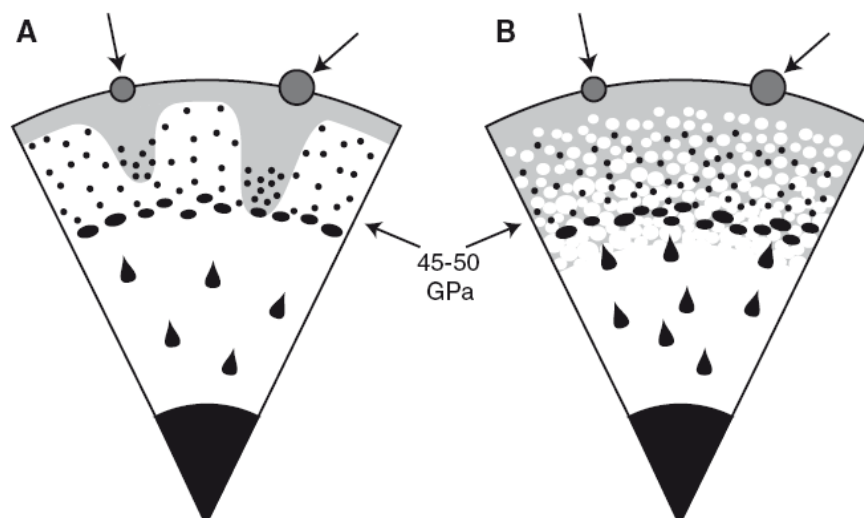
### 7.2.1 Evolution thermique du manteau terrestre

Malgré les évidences géochimiques de la présence d'un océan magmatique profond, l'histoire thermique de la Terre silicatée au cours de l'accrétion reste encore mal connue. Les incertitudes concernent en particulier l'étendue en profondeur de l'océan magmatique et son évolution avec le temps. En effet, les expériences de fusion du manteau (chondritique) et le calcul des profils de température isentropiques montrent que la présence d'un océan magmatique, dont la profondeur s'étendrait jusqu'à des pressions de 40 GPa (comme suggéré par les données de partage des éléments sidérophiles) induit des températures de surface très élevées (Figure I 46a). Ceci ne serait pas en faveur de la préservation d'une atmosphère primitive permettant l'isolation thermique de l'océan magmatique (Abe and Matsui 1988; Zahnle et al. 1988), mais conduirait à l'inverse, à la vaporisation dans l'espace d'une fraction non négligeable des silicates (Andrault et al. 2011). La limitation de ces températures élevées suggère donc soit un caractère transitoire de l'océan magmatique, qui subirait des refroidissements rapides successifs (Figure I 47a), soit la présence d'un manteau partiellement fondu étendu en profondeur (Figure I 47b) (Andrault et al. 2011).



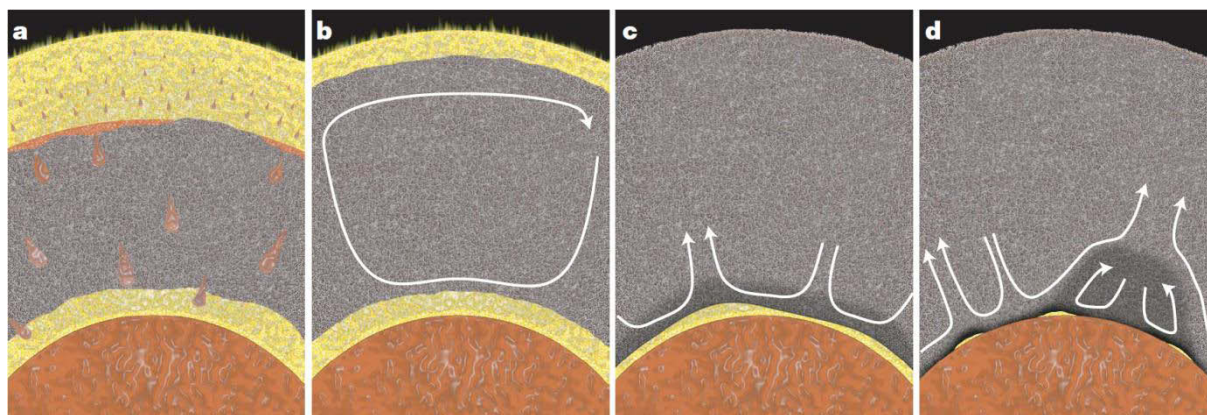
**Figure I 46** (a) Courbes de fusion d'un manteau chondritique synthétique (en noir), profils de températures isentropiques de l'océan magmatique (en pointillés) pour différentes températures de surface potentielles. La courbe rouge indique la température de surface pour une pression à la base de l'océan magmatique compatible avec le partage du Ni et du Co entre manteau et noyau (voir Fig. 42a). La courbe bleue correspond à un géotherme du manteau compatible avec la cristallisation de l'océan

magmatique à partir de son centre. (b) Comparaison entre les courbes de fusion d'un manteau chondritique et les estimations du géotherme du manteau (Andrault et al. 2011).



**Figure I 47** Modèles de ségrégation du noyau qui réconcilient une pression d'équilibre entre métal et silicate à haute pression (45-50 GPa) et un océan magmatique superficiel compatible avec des températures de surface modérées. Le modèle (A) considère un océan magmatique transitoire au refroidissement rapide et le modèle (B) est compatible avec un modèle d'océan magmatique soutenu au refroidissement lent, où les phases métalliques s'équilibrent avec un manteau silicaté partiellement fondu (Andrault et al. 2011).

La présence de zones à très faibles vitesses sismiques à la limite manteau/ noyau (CMB pour core-mantle boundary) (voir Figure I 12a) a été interprétée entre autres par la présence de reliques d'un océan magmatique basal (Labrosse et al. 2007). Cette théorie a été invoquée pour s'accorder avec la présence d'un champ magnétique terrestre précoce (depuis 3 Ga), qui indique une dissipation de la chaleur assez efficace du noyau terrestre, pour initier assez tôt la géodynamo générée par la convection dans le noyau liquide (Labrosse 2003). Dans ce scénario, le manteau cristallise en son centre, ce qui conduit à la formation de deux océans magmatiques, l'un s'étendant jusqu'en surface et l'autre en contact avec le noyau, tous deux séparés par une couche mantellique solide (Figure I 48) (Labrosse et al. 2007).



**Figure I 48** Schéma illustrant la cristallisation d'un océan magmatique à partir de son centre et la formation de deux océans magmatiques, l'un superficiel, l'autre basal (en jaune). Dans ce scénario, le refroidissement de l'océan magmatique et sa différenciation conduit à la cristallisation de matériaux riches en fer et denses, dont la stabilité permet de limiter leur mélange avec le reste du manteau (Labrosse et al. 2007).

Les courbes de fusion du manteau obtenues expérimentalement jusqu'à la limite manteau/noyau (CMB) suggèrent néanmoins des températures élevées du solidus du manteau qui restent généralement supérieures aux gammes possibles de température du noyau externe liquide (Figure I 46b) (Zerr et al. 1998; Fiquet et al. 2010; Andraut et al. 2011). La fusion du manteau à des pressions aussi élevées n'est alors possible que pour les estimations de température du noyau externe les plus extrêmes. D'autre part l'existence et la préservation d'un océan magmatique basal nécessite des densités des liquides supérieures à celle du manteau solide environnant. La détermination de la flottabilité des liquides à la base du manteau à partir des expériences de fusion partielle du manteau profond ont notamment suscité de vives controverses. En effet suivant les compositions de départ, équivalentes à celle d'une olivine ou d'une chondrite, les liquides issus d'une fusion partielle aux pressions de la limite manteau-noyau (CMB) peuvent soit être stabilisés car plus denses que le manteau solide environnant (Nomura et al. 2011) ou avoir tendance à remonter en surface en raison de leur faible densité relative (Andraut et al. 2012). La flottabilité des liquides à ces pressions pourrait contribuer à l'approvisionnement de matériel d'une origine profonde lors de volcanisme de point chaud et remettrait en cause l'existence d'un océan magmatique basal (Andraut et al. 2012).

### **7.2.2 Contraintes géochimiques sur la cristallisation de l'océan magmatique**

Les échantillons terrestres présentent des anomalies isotopiques positives du Nd qui traduisent un rapport élémentaire Sm/Nd supérieur à la valeur moyenne chondritique et en particulier supérieur à celui des chondrites ordinaires et carbonées (Figure I 49). Les développements analytiques de la dernière décennie ont permis de mettre en évidence les variations précoces des rapports isotopiques du néodyme qui suggèrent une différenciation précoce de la Terre silicatée, quelques centaines de millions d'années après sa formation (Boyet et al. 2003; Rizo et al. 2012) puis une homogénéisation progressive jusqu'aux valeurs observées actuellement dans les échantillons modernes (Figure I 50).

Néanmoins le rapport Sm/Nd initial, avant cette différenciation, reste supérieur à celui de la majorité des chondrites (Figure I 49). Cette différence a été attribuée à un fractionnement antérieur, lors de la cristallisation de l'océan magmatique, qui aurait conduit à la formation et l'isolation d'un réservoir enrichi en éléments incompatibles dans une zone non échantillonnée par les matériaux de la surface de la Terre, à la base du manteau (Boyet and Carlson 2005; Caro et al. 2005). D'autres hypothèses ont été proposées pour expliquer cet écart aux valeurs chondritiques, notamment un appauvrissement de la Terre en matériaux enrichis en LREE lors des impacts météoritiques violents de l'accrétion (Caro and Bourdon 2010). Cette différence en concentrations isotopiques du Nd peut également résulter des hétérogénéités nucléosynthétiques de la nébuleuse solaire. En effet l'analyse des compositions isotopiques du Nd des chondrites à enstatite et leur comparaison avec celles des autres chondrites ont révélé de larges variabilités isotopiques dans la nébuleuse solaire liées à une distribution hétérogène des processus de synthèse des nucléides (processus s et p) (Gannoun et al. 2011; Boyet and Gannoun 2013). Il en ressort que les chondrites à enstatite ont les compositions isotopiques les plus proches de celles de la Terre (Figure I 49).

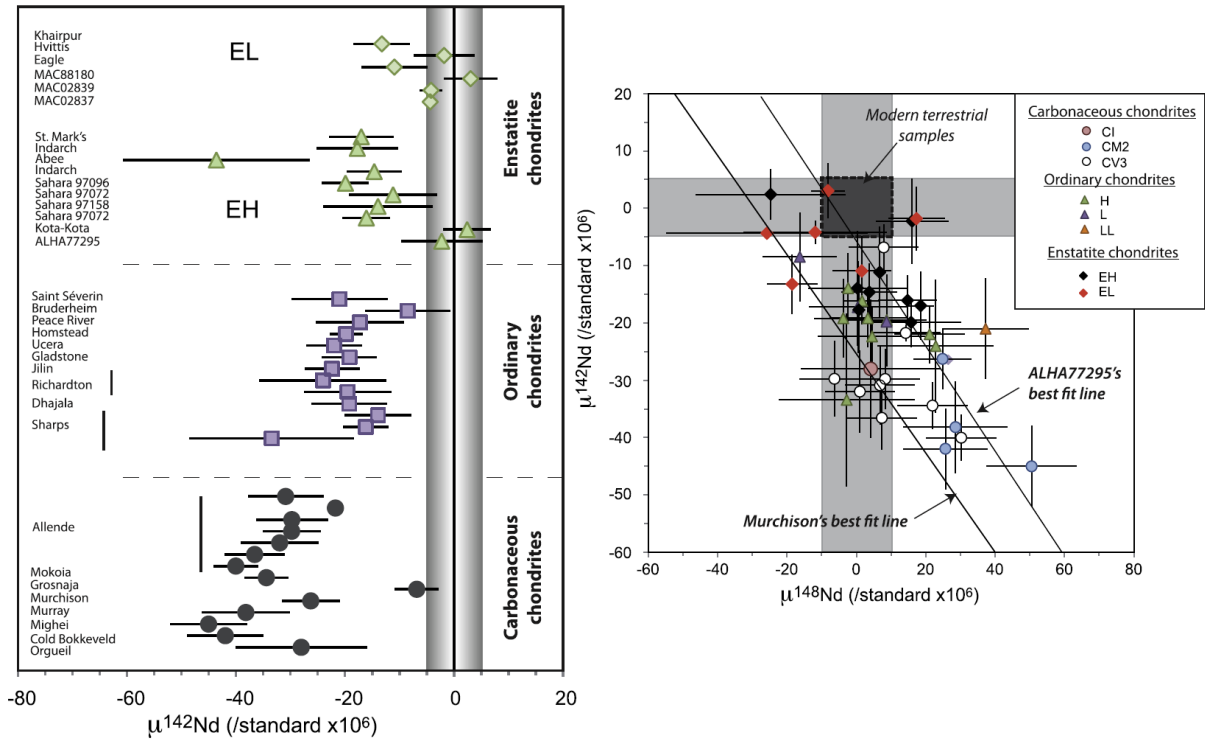


Figure I 49 Comparaison entre les compositions isotopiques du néodyme du manteau terrestre (champs grisés) avec celles des chondrites (Boyet and Gannoun 2013).

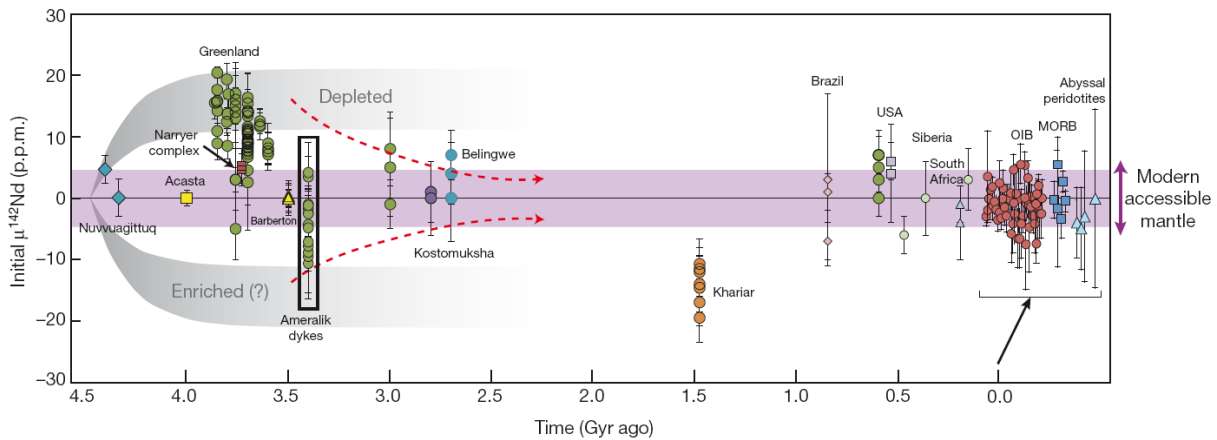


Figure I 50 Evolution de la composition isotopique des matériaux terrestres avec le temps. Le champ violet correspond à la valeur moyenne des échantillons modernes. Les champs grisés représentent un possible fractionnement des isotopes du Nd lors d'une différenciation vers  $\sim 4.4$  Ga qui expliquerait les



*anomalies positives observées dans les échantillons du Groenland datés de la transition entre l'Hadéen et l'Archéen (3.7-3.8 Ga) (Rizo et al. 2012).*

Le rôle de la cristallisation de l'océan magmatique dans l'évolution des rapports isotopiques du Nd reste encore incertain, mais d'autres évidences géochimiques, géophysiques et géodynamiques suggèrent la présence d'un réservoir enrichi à la base du manteau terrestre, tels que les rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  élevés dans les laves provenant des basaltes de points chauds, les hétérogénéités à la base du manteau observées à travers les profils sismiques (Figure I 12) et les évidences de la présence de 50% de l'Uranium terrestre dans le manteau inférieur (Turcotte et al. 2001; Gautron et al. 2006). La présence d'un océan magmatique implique nécessairement une évolution de la composition du manteau terrestre depuis son refroidissement soit (1) par la cristallisation fractionnée et l'extraction d'un liquide silicaté enrichi en éléments incompatibles et son isolation du reste du manteau, formant alors un réservoir chimiquement distinct, soit (2) une cristallisation fractionnée suivie d'une homogénéisation des hétérogénéités chimiques par convection mantellique, soit (3) une cristallisation à l'équilibre qui n'induit pas de différenciation significative du manteau. Cette dernière possibilité peut avoir lieu si les cristaux sont suspendus dans l'océan magmatique grâce à une convection turbulente (Tonks and Melosh 1990; Solomatov and Stevenson 1993).

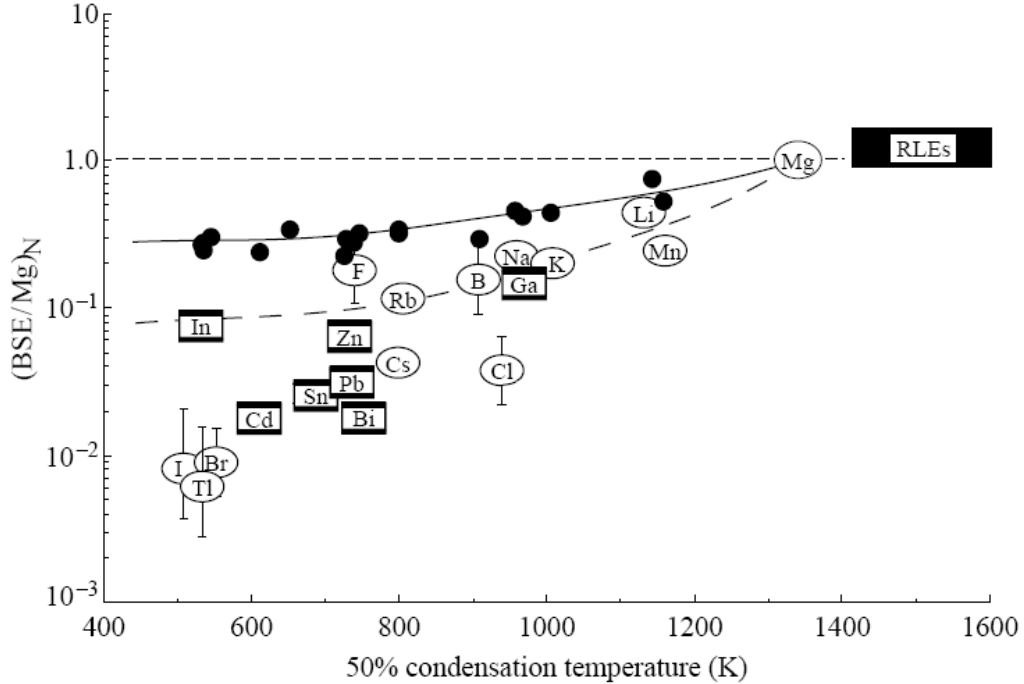
Plusieurs études basées sur des expériences effectuées à haute pression et haute température ont été réalisées pour mettre en évidence la distribution des éléments traces dans le manteau. La perovskite calcique  $\text{CaSiO}_3$ , minéral stable depuis la zone de transition à la CMB (Figure I 11), a la capacité d'incorporer de larges quantités d'éléments traces, généralement incompatibles à basse pression. Il a notamment été montré que la perovskite calcique pouvait être le principal minéral hôte de l'uranium et du thorium (responsable de la majorité du flux de chaleur terrestre), confirmant la possibilité de stocker une majorité du flux de chaleur terrestre dans le manteau inférieur (Corgne et al. 2005; Gautron et al. 2006; Gréaux et al. 2009). Le partage des éléments traces entre liquide silicaté et les pérovskites magnésienne et calcique montre notamment que la cristallisation d'un océan magmatique avec la formation de plus de 7% de perovskite calcique conduit à des rapports Lu/Hf, U/Pb, Sr/Rb et Sm/Nd supérieurs à ceux du manteau supérieur primitif (Corgne et al. 2005; Liebske et al. 2005).

## **7.3 Erosion collisionnelle**

### ***7.3.1 Fractionnements planétaire et chondritique des éléments volatils***

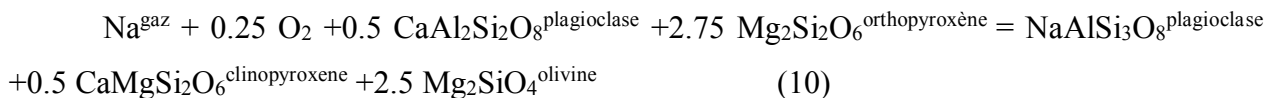
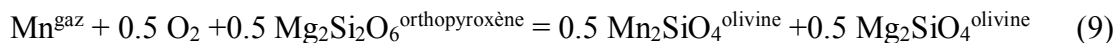
Les éléments volatils fractionnent soit par condensation incomplète dans la nébuleuse primitive, soit par évaporation. A de mêmes conditions de fugacité d'oxygène et compositions chimiques, ces mécanismes sont susceptibles d'agir de la même manière. Mais suivant qu'ils aient lieu dans la nébuleuse solaire extrêmement réduite et enrichie en gaz H<sub>2</sub> ou lors de sa dissipation et de la formation des embryons planétaires, ces processus vont agir différemment. L'appauvrissement des éléments volatils dans les chondrites, même les plus primitives, étant corrélé avec leurs températures de condensation issues de modèles thermodynamiques aux conditions de la nébuleuse solaire, indique que cet appauvrissement est issu de processus nébulaires (opérant lors de leur formation) (Palme et al. 1988). Il faut tout de même noter l'absence de fractionnement des éléments lithophiles volatils des chondrites ordinaires et chondrites EL et leur enrichissement dans les chondrites à enstatite EH (Figure I 21 et Figure I 33).

L'appauvrissement en éléments volatils de la Terre silicatée diffère de celui des chondrites. En effet, tandis que les abondances en éléments volatils des chondrites suivent une courbe décroissante avec la diminution des températures de condensation, celles de la Terre silicatée décrivent une évolution plus irrégulière. Les éléments les plus incompatibles, tels que les halogènes (Br, I et Cl) et le Cs sont notamment plus appauvris que les autres éléments ayant la même température de condensation comme l'In et le Zn ou le Ga, qui sont des éléments volatils mais aussi sidérophiles et devraient donc être encore plus appauvris car incorporés au noyau (O'Neill and Palme 2008) (Figure I 51). Ce décalage des éléments très incompatibles de la tendance globale de volatilité a été expliqué par O'Neill et Palme (2008) par un appauvrissement post-nébulaire lors des impacts énergétiques de l'accrétion.

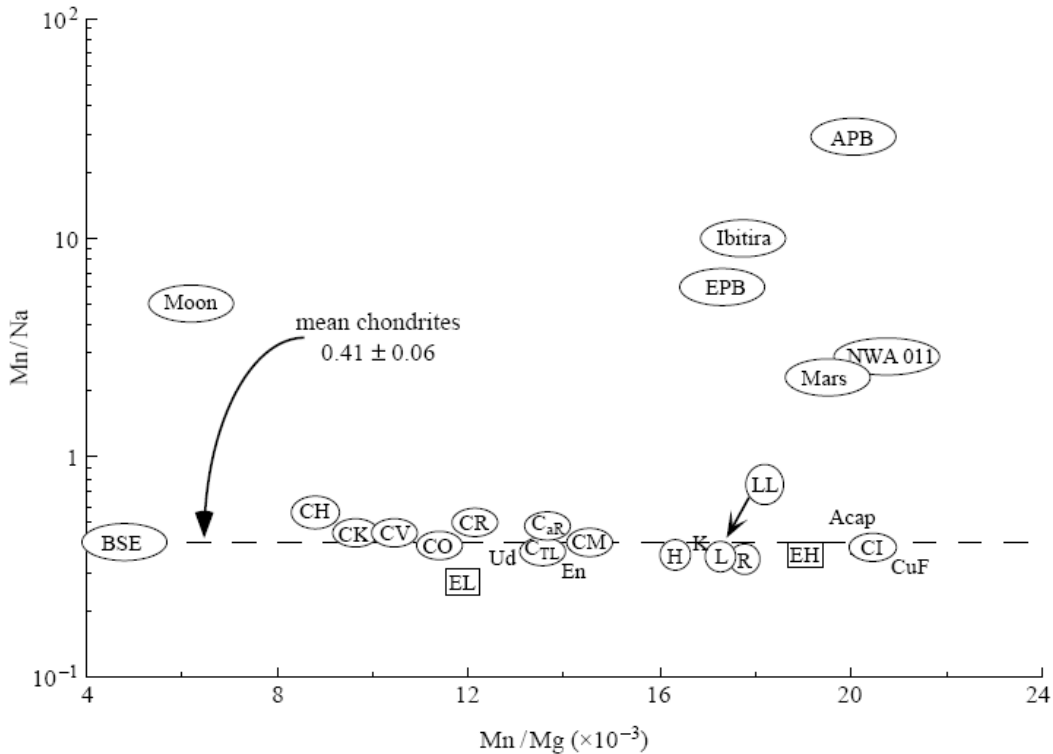


**Figure I 51** Comparaison entre les appauvrissements en éléments volatils de la Terre silicatée et des chondrites CV (cercles noirs), représentés sous forme d'abondances normalisées aux CI en fonction des températures auxquelles 50% de chaque élément condense à partir de la nébuleuse. Les éléments sidérophiles et chalcophiles sont représentés dans des rectangles et les autres éléments dans des cercles. La courbe en pointillés correspond à une tendance possible d'appauvrissement des éléments volatils de la Terre silicatée si l'appauvrissement était issu du même processus que celui des CV (O'Neill and Palme 2008).

Ces mêmes auteurs ont également relevé le fractionnement du rapport Mn/Na des corps planétaires et astéroïdes différenciés par rapport aux chondrites. Le manganèse et le sodium ont des températures de condensation assez proches (1158 et 958 K respectivement) et sont sous forme monoatomique dans les gaz nébulaires (Mn(g) et Na(g)). Lors de leur condensation, le manganèse devient divalent (MnO) et le sodium monovalent (NaO<sub>0.5</sub>) suivant les réactions :



Ainsi la fugacité d'oxygène a un effet plus important sur la volatilité du Mn que sur celle du Na. A une  $fO_2$  plus élevée, la volatilité du Mn diminuera de manière plus conséquente que celle du Na. Pour cette raison les rapports Mn/Na des chondrites réduites (EH, EL, H et L) sont légèrement inférieurs à ceux des chondrites carbonées qui sont plus oxydées (Figure I 52). Hormis la Terre, qui a un rapport Mn/Na chondritique, tous les autres corps planétaires (dont Mars, la Lune, Vesta et le corps parent des angrites) ont des rapports significativement plus élevés ( $> 2.3$ ) que la valeur moyenne chondritique ( $0.4 \pm 0.15$ ). Ceci suggère alors un fractionnement post-nébulaire du rapport Mn/Na, potentiellement à travers la perte de Na lors d'érosion collisionnelle (O'Neill and Palme 2008). La valeur chondritique du rapport Mn/Na terrestre pourrait être issue de l'incorporation de Mn dans le noyau dans des conditions réductrices.



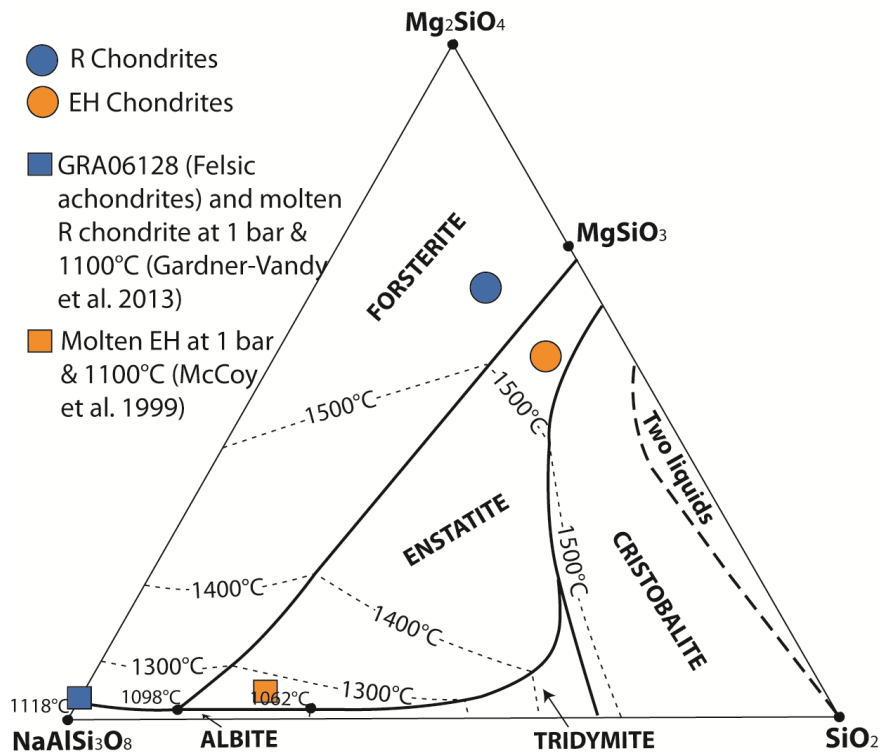
**Figure I 52** Comparaison entre les rapports Mn/Na mesurés dans les chondrites, les planètes (manteaux terrestre, lunaire et martien) et les petits corps planétaires (corps parents des eucrites EPB, des angrites APB, Ibitira et NWA 011) (O'Neill and Palme 2008).

### **7.3.2 Evidence de formation crustale précoce des planétésimaux**

Le mode de différenciation des planétésimaux reste encore très discuté. En effet, alors que la ségrégation des noyaux riches en fer est connue pour être issue de la fusion des métaux et de leur séparation par instabilité gravitaire (voir partie suivante 7.2), la composition chimique des manteaux silicatés planétaires peut également évoluer en raison de deux processus : (1) la formation d'une large couche de matériel fondue (un océan magmatique) et sa cristallisation fractionnée ou (2) la fusion partielle moins intense sur des échelles plus localisées. D'une part, les études géochimiques, notamment l'homogénéité du fractionnement des isotopes de l'oxygène ( $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$ ) au sein d'objets appartenant à un même corps parent, suggèrent soit la formation d'océans magmatiques au sein des corps planétaires, qui permet une homogénéisation des compositions isotopiques (Greenwood et al. 2005), soit l'accrétion de matériaux homogènes issus de régions très localisées du disque protoplanétaire. D'autre part, des modèles géodynamiques ont montré que la différenciation des planétésimaux est plus susceptible de s'exprimer à travers la production de liquides issus de faibles degrés de fusion et leur extraction simultanée grâce à la formation d'un réseau de veines de magmas (Wilson et al. 2008). En effet aux stades précoces de l'accrétion, la fusion des planétésimaux est susceptible d'être générée par la désintégration de  $^{26}\text{Al}$ . Dans un planétésimal de composition assez homogène, la fusion partielle serait alors distribuée de manière homogène et jusqu'à d'importantes profondeurs. Les calculs de temps de parcours des magmas générés montrent que leur extraction serait très efficace grâce aux réseaux de dikes et sills (Wilson and Keil 2012). Il serait donc physiquement possible d'enrichir les couches superficielles d'un planétésimal avec des compositions différenciées par rapport au reste du manteau silicaté.

La différenciation des planétésimaux et la formation de proto-croûtes sont notamment corroborées par la présence d'une couche basaltique sur l'astéroïde Vesta (Righter and Drake 1997; Keil 2002) ainsi que la présence de roches basaltique sur le corps parent des angrites (Keil 2012). Plusieurs études pétrologiques et géochimiques des achondrites (aubrites (Keil 2010), acapulcoites-lodranites (McCoy et al. 1996; McCoy et al. 1997; McCoy et al. 1997), brachinites, uréilites...) mettent en évidence une activité volcanique importante sur les astéroïdes. La découverte de météorites (Graves Nunatak) à la composition chimique très évoluée (felsique)

(Figure I 53) a également mis en évidence la possibilité de former des croûtes très différenciées dans les astéroïdes (Day et al. 2009). Des études expérimentales ont montré que ces matériaux sont générés par de faibles degrés de fusion à 1 bar de chondrites oxydées (les Chondrites R) (Gardner-Vandy et al. 2013; Gardner-Vandy et al. 2013). Une étude expérimentale de fusion d'une chondrite à enstatite à 1 bar a aussi montré la possibilité de générer des liquides de composition felsique à travers la fusion de chondrites à enstatite (Figure I 53) (McCoy et al. 1999). Une érosion collisionnelle sur des planétésimaux constitués de telles croûtes différenciées est alors susceptible de modifier la composition chimique du corps planétaire résiduel. Il est donc nécessaire d'envisager ce mécanisme de différenciation et ses répercussions sur l'évolution chimiques des corps planétaires.



**Figure I 53** Diagramme pseudo-ternaire forstérite-albite-SiO<sub>2</sub>, où sont projetés les chondrites R et EH ainsi que leurs produits de fusion à 1 bar et proche de l'eutectique (obtenus expérimentalement) (McCoy et al. 1999; Gardner-Vandy et al. 2013). Le liquide pseudo-eutectique des chondrites R a la même composition que celle des achondrites felsiques GRA06128 (Day et al. 2009; Gardner-Vandy et al. 2013).

## **7.4 Volcanisme explosif sur les astéroïdes et échappement des produits éruptifs**

Un autre mécanisme de différenciation planétaire a été considéré pour expliquer les caractéristiques non chondritiques de la Terre et des achondrites: la perte de matériel à travers du volcanisme explosif. Ce processus a notamment été envisagé pour expliquer les compositions chimiques des aubrites. Les aubrites sont les plus réduites achondrites connues à l'heure actuelle, qui présentent des minéralogies à très faibles abondances en FeO, avec une majorité d'enstatite (74.8 to 97.5 vol%), de plagioclase, diopside, forstérite, Fe et Ni métalliques et troilite (Keil and Fredriksson 1963; Watters and Prinz 1979; Casanova et al. 1993). Leurs similarités avec les chondrites à enstatite en lithologie et compositions isotopiques de l'oxygène (Miura et al. 2007) sont fortement en faveur d'une parenté entre ces deux types de météorites. Leur très faible degré d'oxydation suggère comme pour les chondrites à enstatite une formation à de faibles distances héliocentriques (Kallemeyn and Wasson 1986; Keil 2010) (< 1 UA).

Les aubrites se différencient des chondrites à enstatite par leur appauvrissement en fer, caractéristique de la ségrégation d'un noyau métallique (Watters and Prinz 1980; Casanova et al. 1993; Casanova et al. 1993), mais aussi par un appauvrissement en terres rares (REE) et en éléments volatils, associé à des anomalies négatives en Eu. Sur la base de ces évidences géochimiques, la différenciation de la fraction silicatée des corps parents des aubrites a été attribuée soit à de la cristallisation fractionnée (Watters and Prinz 1979), soit à du volcanisme explosif et pyroclastique, avec émission et perte de basalte dans l'espace (Wilson and Keil 1991). En effet, aucun claste formé de basalte à plagioclase n'a été retrouvé dans la collection d'aubrites actuelle, mais à l'opposé des brèches formées de cristaux de silice + plagioclase ou albite + silice ont été découvertes dans les aubrites Norton County (Okada et al. 1989). Pour expliquer l'absence de basaltes observés dans les aubrites, Wilson & Keil (1991) ont montré que ces basaltes peuvent avoir échappé à l'attraction gravitationnelle des corps parents lors de volcanisme explosif. Ils se sont notamment basés sur (1) des calculs de vitesse d'échappement des produits éruptifs issus du magmatisme explosif pyroclastique, sur (2) leur comparaison avec la force gravitationnelle des corps planétaires et (3) sur des données de solubilité des volatils dans les liquides magmatiques pour montrer que des gouttelettes de magmas peuvent échapper à la force gravitationnelle de corps planétaires de taille inférieure à 100 km (Wilson and Keil 1991).

Les anomalies isotopiques du Nd des échantillons terrestres suggèrent un rapport Sm/Nd super-chondritique, au moins dans le manteau terrestre supérieur (Boyet and Carlson 2005) qui a le plus souvent été interprété par la présence d'un réservoir complémentaire enrichi à la base du manteau terrestre. D'autres théories ont été proposées pour expliquer ces divergences, notamment une érosion collisionnelle d'une croûte basaltique lors d'impacts météoritiques violents (O'Neill and Palme 1998; Korenaga 2009; Campbell and O'Neill 2012; Jackson and Jellinek 2013) (voir partie 6.1) ou la perte de basaltes dans l'espace à travers des éruptions pyroclastiques explosives (Warren 2008). Néanmoins la perte de compositions basaltiques induit des appauvrissements en Al et Ca, qui ne sont pourtant pas appauvris dans le manteau terrestre par rapport aux chondrites. D'autre part, ces scénarios conduisent également à une réduction des concentrations en éléments incompatibles radioactifs, tels que l'U, le Th et le K, qui aurait un impact dramatique sur l'histoire thermique de la Terre primitive (Jackson and Jellinek 2013).





# Chapitre II

Méthodes expérimentales  
et analytiques



## **Chapitre II**

# **Méthodes expérimentales et analytiques**

---

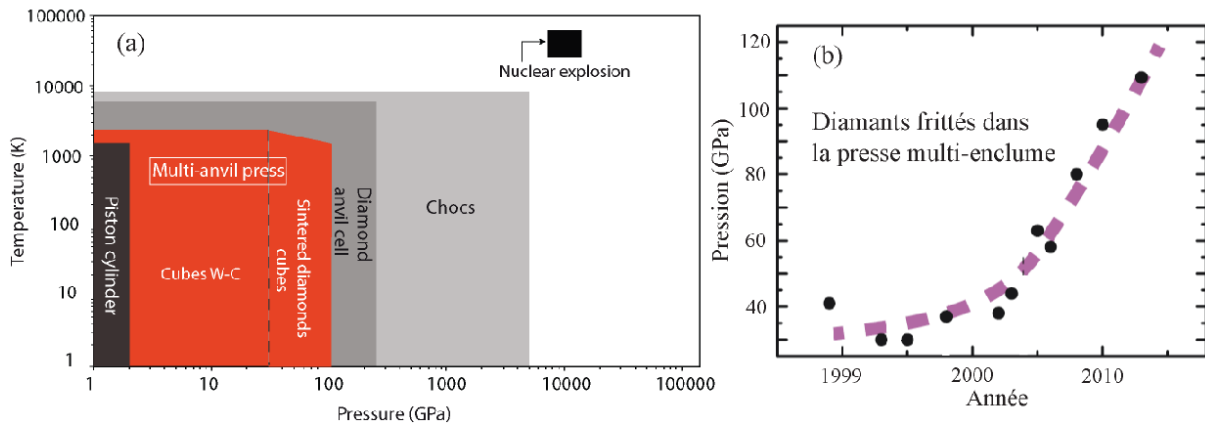
### **1. Synthèse des poudres de départ**

Les poudres de départ utilisées lors de cette étude ont été synthétisées à l'aide de poudres d'oxydes et de métaux. Les compositions de départ ont été choisies proches de celles de la Terre globale ou des chondrites à enstatite (32 wt% métal et 68 wt% silicate). Les phases silicatées ont été synthétisées à l'aide de poudres d'oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{MnO}$  préalablement déshydratées à  $\sim 1000$  °C toute une nuit et de poudres de carbonates  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  déshydratées à 350 °C. Les carbonates ont été séchés à des températures plus basses que les oxydes, afin d'éviter leur décarbonatation à des températures plus élevées. Ces poudres ont été mélangées dans les proportions appropriées (voir Tables S1, S1 et 1 des chapitres III, IV et VI respectivement) et broyées sous alcool, pendant environ une heure dans un mortier en agate. Les produits ont ensuite été séchés à 300 °C, puis pesés avant le début de l'étape décarbonatation. Cette étape consiste à chauffer les poudres finales dans un creuset en platine suivant une rampe de température de 300 °C à 800 °C (avec une vitesse de chauffage de l'ordre de 50 degrés par heure), puis un palier à 800 °C d'une nuit. Après ce palier de température, les produits sont de nouveau pesés, afin de vérifier que la décarbonatation est complète. Pour éviter la réhydratation des poudres silicatées à l'air libre, elles ont été placées dans une étuve sous vide à 150 °C. Les poudres de métal ont été synthétisées en mélangeant des poudres de métaux et d'alliages métalliques ( $\text{Fe}_{64}\text{Ni}_{36}$ ,  $\text{Fe}_{83}\text{Si}_{17}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{FeSi}$ ) dans un mortier en agate, cette fois-ci à sec pour éviter leur oxydation. Les poudres finales sont enfin obtenues en mélangeant les poudres silicatées et les poudres métalliques dans les proportions adéquates.

## 2. Expériences à la presse multi-enclumes

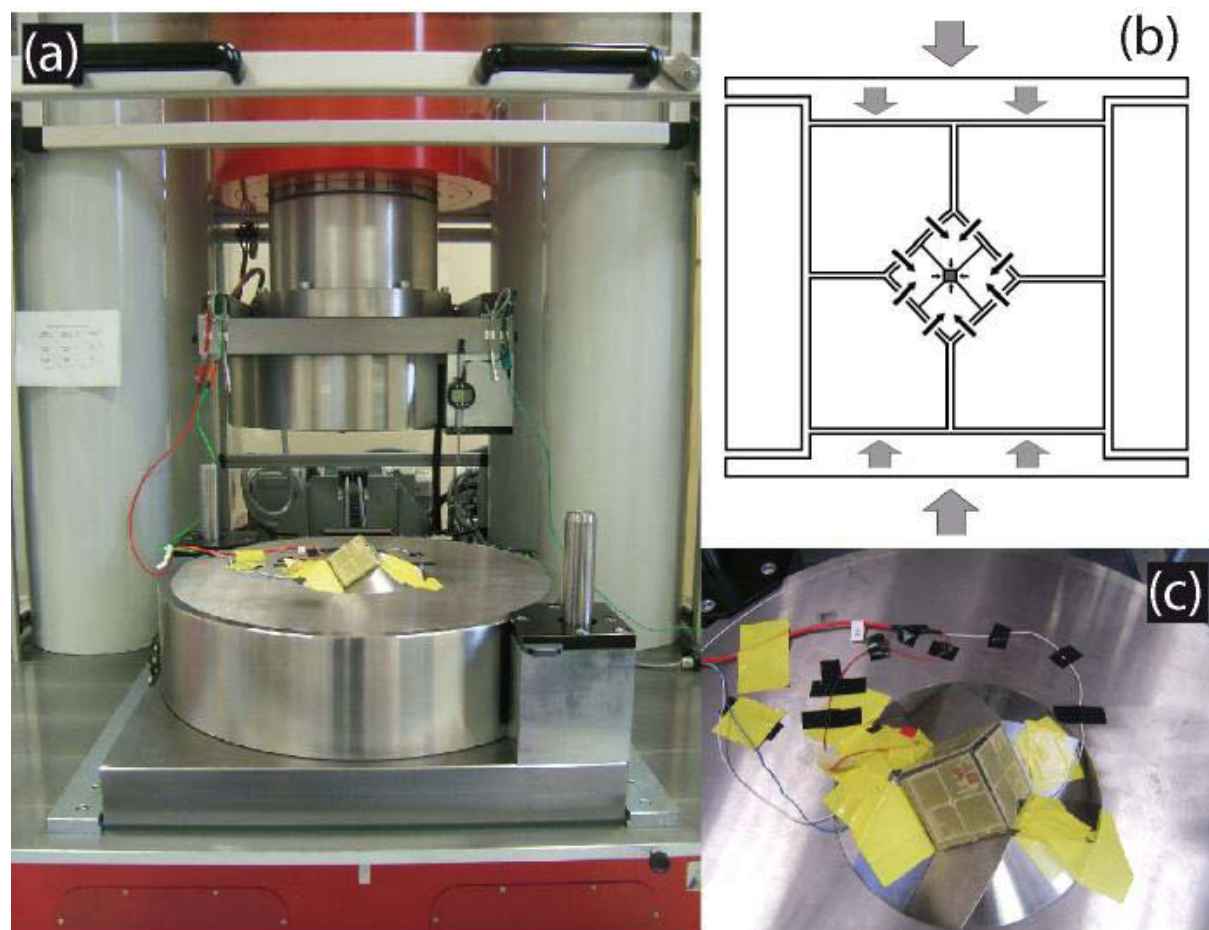
### 2.1 Description générale de la presse multi-enclumes

La presse multi-enclumes permet de porter des échantillons de taille millimétrique à de hautes pressions (Figure II 1). Elle a l'avantage en comparaison avec les cellules à enclumes de diamant de comprimer de plus larges volumes de matériel et de les chauffer de manière relativement homogène (plus faibles gradients de température). Cette technique expérimentale, développée au Japon à partir des années 70, est adaptée à l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux dans les conditions de pression et température de l'intérieur de la Terre et des planètes. Elle peut en effet atteindre des pressions allant jusqu'à 28 GPa (Kubo and Akaogi 2000), soit l'équivalent de 650 km de profondeur, avec l'utilisation conventionnelle de cubes transmetteurs de pression, en carbure de tungstène (W-C). Néanmoins des développements récents d'équipes japonaises ont permis, ces 25 dernières années, d'atteindre des pressions allant jusqu'à ~110 GPa avec les presses multi-enclumes, grâce à l'utilisation de cubes en diamants frittés (Yamazaki et al. in press) (Figure II 1).



**Figure II 1** (a) Domaines de pression et température accessibles expérimentalement avec diverses techniques expérimentales. (b) Evolution des pressions accessibles avec l'utilisation des cubes en diamants frittés et la presse multi-enclume (Yamazaki et al. in press).

Lors de cette étude nous avons réalisé des expériences à des températures comprises entre 2 et 25 GPa et à des températures comprises entre 1380 et 2400 °C. Les expériences ont été réalisées à l'aide des deux presses multi-enclumes de type Kawai du Laboratoire Magmas et Volcans, instruments nationaux (Clermont-Ferrand, France) (Figure II 2). Les pressions sont générées dans la presse multi-enclumes grâce à un système hydraulique, constitué de deux vérins opposés verticalement, l'un basal et statique, l'autre positionné en hauteur dont la position selon l'axe vertical, est gérée grâce à une arrivée d'huile entraînée par un vérin multiplicateur, alimenté en huile par une pompe primaire. La pression est transmise à un module situé entre les deux vérins, de type Kawai ou Walker (Kawai and Endo 1970; Walker et al. 1990), caractérisé par une géométrie cylindrique constituée de deux étages à enclumes : 6 enclumes primaires en acier qui servent à comprimer un deuxième étage à 8 enclumes secondaires plus dures en carbure de tungstène (Figure II 2). Les deux étages à enclumes permettent alors de transmettre la force uniaxiale à l'assemblage central selon les trois directions de l'espace et de transformer la pression uniaxiale en une pression quasi-hydrostatique (Figure II 2b).



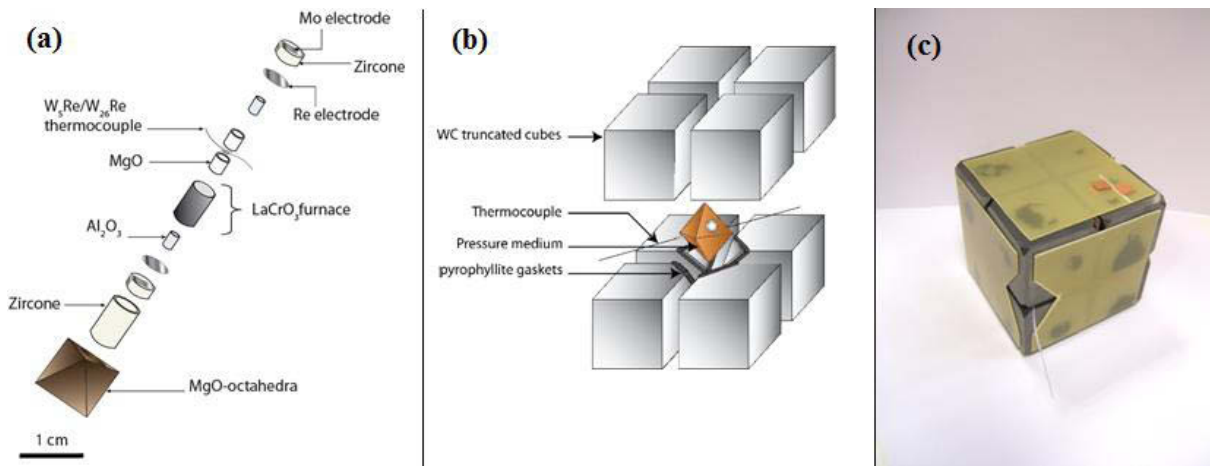
**Figure II 2** (a) Photographie de la presse multi-enclumes 1500t du Laboratoire Magmas et Volcans. (b) Schéma illustrant la transmission de la force uniaxiale à l'assemblage central et sa transformation en force quasi-hydrostatique. (c) Assemblage constitué de huit enclumes secondaires cubiques placé sur les 3 enclumes primaires inférieures dans le module de Walker de la presse multi-enclumes.

## 2.2 Les assemblages expérimentaux

Le centre de l'assemblage de huit enclumes secondaires cubiques décrit une géométrie centrale octaédrique, de taille variable, définie par la taille des troncatures des cubes. En effet la pression obtenue étant l'équivalent du rapport de la force exercée sur la surface, suivant les pressions que l'on souhaite atteindre, on choisira des enclumes aux troncatures à la taille appropriée et des assemblages conséquents. Dans le cadre de cette étude, les assemblages utilisés sont de type 18/11, 14/8 et 10/4 pour atteindre des pressions comprises entre 2 et 10 GPa, 8 et 13 GPa et 14 et 25 GPa respectivement. Ils sont ainsi définis en fonction de la taille de la troncature des cubes et de la taille de la cellule de compression octaédrique. Par exemple, pour les

assemblages de type 14/8, 14 mm correspond à la taille des arêtes de l'octaèdre central et 8 mm correspond à celle des troncutures des cubes. En effet, l'octaèdre central a toujours une taille initialement supérieure à celle de l'espace compris entre les huit cubes, afin d'empêcher le contact entre les cubes lors de la compression.

Autour des huit troncutures, sont placés des joints en pyrophyllite qui accommodent la compression et permettent aux cubes de se rapprocher sans casser (Figure II 3b). Ces joints ont la capacité de se déformer et fluer entre les cubes lors de la compression. Du carton est placé à l'arrière des joints pour les empêcher de tomber. Afin de maintenir l'ensemble de l'assemblage, des plaques d'époxy, agissant comme lubrifiants sont collées le long des faces des cubes (Figure II 3c). Le chauffage de l'échantillon se fait par l'intermédiaire d'un courant électrique passant par les deux enclumes primaires inférieure et supérieure et transmis à deux enclumes secondaires opposées. Des lanières de cuivre sont alors placées sur les plaques d'époxy pour assurer la connexion électrique entre les enclumes primaires et secondaires (Figure II 3c).

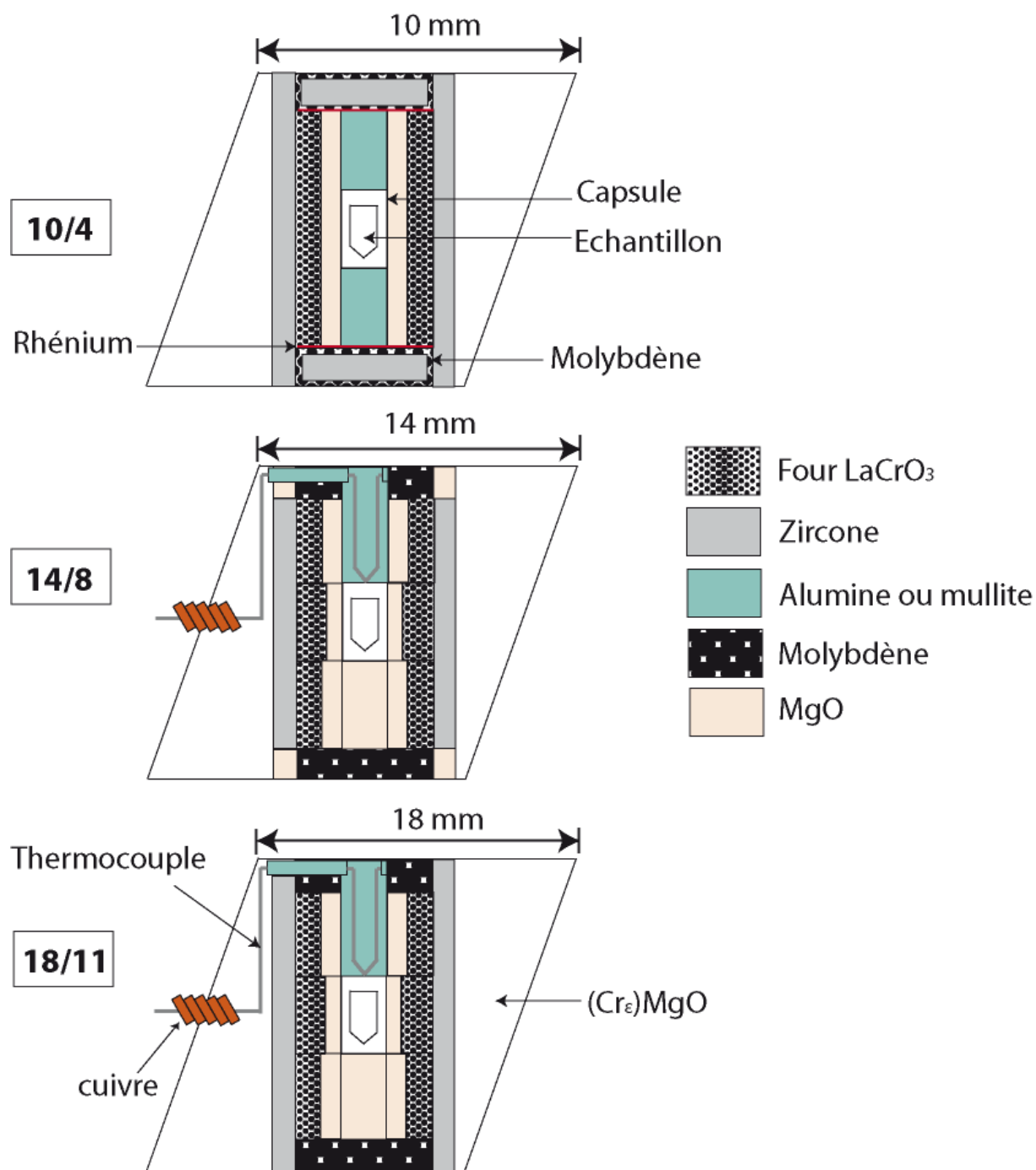


**Figure II 3** (a) Schéma illustrant les différents constituants insérés dans un octaèdre d'un assemblage 10/4 (voir Figure II 4 et texte pour plus de détails) (b) Schéma d'un assemblage constitué d'un octaèdre disposé entre les cubes dont les troncutures sont entourées de joints en pyrophyllite. (c) Assemblage final, montrant les cubes maintenus par des plaques d'époxy, des lanières de cuivre servant d'électrodes et un des fils de thermocouple, protégé par une gaine en plastique.

L'assemblage octaédrique, situé entre les cubes, est constitué (Figure II 4) :



- d'un octaèdre en magnésie (MgO), dopé à 5% d'oxyde de chrome (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour combler la porosité spécifique au matériau, qui joue le rôle de milieu transmetteur de pression,
- d'un élément chauffant, correspondant à des résistances cylindriques en chromite de lanthane (LaCrO<sub>3</sub>). Le chauffage se fait par effet joule au passage d'un courant électrique. Pour réduire le gradient thermique sur la longueur de l'échantillon, l'épaisseur du four est plus importante au centre de l'assemblage où se trouve l'échantillon (en particulier pour les plus gros assemblages 18/11 et 14/8, dont la géométrie peut être plus facilement complexifiée),
- d'un cylindre en zircone, bon isolant thermique situé entre le four et l'octaèdre,
- de pièces de molybdènes placées aux extrémités de l'octaèdre permettant de conduire le courant des enclumes cubiques jusqu'au four. L'assemblage 10/4 (utilisé pour les hautes pressions et températures) nécessite une configuration qui lui permette d'atteindre de hautes températures tout en palliant aux plus importantes pertes de chaleur liées à sa taille réduite. Les pièces de molybdène sont donc remplacées par des pièces de zircone (isolant thermique) entourées de fines feuilles de molybdène ou traversées par du fil de molybdène. Pour cet assemblage, afin d'assurer le contact entre ces électrodes et le four lors de la compression, des feuilles de rhénium sont placées entre ces deux composants. La présence de zircone tout autour de la zone interne de l'assemblage permet ainsi de l'isoler au maximum pour un chauffage optimal de la zone interne,
- d'un thermocouple de type C permettant le suivi de la température. Il est constitué de deux fils en alliage de tungstène et rhénium (l'un à 5% de Re, l'autre à 26% de Re) passant dans une céramique en mullite et connectés au niveau de la capsule. Les fils du thermocouple sont (1) isolés des pièces de molybdène par des céramiques en alumine, (2) isolés des cubes par des gaines plastifiées et (3) protégés d'une éventuelle rupture à la sortie de l'octaèdre par des ressorts en cuivre qui pourront conserver la connexion électrique en cas de rupture lors de la compression,
- des pièces de MgO qui assurent l'isolation et la protection des composants internes de l'assemblage (céramique contenant le thermocouple et capsule contenant l'échantillon) de réactions chimiques avec le four,
- de deux pistons d'alumine placés de part et d'autre de la capsule, pour l'assemblage 10/4, qui servent à amplifier la pression exercée sur l'échantillon.



**Figure II 4** Coupes transversales des assemblages utilisés pour nos expériences (10/4, 14/8 et 18/11).  
(Les dimensions relatives ne sont pas respectées.)

## **2.3 Choix de la capsule**

Pour réaliser nos expériences à haute pression et haute température, nous avons choisi des capsules en graphite pour contenir nos échantillons (Boujibar 2010). En effet, le matériau de la capsule doit rester stable à haute température et permettre de préserver l'échantillon d'éventuelles interactions chimiques avec le reste de l'assemblage. Nous avons donc prohibé l'utilisation de capsules en:

- métaux précieux (or, platine, rhénium), qui ont soit des températures de fusion plus basses que nos échantillons (comme l'or), ou qui auraient tendance à se dissoudre dans les phases métalliques des échantillons en raison de leur caractère très sidérophile,
- MgO, qui pourraient enrichir nos échantillons en MgO et induire des réactions avec les phases métalliques pour former du ferropériclase,
- alumine, qui réagiraient aussi avec les phases silicatées de nos charges (Boujibar 2010),
- nitrure de bore (BN) en raison de la diffusion de lanthane (du four) observée précédemment dans les échantillons avec ce type de capsule (Boujibar 2010).

Ainsi il est très difficile de trouver un certain type de capsule qui permette la préservation parfaite de la composition initiale de l'échantillon. L'utilisation de capsules en graphite a également conduit à la diffusion de carbone dans les phases métalliques liquides de nos échantillons (jusqu'à ~10 wt%). Mais étant donné qu'il fait partie des potentiels constituants du noyau terrestre (section 3.2.1 Chapitre I), nous avons tout de même choisi de l'utiliser dans nos expériences et de prendre compte de sa présence dans nos modèles thermodynamiques. D'autres difficultés étaient associées à l'utilisation de capsules en graphite, liées à ses propriétés physiques. En effet, en raison du caractère « mou » du graphite en début de compression, lors des premières expériences, une surcharge de ciment de mullite dans la céramique contenant le thermocouple, entraînait souvent la pénétration des fils du thermocouple au niveau du haut de la capsule et la contamination de l'échantillon en W et Re. D'autre part, à de hautes pressions (à partir de ~10 GPa), le graphite commence à se transformer en diamant, rendant difficile l'étape de préparation des échantillons devenus très durs (voir section 3.1).

## **2.4 Déroulement des expériences**

L'estimation de la pression des expériences se fait en amont par la mesure de la pression d'huile et par l'extrapolation de son équivalent en pression exercée sur l'assemblage en GPa, à l'aide de courbes de calibration obtenues au préalable pour chaque assemblage. Ces calibrations sont réalisées à température ambiante, à l'aide de transitions de conductivité électrique, de matériaux tels que ZnS et GaP puis à haute température, à l'aide de transitions de phases, dont les pressions sont bien connues. Les systèmes généralement utilisés à haute température sont ceux des polymorphes de SiO<sub>2</sub> (transition quartz-coésite et coésite-stishovite), Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> (transition fayalite-spinelle), CaGeO<sub>3</sub> (grenat-pérovskite)... Les calibrations de la presse 1000t ont été réalisées antérieurement. Pour la presse 1500t arrivée au LMV en 2010, les calibrations ont été réalisées par plusieurs utilisateurs de l'équipe de pétrologie expérimentale du LMV. L'assemblage 10/4 (avec la presse 1500t) a été calibré à basse température avec les composés GaP et ZnS et à haute température à l'aide des transitions de phase wadsleyite-ringwoodite, ringwoodite-pérovskite, majorite-pérovskite et ilménite-pérovskite.

Lors de la compression, l'augmentation de la pression se fait progressivement à une vitesse de 12 s/bar. Lorsque la pression cible est atteinte et stabilisée, le processus de chauffage peut opérer. Il consiste à appliquer un courant de haute puissance, de part et d'autre du module de Walker. Le contrôle de la température se fait, soit par sa mesure via le thermocouple, soit par une estimation à travers des courbes obtenues au préalable avec des expériences chauffées en présence de thermocouple, qui permettent de relier la puissance électrique du four et la température de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite stabilisés à la température cible, le temps d'atteindre un équilibre chimique puis trempés en coupant l'alimentation en courant électrique du four. Après cette trempé l'assemblage est décomprimé lentement (30 s/bar) pour éviter un relâchement violent des contraintes accumulées par les cubes.

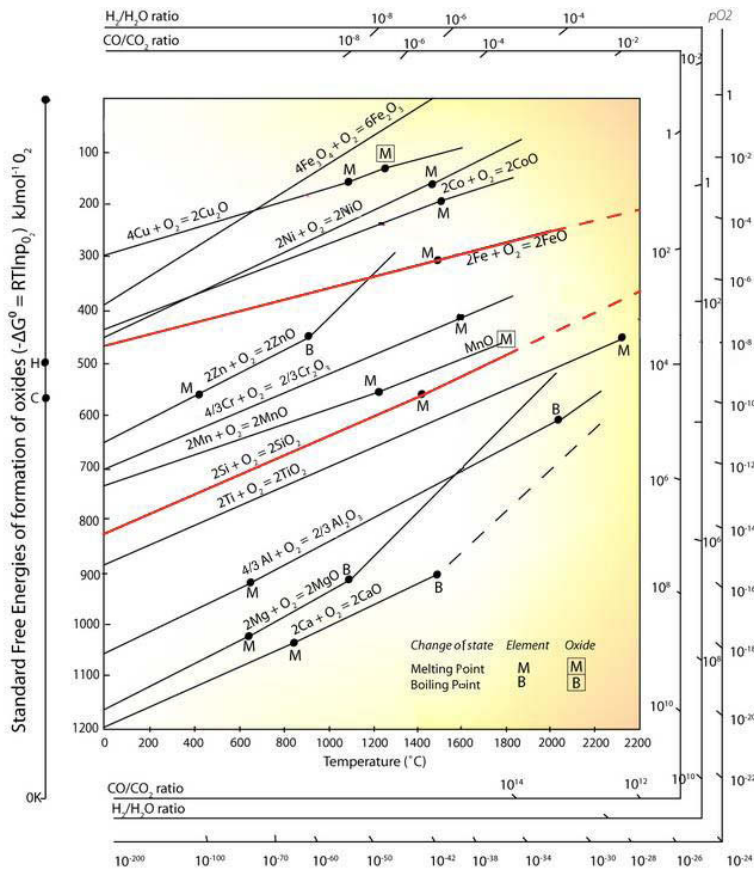
## 2.5 Difficultés techniques et développement de l'assemblage 10/4

Lors de cette étude, nos expériences ont été réalisées dans des conditions réductrices, caractéristiques de la formation de la Terre : entre le tampon fer-wüstite (IW) et Si-SiO<sub>2</sub> (Figure II 5). L'assemblage 10/4, conçu pour porter les échantillons à très hautes pressions et températures a été modifié plusieurs fois afin de pallier à différentes difficultés expérimentales liées en partie à nos conditions d'oxydation relativement réduites. Le premier assemblage était assez ressemblant aux assemblages 18/11 et 14/8, avec des pièces de MgO de part et d'autre de la capsule et un thermocouple passant à travers l'octaèdre, la zircone, le four et le MgO. D'une part, il était difficile avec ce genre de configuration, d'atteindre des pressions assez élevées pour atteindre le champ de stabilité de la pérovskite magnésienne. D'autre part la compression de l'assemblage conduisait systématiquement à un fluage de la matière vers l'intérieur de l'assemblage et donc à une contamination de l'échantillon par les constituants du four et de la zircone (Figure II 6).

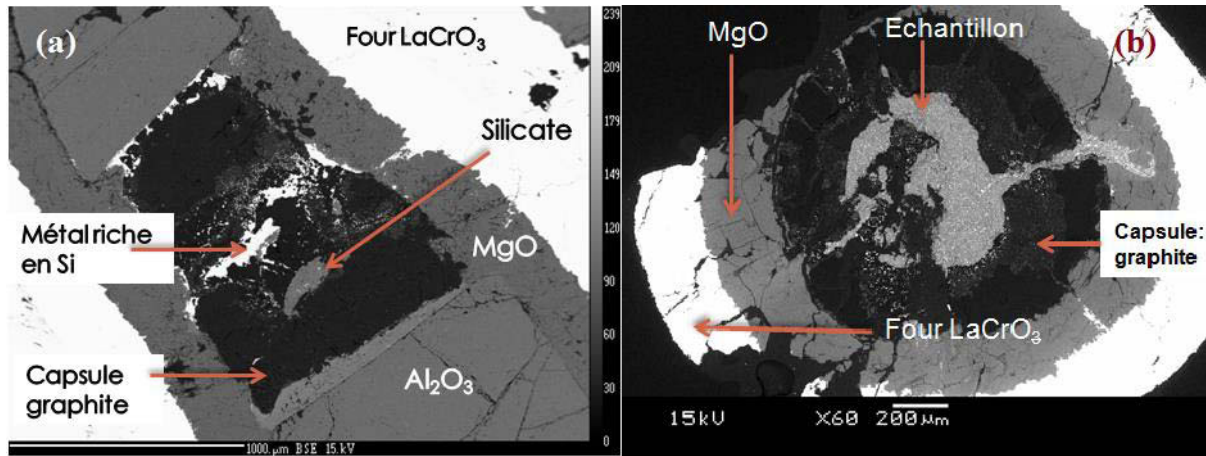
La taille réduite de l'assemblage 10/4 rend plus difficile l'insertion d'un thermocouple dans la partie supérieure de l'assemblage comme pour les assemblages de faible pression (18/11 et 14/8). Initialement, le thermocouple était donc placé au centre de l'assemblage, nécessitant alors sa perforation en son centre jusqu'à atteindre le four, pour l'insertion du thermocouple en contact avec la capsule. Mais il s'est avéré que la perforation de l'assemblage conduit également à un « pincement » de l'assemblage en raison d'un défaut de matière et donc du fluage des composants de l'assemblage vers sa partie interne (Figure II 6). L'utilisation du thermocouple entraînait alors systématiquement la contamination de nos échantillons par du W et du Re (constituant le thermocouple).

Lors d'une autre étape de développement de l'assemblage 10/4, nous avons tenté de tamponner les échantillons à des fugacités d'oxygène réduites, en plaçant de la poudre de Si<sup>0</sup> de part et d'autre de la capsule. Mais il s'est avéré que son utilisation entraîne une plus forte réactivité des échantillons avec les constituants de l'assemblage, qui peut être expliquée par le contraste de  $fO_2$  très élevé entre cette poudre et le four constitué de LaCrO<sub>3</sub>. Ainsi nous avons choisi de :

- tamponner nos échantillons en modifiant directement la composition initiale des échantillons par l'ajout de  $\text{Si}^0$  aux phases métalliques de départ,
- remplacer les pièces de MgO par des pistons d'alumine (plus dures) pour permettre l'augmentation de la pression et un fluage de la matière vers l'extérieur en raison des plus fortes contraintes exercées verticalement sur l'assemblage, qui permet d'inhiber la réactivité des échantillons avec l'assemblage,
- ne pas utiliser de thermocouple et se référer aux relations entre la température et la puissance mesurée du four, obtenues avec les premières expériences. La suppression du thermocouple a donc permis de remplacer les cylindres isolants de MgO par une unique longue pièce de MgO le long de l'assemblage, qui a permis de s'affranchir de pollution de lanthane issu du four. L'assemblage 10/4 résultant est présenté dans la Figure II 4.



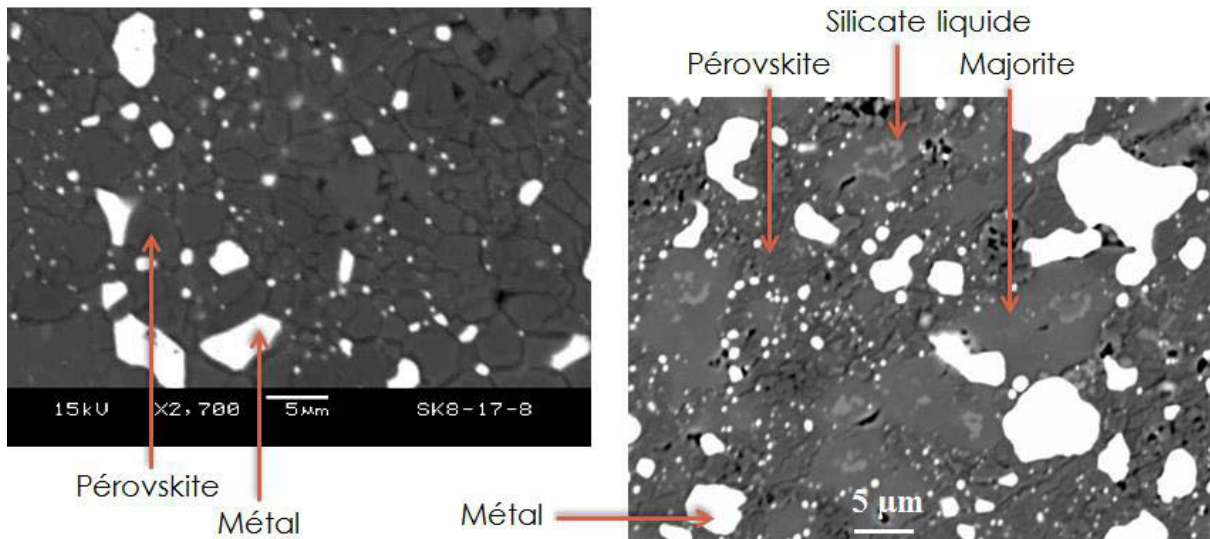
**Figure II 5** Diagramme d'Ellingham montrant les stabilités relatives des différents tampons redox et les énergies de formation des oxydes en fonction de la température et de la fugacité d'oxygène. Les droites rouges montrent les deux tampons fer-wüstite et Si-SiO<sub>2</sub>, qui tamponnent nos échantillons.



**Figure II 6** (a) Image BSE d'une coupe longitudinale d'un échantillon (#71) comprimé à 24 GPa et chauffé à 1900°C à l'aide d'un assemblage 10/4. Les matériaux constituant l'assemblage semblent fluer vers le centre de l'assemblage conduisant jusqu'à la réaction entre le four en  $\text{LaCrO}_3$  et les phases métalliques de l'échantillon. (b) Image BSE d'une coupe transversale d'un échantillon (#80) comprimé à 24 GPa et chauffé à 2300°C à l'aide d'un assemblage 10/4 montrant également des échanges entre l'échantillon et l'assemblage. L'analyse chimique de l'échantillon a également révélé une forte contamination en lanthane.

L'étape de chauffage des échantillons obtenus avec l'assemblage 10/4 a aussi été une source de difficultés expérimentales et analytiques, notamment pour l'atteinte de l'équilibre au sein de tout un échantillon et l'acquisition de textures favorables à une analyse chimique. En effet nos expériences réalisées à 24-25 GPa impliquent des équilibres entre silicate partiellement fondu et métal liquide (Chapitre III et VI). Les échantillons devaient donc être portés à une température comprise entre le solidus et le liquidus des échantillons. Il s'est avéré difficile dans ces conditions de séparer chaque phase et de les collecter dans des zones suffisamment larges pour être analysables (Figure II 7). En effet des billes de métal étaient systématiquement piégées entre les grains de pérovskite de taille inférieure à 5  $\mu\text{m}$ , et le silicate liquide restait piégé dans les cristaux de majorite (Figure II 7). C'est alors qu'au lieu de chauffer simplement les échantillons à des températures intermédiaires entre le liquidus et le solidus, nous avons décidé d'adopter une méthode de chauffage qui permette de séparer au préalable les phases silicatées et métalliques et de collecter le silicate liquide dans des régions localisées. Cette méthode consiste à porter les échantillons à des températures supérieures au liquidus, pour fondre la totalité de l'échantillon

puis refroidir l'échantillon à la température cible (Tsuruta and Takahashi 1998) (voir Fig. S1 Chapitre III). A travers cette méthode, nous avons donc permis une meilleure croissance des cristaux et une collection de plus importants volumes de liquide dans des régions localisées des échantillons, même à de très faibles degrés de fusion. Les échantillons obtenus sont décrits dans les chapitres III, IV et VI.



**Figure II 7** Images BSE des échantillons #59 (gauche) et #61 (droite) portés à 24 GPa et à 1900 et 1800°C respectivement. Les textures obtenues sont caractérisées par de très faibles tailles des cristaux, la préservation de billes de métal micrométriques au sein du silicate solide et le piégeage du silicate liquide au sein des cristaux de majorite.

### 3. Méthodes analytiques

#### 3.1 Préparation des échantillons

Lorsque l'expérience à la presse multi-enclumes est terminée, l'assemblage octaédrique est récupéré, sectionné sur sa tranche, inclus dans une résine d'époxy et poli jusqu'à l'affleurement de l'échantillon et l'obtention d'une surface assez lisse pour l'analyse chimique. L'étape de polissage s'est avérée difficile pour les expériences comprimées à de hautes pressions (> 10 GPa), en raison de la transformation des capsules de graphite en diamant. La forte différence de dureté entre les échantillons et la capsule induisait de forts contrastes de relief avec



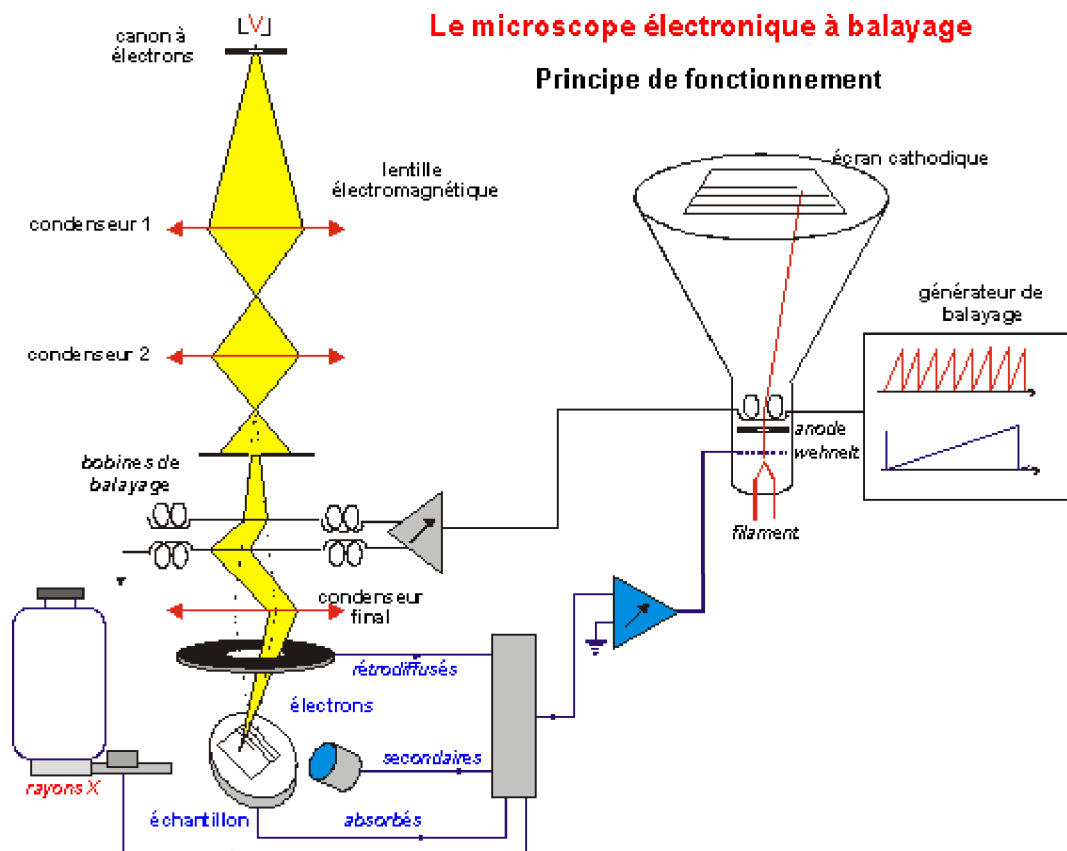
l'utilisation de tapis de polissage conventionnels et la quasi-impossibilité d'obtenir des surfaces assez lisses. Nous avons donc développé une méthode de polissage spécifique à ces échantillons avec trois tapis de polissages incrustés de diamants de taille importante (voir Annexe 2) et en réduisant leurs tailles au fur et à mesure, jusqu'au passage à l'utilisation de tapis en tissus et de trois solutions constituées de grains de diamants de plus en plus fins (de tailles de 9, 3 et  $\frac{1}{4}$   $\mu\text{m}$ ).

Les plots de résine contenant les échantillons ont été ensuite métallisés (recouverts d'une fine couche de carbone) pour les rendre plus conducteurs et prêts à l'analyse au microscope électronique à balayage et à la microsonde. Pour les mesures en spectroscopie d'absorption X à la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL, les plots ne sont pas métallisés et sont recouverts de scotchs en aluminium en périphérie des échantillons pour servir de repère et permettre une meilleure identification des zones à analyser.

### **3.2 Microscopie électronique à balayage**

La microscopie électronique à balayage a été utilisée lors de cette étude pour obtenir des images de nos échantillons et pour la reconnaissance des phases en présence. Cette méthode d'analyse consiste en la projection d'un faisceau d'électrons ou d'un rayonnement électromagnétique, qui va interagir avec les constituants de l'échantillon, pour réémettre tout un spectre de particules et de rayonnements, capables de renseigner sur ses propriétés chimiques, cristallographiques et structurales. Le principe du microscope électronique à balayage (MEB), est de balayer avec un faisceau d'électrons la surface d'un échantillon, où vont se produire des interactions détectées par un capteur, qui va transmettre le signal à un écran cathodique, dont le balayage est précisément synchronisé avec celui du faisceau incident (Figure II 8). Le MEB utilisé est un Jeol JSM-5910 LV. Il est constitué d'une colonne électronique, d'une chambre «objet», d'un système de visualisation et d'exploitation des informations spectrales et d'un système de pilotage et de contrôle informatique. La colonne électronique est composée d'un canon à électrons, générateur et accélérateur d'électrons, d'un système de lentilles électromagnétiques ayant pour fonction de régler l'intensité et le diamètre du faisceau électronique, d'un stigmatiseur, correcteur de l'astigmatisme du faisceau et d'un système de balayage (Figure II 8). La chambre «objet» est équipée d'un porte échantillon et de détecteurs

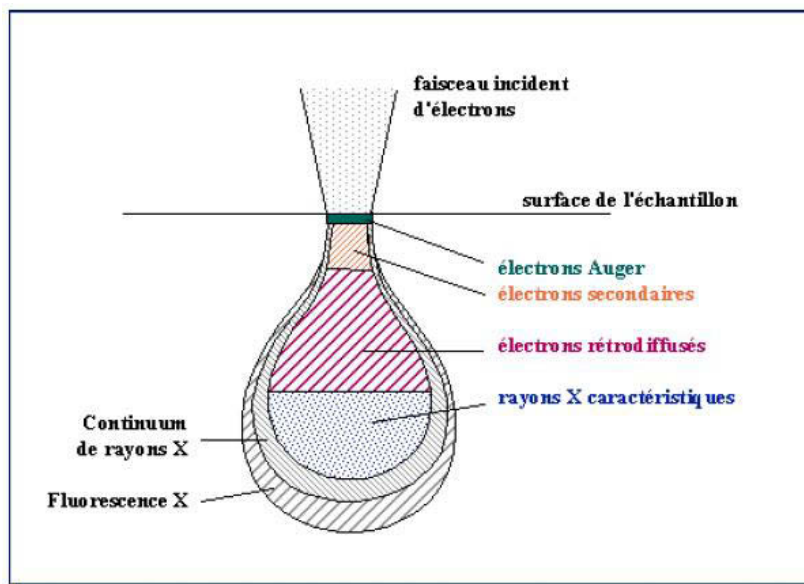
d'électrons secondaires et d'électrons rétrodiffusés. Le système de visualisation et d'exploitation des analyses permet de numériser et de stocker les signaux pour les visualiser ensuite sur un moniteur d'ordinateur.



**Figure II 8** Schéma illustrant le principe et les principaux composants d'un microscope électronique à balayage ([http://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial\\_meb.htm](http://www.gn-meba.org/tutorial/tutorial_meb.htm)).

L'imagerie au MEB utilisée lors de cette étude repose sur deux types d'interactions entre le faisceau électronique et l'échantillon et permet d'obtenir des images en électrons secondaires (SEI) et des images en électrons rétrodiffusés (BSE). En effet, le faisceau émet des électrons primaires, qui cèdent une partie de leur énergie à des électrons peu liés des atomes constituant l'échantillon et qui sont alors éjectés, pour être détectés par un capteur. Ces électrons, appelés électrons secondaires, proviennent des couches superficielles de l'échantillon. Leur nombre est alors directement corrélé aux variations de relief de la surface de l'échantillon et confère à ce type d'imagerie un intérêt pour l'étude des textures et morphologies de l'échantillon à analyser.

L'imagerie en électrons rétrodiffusés, repose sur la diffusion quasi-élastique des électrons émis, qui rebondissent quasiment sans perdre d'énergie. Les atomes les plus lourds réémettent un plus grand nombre d'électrons rétrodiffusés. Cette imagerie, couplée à une analyse chimique semi-quantitative, sera alors utile pour détecter les hétérogénéités chimiques et reconnaître les différentes phases de l'échantillon. En raison de la diffusion quasi-élastique, les électrons sont réémis avec une énergie relativement élevée et proviennent d'une plus grande profondeur de l'échantillon. La résolution spatiale sera alors moins bonne qu'avec l'imagerie en électrons secondaires. En effet, le faisceau d'électrons pénétrant dans l'échantillon crée une poire d'interaction (Figure II 9), qui dépend du diamètre du faisceau d'électrons, de leur tension d'accélération, de la densité et de la composition chimique de l'échantillon et du temps de comptage du détecteur. Ce volume de diffusion va définir la résolution spatiale de l'analyse.



**Figure II 9** Représentation schématique de la poire d'interaction du faisceau électrons du MEB sous la surface de l'échantillon. ([http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb\\_01.htm](http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/meb_01.htm))

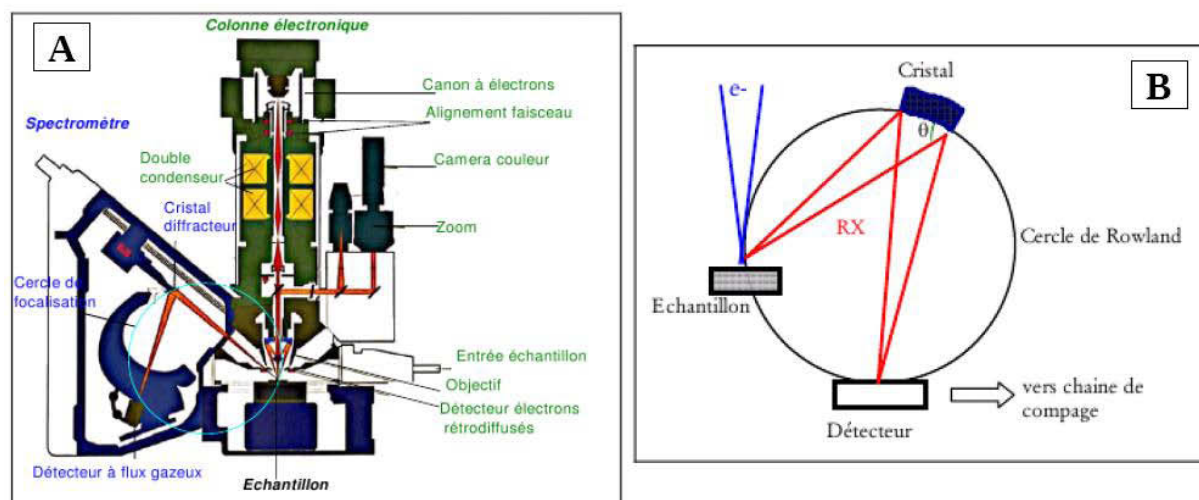
Dans le cadre de cette thèse, nous avons également analysé des phases de taille infra-micrométrique à l'aide d'un MEB-FEG du laboratoire CASIMIR de Clermont-Ferrand. Un MEB-FEG fonctionne de la même manière qu'un MEB conventionnel. La différence entre ces deux instruments est le type de canon à électrons. Un MEB classique est équipé d'un canon à

émission thermoïonique où les électrons sont extraits d'un filament de tungstène ou  $\text{LaB}_6$ , par chauffage. Dès que le filament atteint une température assez importante, des électrons atteignent une énergie suffisante pour franchir la barrière de potentiel et s'extraire du filament pour se retrouver dans le vide et accélérés par un champ électrique puis focalisés vers l'échantillon. A l'opposé, un MEB-FEG est constitué d'un canon à émission de champ où les électrons sont extraits en appliquant une tension électrique à une pointe très fine. Un champ électrique très intense est créé au niveau de la pointe, permettant alors aux électrons de s'extraire par effet tunnel (effet quantique où les particules peuvent dépasser une barrière de potentiel, même si leur énergie est inférieure, quand elles possèdent une probabilité de présence non nulle à la sortie de la barrière de potentiel). L'avantage de l'utilisation des MEB-FEG est lié à une brillance plus importante et une taille de la source beaucoup plus petite, qui permet alors d'obtenir une meilleure résolution spatiale (de l'ordre du nanomètre).

### **3.3 Microsonde électronique**

L'analyse chimique de nos échantillons a été effectuée à la microsonde électronique. Comme le MEB, la microsonde électronique est une technique d'analyse non destructive, qui consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau d'électrons, mais elle fait intervenir un autre type d'interaction entre les électrons incidents et les constituants de l'échantillon : la fluorescence X. En effet, les électrons émis cèdent une partie de leur énergie à un atome dont un électron va pouvoir être éjecté. Cet atome devient excité car il n'est plus dans son état d'énergie minimal. Si l'électron éjecté est proche du noyau, un électron d'une couche supérieure va alors combler la case quantique laissée vacante en émettant un photon X d'une longueur d'onde caractéristique de l'atome excité. La microsonde électronique utilisée est une CAMECA SX 100, capable de détecter les électrons rétrodiffusés, qui comme pour le MEB, vont permettre d'obtenir des images relevant les hétérogénéités chimiques de l'échantillon mais aussi les photons X. Elle est constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique équipée de lentilles électromagnétiques, d'un dispositif de balayage du faisceau électronique, de détecteurs d'électrons rétrodiffusés et de détecteurs de photons X (Figure II 10a). La détection de l'intensité des photons X se fait par l'intermédiaire de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'ondes (WDS), constitués de cristaux monochromateurs et de détecteurs de photons X (Figure II 10b). Ces

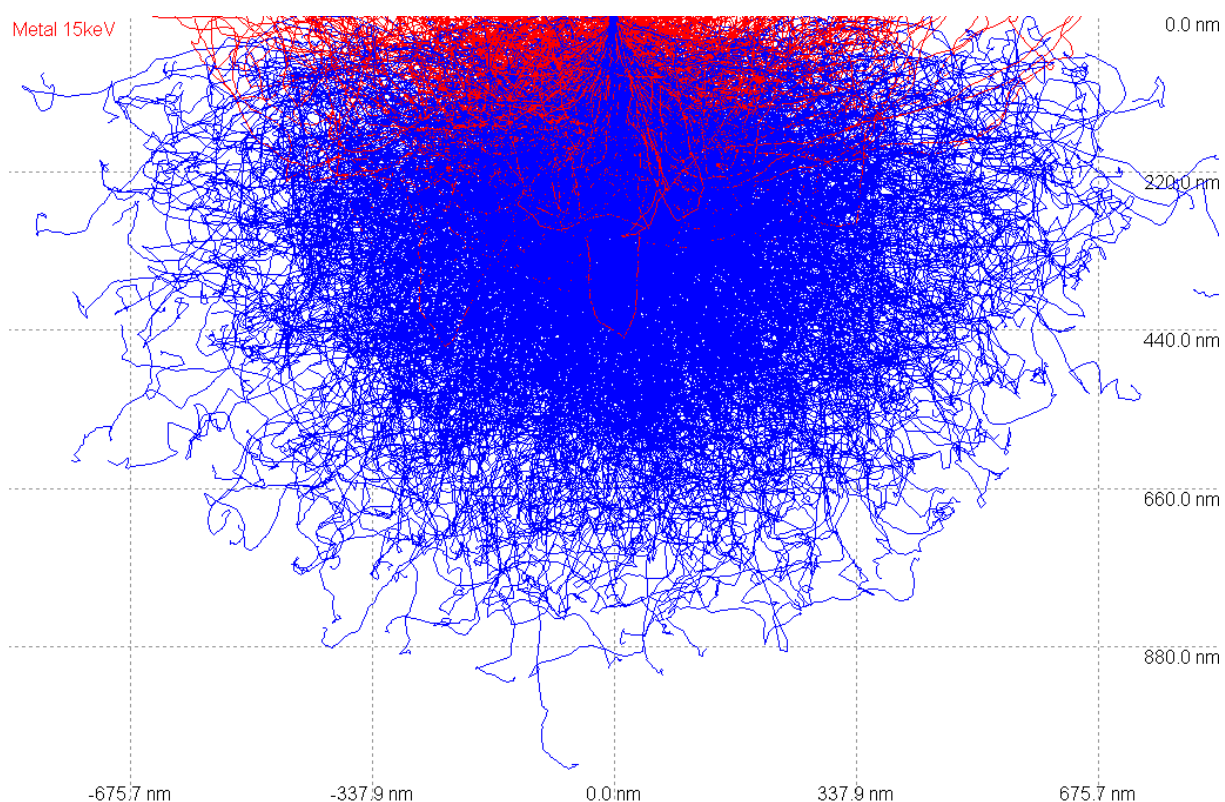
spectromètres sont capables de quantifier les photons X diffractés à travers les cristaux, grâce à la relation de Bragg reliant l'angle d'incidence  $\theta$ , la distance inter-réticulaire du cristal  $d$  et la longueur d'onde des photons X :  $2d \sin \theta = n\lambda$ . L'angle d'incidence pourra alors varier grâce à la rotation du cristal et du détecteur. Chaque spectromètre ne pourra mesurer qu'une gamme restreinte de longueur d'ondes, dépendante du cristal utilisé. D'où la nécessité d'utiliser plusieurs spectromètres, équipés de cristaux monochromateurs aux distances inter-réticulaires adaptées aux longueurs d'onde caractéristiques d'un nombre limité d'éléments.



**Figure II 10** (a) Schéma illustrant les composants d'une microsonde électronique. (b) Schéma montrant la diffraction par un cristal monochromateur des photons X émis par un échantillon (<http://www.gm.univ-montp2.fr/spip.php?article111>).

L'analyse quantitative à la microsonde électronique nécessite, au préalable, un étalonnage sur des étalons standards de composition chimique connue juste avant l'analyse de l'échantillon dans les mêmes conditions. La résolution spatiale des analyses dépendra comme au MEB, des caractéristiques du faisceau d'électrons incidents (diamètre du faisceau et tension d'accélération), de la composition et de la densité de l'échantillon, et du temps de comptage des détecteurs. La Figure II 11 montre une simulation du trajet des électrons dans un alliage FeSnSi caractéristique de la phase métallique initiale de l'échantillon. La résolution spatiale des analyses des photons X dans un métal proche de cette composition sera alors de l'ordre du micromètre. Les conditions

analytiques sont décrites dans les différentes parties associées aux méthodes des chapitres III, IV et VI.



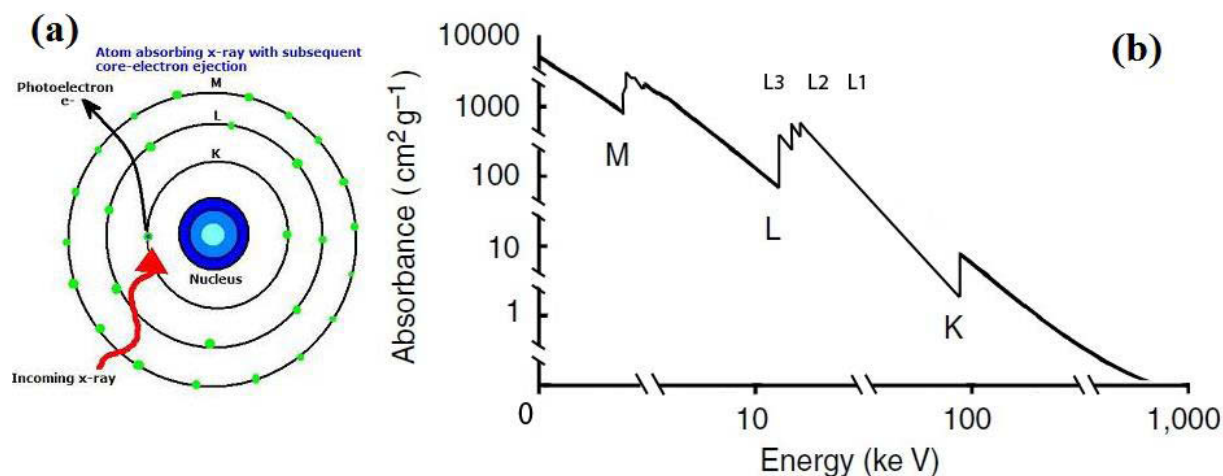
**Figure II 11** Simulation Monte Carlo des trajectoires des électrons grâce au logiciel « Casino » (Drouin et al. 2001) à 15 keV dans un alliage métallique FeSNiSi. Les trajectoires illustrées en rouge correspondent aux électrons à l'origine de l'éjection des électrons secondaires et en bleu les électrons responsables de l'émission de photons X (Boujibar 2010).

## 3.4 Spectroscopie XANES

### 3.4.1 Principe de l'absorption des rayons X

Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) est une méthode d'analyse spectroscopique non destructive, basée sur l'absorption des rayons X. Elle repose sur les effets de l'absorption par la matière condensée de photons X, à la longueur d'onde capable d'exciter des électrons de cœur. Cette méthode d'analyse permet de déterminer la valence et la coordination de l'élément analysé ainsi que d'identifier des phases cristallines.

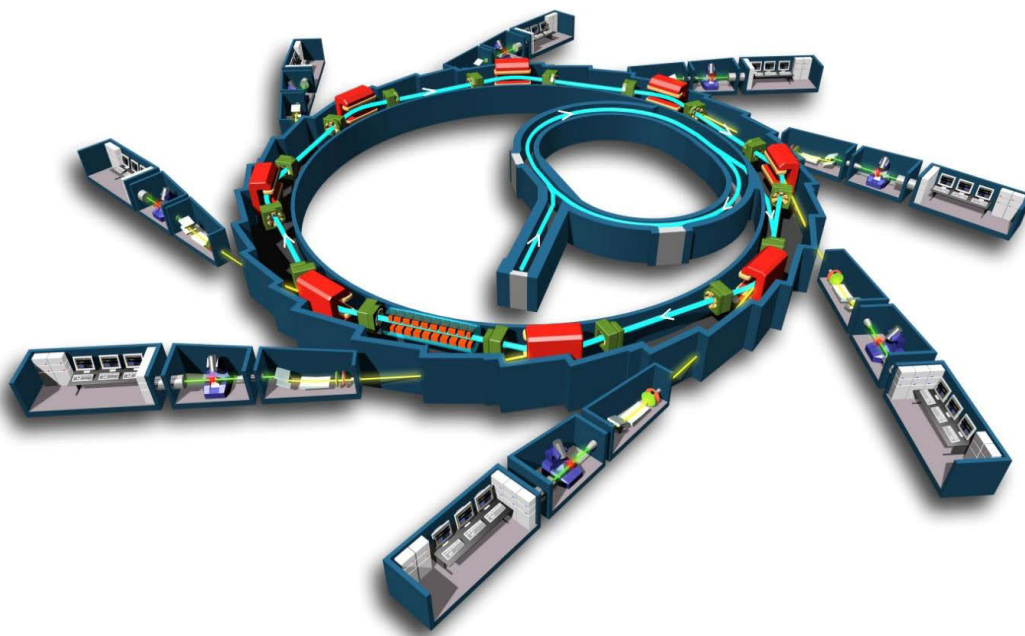
L'intérêt de l'absorption de rayons X est l'étude de la structure locale des atomes ainsi que des états électroniques. En effet l'émission de photons X permet d'atteindre des énergies proches du seuil d'absorption (énergie d'ionisation) de l'élément considéré et donc d'extraire des électrons de cœur (proches du noyau atomique), qui vont soit se placer à des niveaux supérieurs soit être éjectés de l'atome (Figure II 12). Plus les électrons sont sur les couches proches des noyaux atomiques, (1) plus leur extraction nécessite des énergies importantes et (2) moins il y a d'électrons à extraire. On obtient donc une courbe décroissante qui décrit l'absorption en fonction des énergies des photons incidents, avec des pics au niveau des énergies des différents seuils d'absorption (Figure II 12). Cette méthode nécessite donc un rayonnement intense, à des énergies élevées et un bon contrôle de la source des photons, capables d'être obtenus grâce à un synchrotron.



**Figure II 12** (a) Schéma montrant l'absorption d'un photon X et l'extraction d'un électron de cœur. (b) Représentation schématique d'un spectre d'absorption de rayons X par un métal de transition, en fonction de leurs énergies, montrant les différents seuils d'absorption des transitions K, L et M ([http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/X-ray\\_Spectroscopy](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy)).

Un synchrotron permet de produire un rayonnement continu dit de freinage. Il est constitué d'un accélérateur d'électrons qui constitue la source des électrons (linéaire puis circulaire : Linac puis booster) situé en son centre. Ces électrons sont ensuite injectés dans le

grand anneau de stockage et maintenus en rotation tout en émettant un rayonnement synchrotron. En effet, l'anneau de stockage d'apparence circulaire, est en réalité constitué de segments rectilignes, reliés par de gros « aimants de courbure », qui permettent de dévier la trajectoire des électrons, pour les réaligner dans l'axe des segments suivants. Chaque freinage et accélération des électrons au niveau des aimants, sont accompagnés d'une perte d'énergie qui se traduit par l'émission d'un rayonnement, récupéré dans les lignes de lumière (beamline), cabanes installées tout autour de l'anneau de stockage (Figure II 13). Au cours de cette thèse, nous avons effectué des mesures d'absorption des rayons X ( $\mu$ XANES) de la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL (plateau de Saclay, France).



**Figure II 13** Schéma de principe d'un synchrotron (Synchrotron Soleil) (voir texte pour la description).

Pour caractériser la structure locale d'un matériau, il est nécessaire de balayer le spectre des rayons X à proximité des seuils d'absorption de l'élément considéré. La ligne de lumière LUCIA dédiée aux analyses XAS, est donc constituée de cristaux monochromateurs qui sélectionnent dans le rayonnement synchrotron des énergies comprises entre 0.8 et 8 keV. Un faisceau focalisé et monochromatique (à une seule longueur d'ondes) est ensuite envoyé sur l'échantillon placé sur une platine (Figure II 14). Lorsqu'un atome absorbe un photon X d'une énergie supérieure à celle d'une valeur seuil, un électron de cœur est éjecté et l'atome devient excité. L'atome va ensuite se relaxer via une transition électronique : un électron de niveau



énergétique supérieur va combler la place laissée vacante en libérant un photon de fluorescence X et un électron Auger (Figure II 14). L'absorption de photons X,  $\mu(E)$ , d'intensité initiale  $I_0$  par un échantillon d'épaisseur  $x$  peut donc être calculée soit à travers la mesure de l'intensité des photons transmis ( $I_t$ ) et la relation de Beer Lambert :

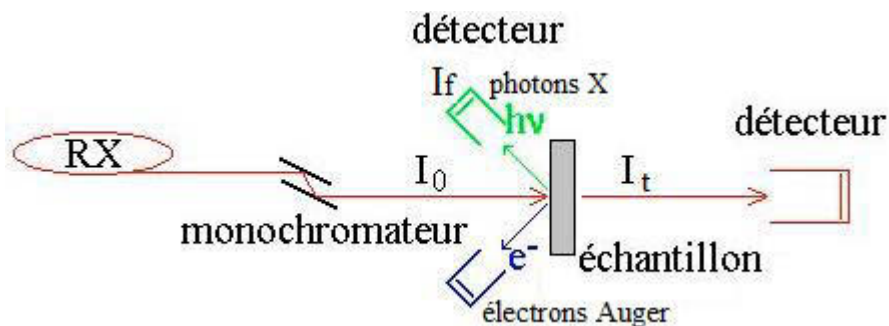
$$I_t(E, x) = I_0(E) \cdot e^{-(\mu(E) \cdot x)} \quad (1)$$

$$\Leftrightarrow \mu(E) = -\ln(I_t(E, x)/I_0)/x \quad (2)$$

soit à travers l'intensité des photons de fluorescence  $I_f(E)$  lorsque l'échantillon est épais:

$$\mu(E) = I_f(E)/I_0(E) \quad (3)$$

Lors de cette thèse nous avons effectué des mesures d'absorption X aux seuils K du fer et du soufre en fluorescence (voir conditions expérimentales décrites dans les chapitres IV et VI).



**Figure II 14** Illustration schématique de la spectrométrie d'absorption X.

### 3.4.2 Spectres XANES

L'acquisition d'un spectre XANES se fait en émettant des photons X dont l'énergie augmente progressivement sur une gamme d'énergie proche du seuil (K, L ou M...) de l'élément considéré. La valeur de l'absorption enregistrée permet de tracer un spectre d'absorption ou d'absorbance en fonction de l'énergie (Figure II 15), caractérisé par trois principaux domaines : la région du pré-seuil, le XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopie) et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). La première partie du spectre (région du pré-seuil)

constitue la zone où les énergies sont plus faibles que celle du seuil d'absorption, caractérisée souvent par la présence d'un pic de faible absorption, appelé pré-pic. Dans ce domaine, l'énergie absorbée par l'atome ne permet pas encore de l'ioniser mais conduit, pour certains éléments comme les métaux de transition, à un transfert des électrons de cœur vers des couches externes partiellement occupées (Figure II 15). La région du XANES englobe (1) la zone du pré-pic, (2) la zone du seuil d'absorption, qui est équivalente à l'énergie d'ionisation (d'extraction de l'électron de l'atome) et (3) environ quelques centaines d'eV après. Le domaine de l'EXAFS correspond aux énergies élevées, où le photoélectron a quitté l'atome pour interagir et rebondir successivement sur les atomes voisins (diffusion multiple), créant des interférences constructives et destructives, pouvant être quantifiées à travers les oscillations observées dans le spectre.

Three Parts in a X-ray Absorption Spectrum depending on the kinetic energy of the photoelectron

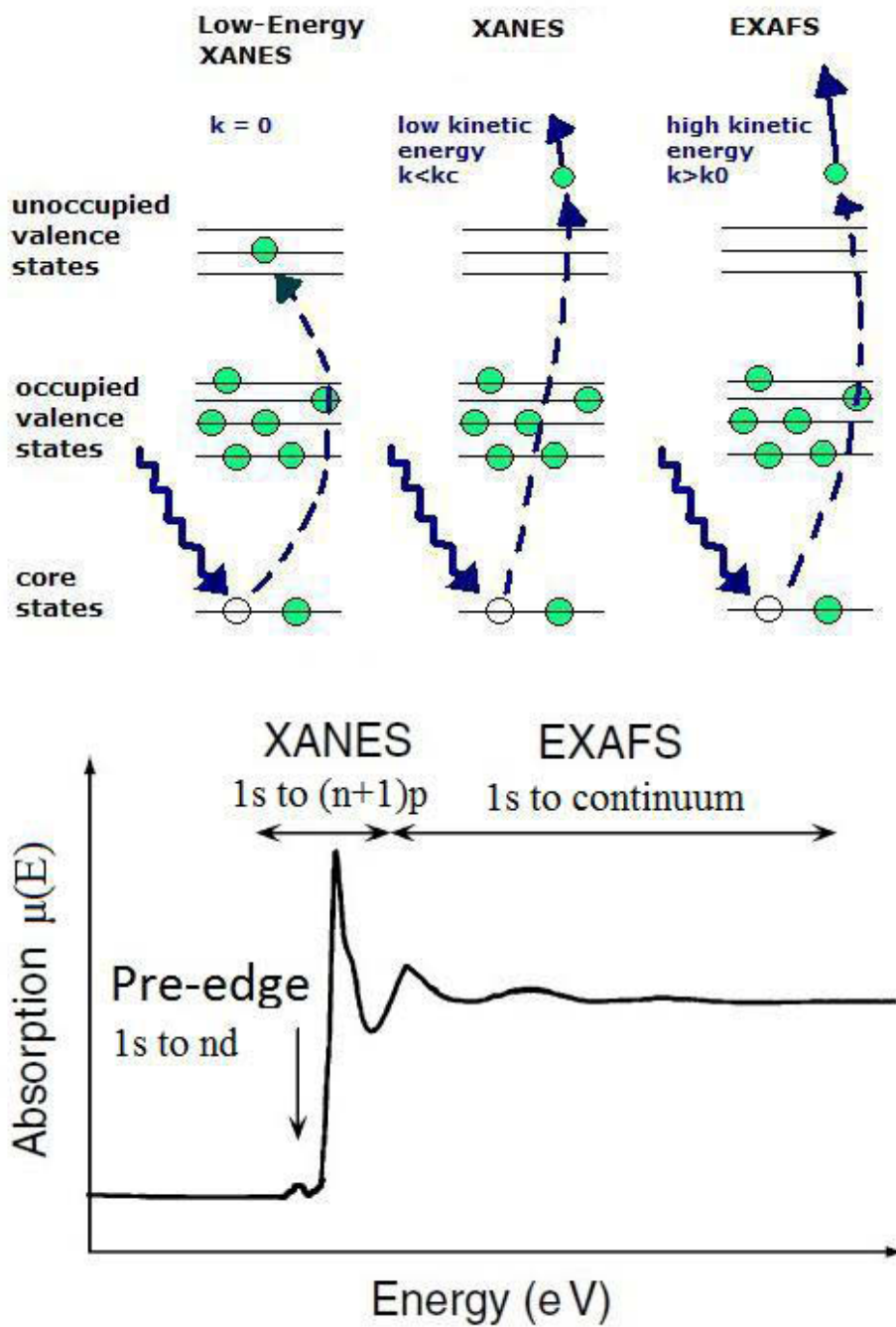
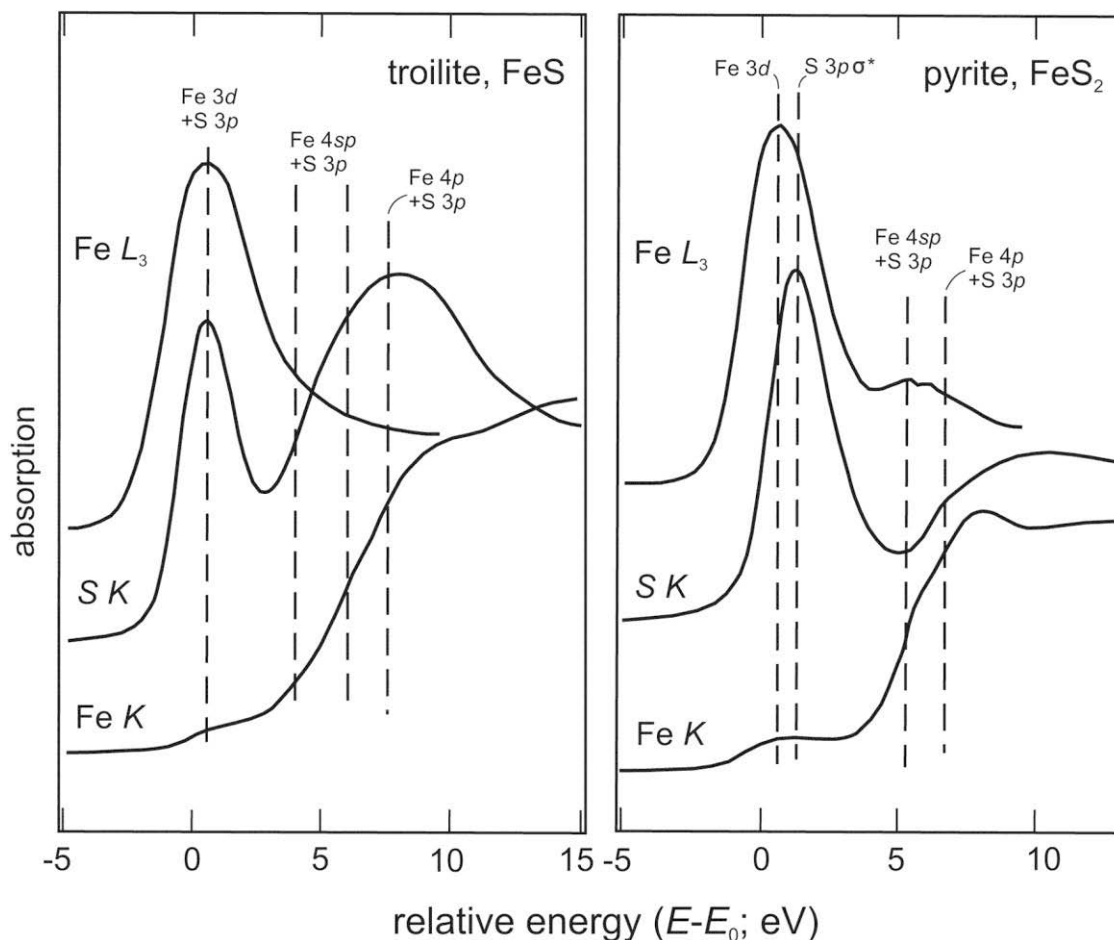


Figure II 15 Schéma montrant les trois domaines d'un spectre d'absorption X ([http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/X-ray\\_Spectroscopy/XAS%3A\\_Theory](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy/XAS%3A_Theory)).

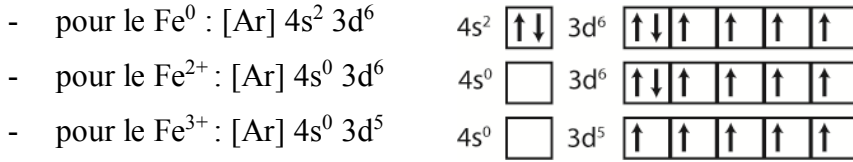
Le domaine du XANES permet d'identifier la nature des phases en présence. En effet les formes des spectres XANES dans le domaine du seuil d'absorption mettent en évidence les hybridations des orbitales atomiques. La confrontation entre différents spectres XANES d'un composé à différents seuils (par exemple pour FeS, aux seuils K et L du fer et K du soufre) ainsi que les calculs *ab initio* des structures de bandes permettent de confirmer la nature des composés analysés (Figure II 16).



**Figure II 16** Comparaison entre les spectres XANES de la troilite et de la pyrite aux seuils K et L du fer et au seuil K du soufre et positions potentielles des différentes hybridations des orbitales atomiques (Womes et al. 1997; Fleet 2005).

A des énergies plus basses que les énergies d'ionisation, certains éléments, notamment les métaux de transition qui ont leurs couches externes *nd* partiellement remplies vont voir des

photoélectrons effectuer une transition électronique vers ces niveaux, qui peut être observée à travers le pré-pic. La zone du pré-pic permet ainsi, de mettre en évidence la valence et la structure géométrique de l'atome absorbeur (coordination). Dans le cas du fer, trois configurations électroniques sont possibles :



La configuration électronique du Fe<sup>3+</sup> est la plus stable en raison de sa couche externe 3d à moitié remplie. L'intégration des électrons de cœur vers sa couche externe nécessite donc des énergies plus élevées. La position du centroïde du pré-pic se trouve donc à de plus hautes énergies pour le Fe<sup>3+</sup> que pour le Fe<sup>2+</sup> (Figure II 17). D'autre part, en perdant des électrons dans sa couche externe, le nuage électronique du fer a tendance à se contracter pour compenser la différence de charge. Les couches 3d sont donc plus proches du noyau atomique pour le Fe<sup>3+</sup> que le Fe<sup>2+</sup>, qui a lui-même des couches externes plus proches que celles du Fe<sup>0</sup>. Ainsi, la position de la raie blanche (au niveau du seuil d'absorption) se trouve également à de plus hautes énergies pour le Fe<sup>3+</sup> que le Fe<sup>2+</sup> et le Fe<sup>0</sup> (Figure II 18).

D'autre part, l'intensité de l'absorption dépend essentiellement de la géométrie locale de l'atome absorbeur. En effet plusieurs types d'hybridations des orbitales atomiques peuvent se produire lors de l'extraction des photoélectrons vers les couches externes et les pré-pics résultent de la somme des probabilités de ces transitions électroniques. Il en résulte que les atomes situés dans des sites non-centrosymétriques comme les sites tétraédriques permettent des transitions électroniques avec des hybridations d'orbitales à la probabilité plus élevée que pour les sites centrosymétriques tels que les sites octaédriques (Sipr et al. 2001; Yamamoto 2008). L'aire sous un pré-pic d'un atome en coordinence 4 sera donc statistiquement plus importante que celle d'un atome en coordinence 6. En établissant des courbes de calibration à l'aide de standards, on est donc capables de quantifier la valence et la coordination du fer (Wilke et al. 2001) (Figure II 17).

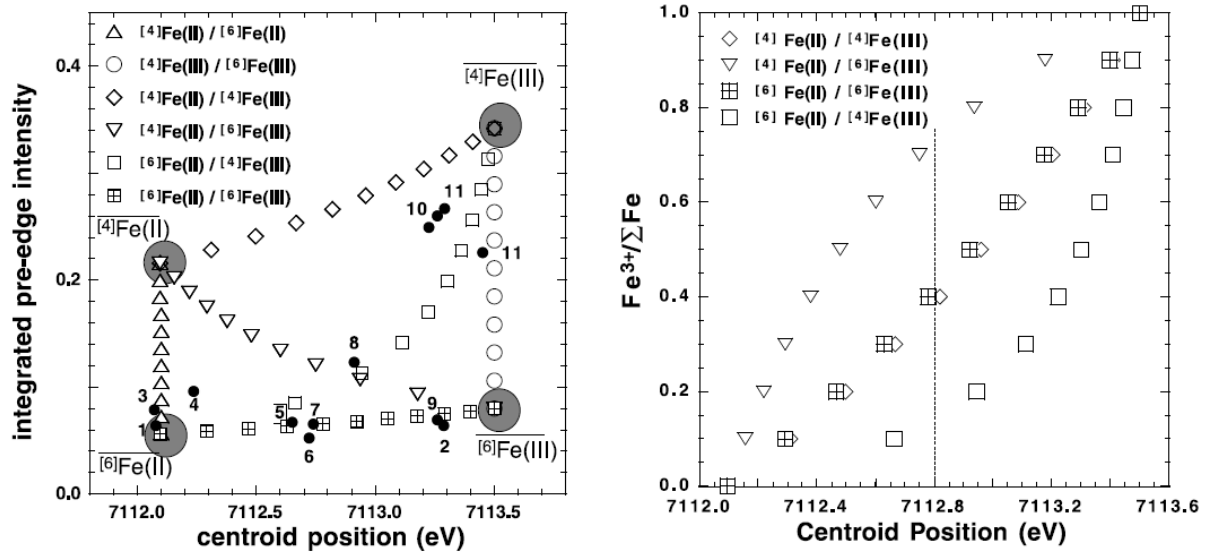


Figure II 17 Exemple de courbes de calibrations reliant la valence du Fe ( $Fe^{3+}/Fe$ ) avec la position en énergie du centroïde (droite) grâce à la détermination des aires sous les pré-pics et des positions des centroïdes de pôles purs et de mélanges (gauche) (Wilke et al. 2001).

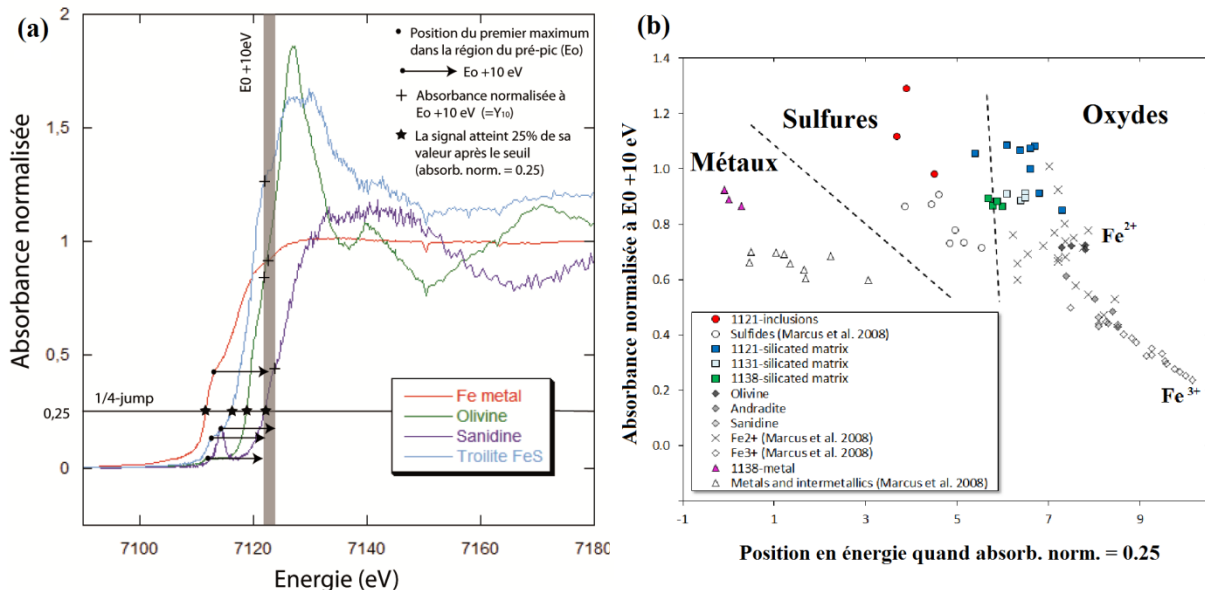
### 3.4.3 Traitement des spectres XANES

L'intensité d'un signal mesuré par fluorescence dépend de plusieurs facteurs, tels que la concentration de l'élément dans l'échantillon, l'épaisseur et le positionnement de l'échantillon (distance du détecteur et angle solide de détection) et la porosité en cas d'utilisation de poudres. La forme des spectres n'est cependant pas affectée par ces variations. Mais pour une comparaison entre des intensités d'absorption, notamment sous les pré-pics, des étapes de traitement sont nécessaires pour s'affranchir de ces variations. Une première étape de traitement consiste à normaliser le spectre en faisant correspondre la valeur de l'absorption moyenne après le domaine du XANES à 1. Cette normalisation a été effectuée dans le cadre de cette étude grâce au logiciel Athena de la suite IFFEFIT (Ravel and Newville 2005).

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé les spectres XANES au seuil K du fer et K du soufre, pour identifier des phases et pour déterminer la valence du fer essentiellement dans les pérovskites magnésiennes. Nous avons utilisé deux méthodes de traitement des spectres XANES (Wilke et al. 2001; Marcus et al. 2008). Pour comparer les pré-pics afin d'identifier la valence du fer, il est nécessaire de soustraire la ligne de base et de décomposer les différents pics qui

composent le pré-pic (voir Figure VI 2 Chapitre VI). Ceci a été réalisé grâce au logiciel Peak-Fit (Jandel Scientific) par ajustement du spectre à des fonctions gaussiennes et lorentziennes. Pour quantifier la valence d'un élément, il faut au préalable établir une courbe de calibration grâce à l'analyse de spectres de composés aux coordinences et valences connus (voir exemple Figure II 17 et Figure VI 4 Chapitre VI). Les standards utilisés et les courbes obtenues sont montrés dans les chapitres IV et VI.

L'identification des phases a été réalisée soit en comparant directement les formes des spectres avec des spectres XANES de la littérature ou de composés identifiés avec d'autres méthodes spectroscopiques, soit en utilisant la classification de Marcus et al. (2008). Cette méthode permet d'identifier des phases métalliques, sulfurées ou silicatées à l'aide de spectres XANES au seuil K du fer. Elle nécessite au préalable d'identifier l'énergie  $E_0$  correspondant à celle où l'absorption atteint son maximum dans la zone du pré-pic (point d'inflexion dans le pré-pic). Deux paramètres sont ensuite déterminés : l'énergie quand la valeur de l'absorption normalisée atteint 0.25 ainsi que la valeur de l'absorption normalisée quand l'énergie atteint  $E_0 + 10$  eV (Marcus et al. 2008) (Figure II 18).



**Figure II 18** (a) Exemple de spectres XANES au seuil K du fer de différents composés (fer métallique, olivine, sanidine et troilite), positions des premiers maximums dans la région du pré-pic  $E_0$  (points noirs), absorptions à  $E_0+10eV$  (croix et champ grisé) et positions quand l'absorption atteint 0.25 (étoiles et ligne

*horizontale). (b) Diagramme permettant de différencier les métaux, sulfures et oxydes grâce aux paramètres décrits en (a) (Marcus et al. 2008).*





# Chapitre III

Différenciation précoce  
et érosion crustale  
de planétésimaux réduits



## **Chapitre III**

# **Différenciation précoce et érosion crustale de planétésimaux réduits**

---

### **1. Présentation générale**

Très peu d'études ont été précédemment consacrées au rôle de l'érosion collisionnelle sur la différenciation des planètes (O'Neill and Palme 2008; Campbell and O'Neill 2012; Jackson and Jellinek 2013). Ce mécanisme a été précédemment proposé pour expliquer les paradoxes géochimiques terrestres, autrement qu'avec une préservation d'un réservoir primitif profond à la base du manteau terrestre. Cependant ces études théoriques ont construit des modèles basés sur des compositions chimiques de basalte et sur une érosion collisionnelle aux dernières étapes de la formation de la Terre, lors d'impacts géants. Au cours de cette thèse, nous avons relevé l'intérêt d'un tel processus dans un contexte différent : celui de l'accrétion de planétésimaux réduits.

En effet, plusieurs indications nous ont conduits à approfondir cette éventualité :

- la découverte de météorites felsiques (météorites Graves Nunatak GRA 06128 et GRA 06129) (Day et al. 2009) et la détermination de leurs conditions de formation par la fusion de chondrites R à de très faibles degrés de fusion à 1 bar (Gardner-Vandy et al. 2013) (Figure I 53 Chapitre I), qui suggèrent une différenciation précoce des planétésimaux,

- les résultats de modélisations géodynamiques ont montré que la différenciation des planétésimaux est susceptible de s'exprimer à travers la production de liquides issus de faibles degrés de fusion et leur extraction simultanée grâce à la formation d'un réseau de veines de magmas (Wilson et al. 2008),

- en examinant les compositions chimiques (andésite basaltiques à rhyolitiques) des liquides issus de faibles degrés de fusion de chondrites à enstatite réduites (très riches en silice) (McCoy et al. 1999; Berthet et al. 2009) (voir Figure I 53 Chapitre I), nous avons mis en évidence l'intérêt d'un tel processus pour la résolution d'un modèle de Terre construite à partir de chondrites à enstatite.

L'utilisation de produits de fusion du manteau actuel lors des précédentes études consacrées à l'érosion collisionnelle pourrait donc ne pas être appropriée. En effet, comme il a été montré dans le Chapitre I, la Terre a des compositions isotopiques très proches de celles des chondrites à enstatite et pourrait avoir été réduite aux premiers stades de sa formation. Il est donc essentiel de déterminer de manière précise, la nature des produits de fusion des chondrites à enstatite, afin de mieux établir le rôle d'une érosion collisionnelle sur l'évolution chimique de la Terre.

Des expériences de fusion partielle de chondrites à enstatite ont donc été réalisées à des pressions comprises entre 5 et 25 GPa et proches du solidus, afin d'examiner les potentielles compositions chimiques, de proto-croûtes formées sur des planétésimaux accrés à partir de chondrites à enstatite. Des calculs basés sur des bilans de masse nous ont ensuite permis de mettre en évidence le rôle important que pourrait avoir une érosion collisionnelle sur l'évolution chimique de la Terre.

## **2. Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion**

*Article publié dans Nature Communications*

Asmaa BOUJIBAR<sup>1</sup>, Denis ANDRAULT<sup>1</sup>,  
Nathalie BOLFAN-CASANOVA<sup>1</sup>, Mohamed Ali BOUHIFD<sup>1</sup>, Julien MONTEUX<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, CNRS UMR-6524, 5 Rue Kessler,  
63000 Clermont-Ferrand, France.

### **Abstract**

Early in the Solar System history, energetic collisions of differentiated bodies affected the final composition of the terrestrial planets through partial destruction. Enstatite chondrites (EC) are the best candidates to represent the primordial terrestrial precursors as they present the most similar isotopic compositions to Earth. Here we report that collisional erosion of more than 15% of the early Earth's mass can reconcile the remaining compositional differences between EC and the Earth. We base our demonstration on experimental melting of a EC composition at pressures between 1 bar and 25 GPa. At low pressures, the first silicate melts are highly enriched in incompatible elements Si, Al and Na and depleted in Mg. Loss of proto-crusts through impacts raises the Earth's Mg/Si ratio to its present value. To match all major element compositions, our model implies preferential loss of volatile lithophile elements and re-condensation of refractory lithophile elements after the impacts.

### **Article**

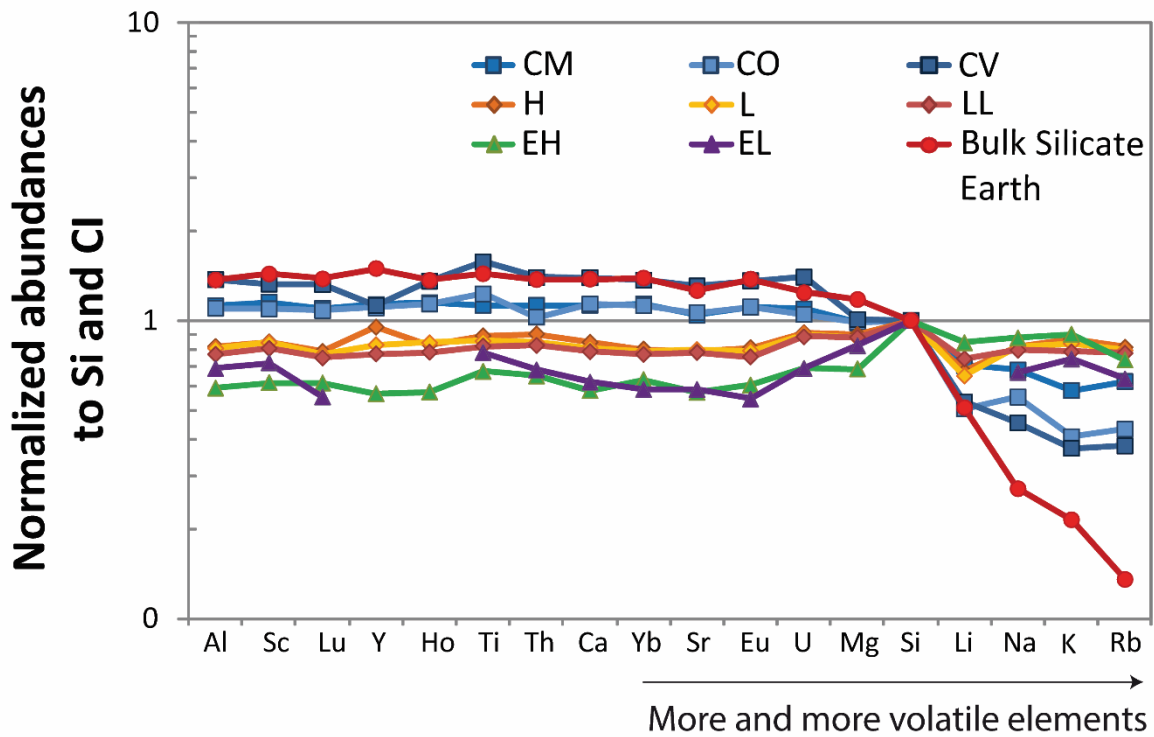
#### **Introduction**

Large scale melting occurred broadly in the first stages of planetary accretion<sup>1</sup>. The impressive homogeneity of stable isotopic compositions of large bodies suggests extensive

melting and formation of magma oceans<sup>1</sup>. However, while large scale melting can efficiently erase isotopic heterogeneities, low degrees of partial melting are a primary cause of chemical segregation. The possibility to form proto-crusts by low degrees of melting of chondritic material is evidenced by the discovery of felsic achondrites (GRA-06128/9)<sup>2</sup>. Early differentiation of planetary embryos was also recently suggested by a study that determined the initial content of the short-lived radionuclide <sup>26</sup>Al in angrites<sup>3</sup>. Therefore, early crusts could form by different processes, such as fractional crystallization of a magma ocean or the migration of silicate melts over networks of veins and dikes<sup>4</sup>. Despite the formation mechanism of these proto-crusts, their occurrence on accreting bodies should have played a major role in the final planetary composition, because energetic episodes of accretion have eroded the planetary surfaces<sup>5-8</sup>.

The chemical composition of the building blocks that accreted to form the Earth remains controversial. Our planet shows remarkable isotopic similarities with enstatite chondrites (EC), especially with those of the EH-type<sup>9</sup>, for the elements whose isotopes do not fractionate during core segregation (O, Ca, N, Mo, Ru, Os, Cr, Ni, Ti, Sr). However, EC and the Earth present important chemical differences. First, EC are so reduced that their silicate phases are free of FeO, which differs from the present-day silicate mantle with 8 wt% FeO. This issue may eventually be solved by internal oxidation processes for some of the Fe metal<sup>9,10</sup>. A second issue is that EC show a Mg/Si weight ratio lower than 1 (~0.63)<sup>11</sup>, differing substantially from that of the Earth's upper mantle (~1.1)<sup>12</sup>. The Mg/Si ratio of bulk Earth (BE) could be slightly overestimated if the lowermost mantle is bridgmanitic (i.e. perovskitic) rather than pyrolitic<sup>13</sup>. Furthermore, the Earth shows higher abundances of refractory lithophile elements (RLE) and lower concentrations of moderately volatile elements (as the alkali elements Li, Na, K and Rb) compared to EC and all other chondrites (Figure III 1).

In this report, we test whether collisional erosion of early crusts can explain the chemical divergence between the BE and EC. Based on experiments on the melting properties of synthetic EC at pressures between 1 bar and 25 GPa, we show that early differentiated planetary bodies can develop silica- and alkali-enriched crusts. Loss of these crusts through impact erosion can ultimately increase the Mg/Si ratio of the planetary bodies to match the current Earth ratio. In addition, to further increase the budget in refractory lithophile elements and accurately reproduce the terrestrial concentrations of the major and minor elements, impact erosion must be accompanied with preferential loss of volatile lithophile elements and re-condensation of refractory lithophile elements.



**Figure III 1: Major chemical differences between the chondrites and the bulk silicate Earth.**

The abundances are normalized to Si and CI chondrites<sup>11,12</sup>. From left to right, the lithophile elements are reported with decreasing their 50% condensation temperature. The depletion of volatile elements in the BSE results from the erosion of crusts enriched with incompatible elements and the subsequent loss of the most volatile elements.

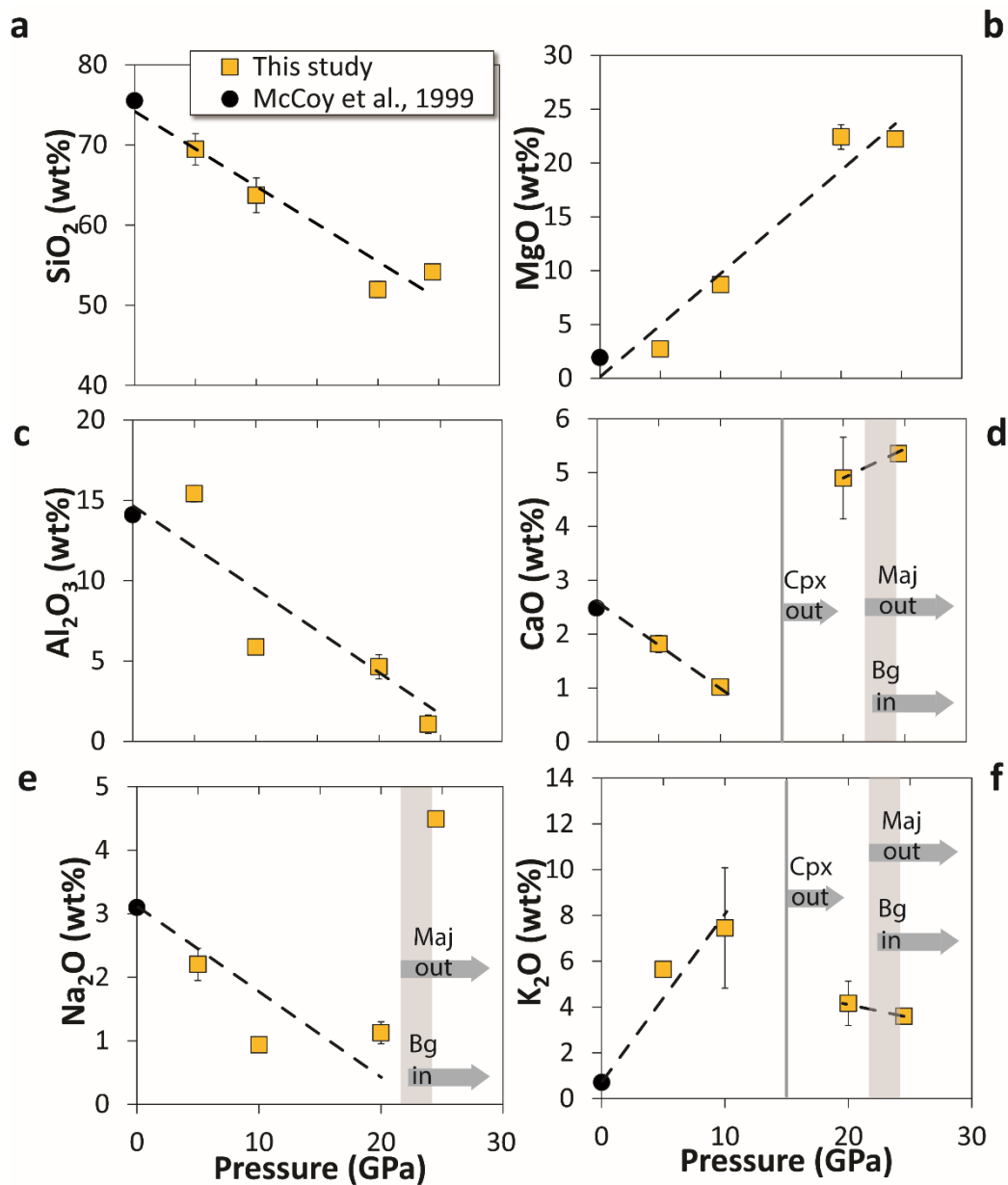
## Results

### Partial melting of enstatite chondrites

We experimentally investigated the composition of melts produced by low degrees of melting of synthetic EC powders, at low oxygen fugacity (IW-3.6 to IW-1.8), at different pressure conditions expected for melt segregation in partially molten planetary embryos (see Methods & Supplementary Fig. 1). Our pseudo-eutectic melts are all characterized by high concentrations of SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>O and low MgO contents (Figure III 2). The change with pressure of the low-degree melt composition agrees with that previously reported at 1 bar<sup>14</sup>. The most striking features are the increase of MgO (Figure III 2b) and decrease of SiO<sub>2</sub>



(Figure III 2a) and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figure III 2c) with pressure. The disappearance of clinopyroxene at 16 GPa and garnet at 24 GPa<sup>15</sup> induces major CaO and  $\text{Na}_2\text{O}$  enrichment of the liquid, respectively. Altogether, pseudo-eutectic liquids show compositions between rhyolitic and trachy-andesitic in the range of pressures investigated. In partially molten planetesimals, such melts should ascend relatively easily toward the planetary surface due to their low melt densities, even for low degrees of partial melting<sup>4</sup>. As the melts can re-equilibrate during their ascent to the surface, those produced at shallower depths are more likely to stay unaltered and produce proto-crusts enriched in incompatible elements. The most appropriate melts for the formation of proto-crusts should then be those produced at relatively low pressures and degrees of partial melting.

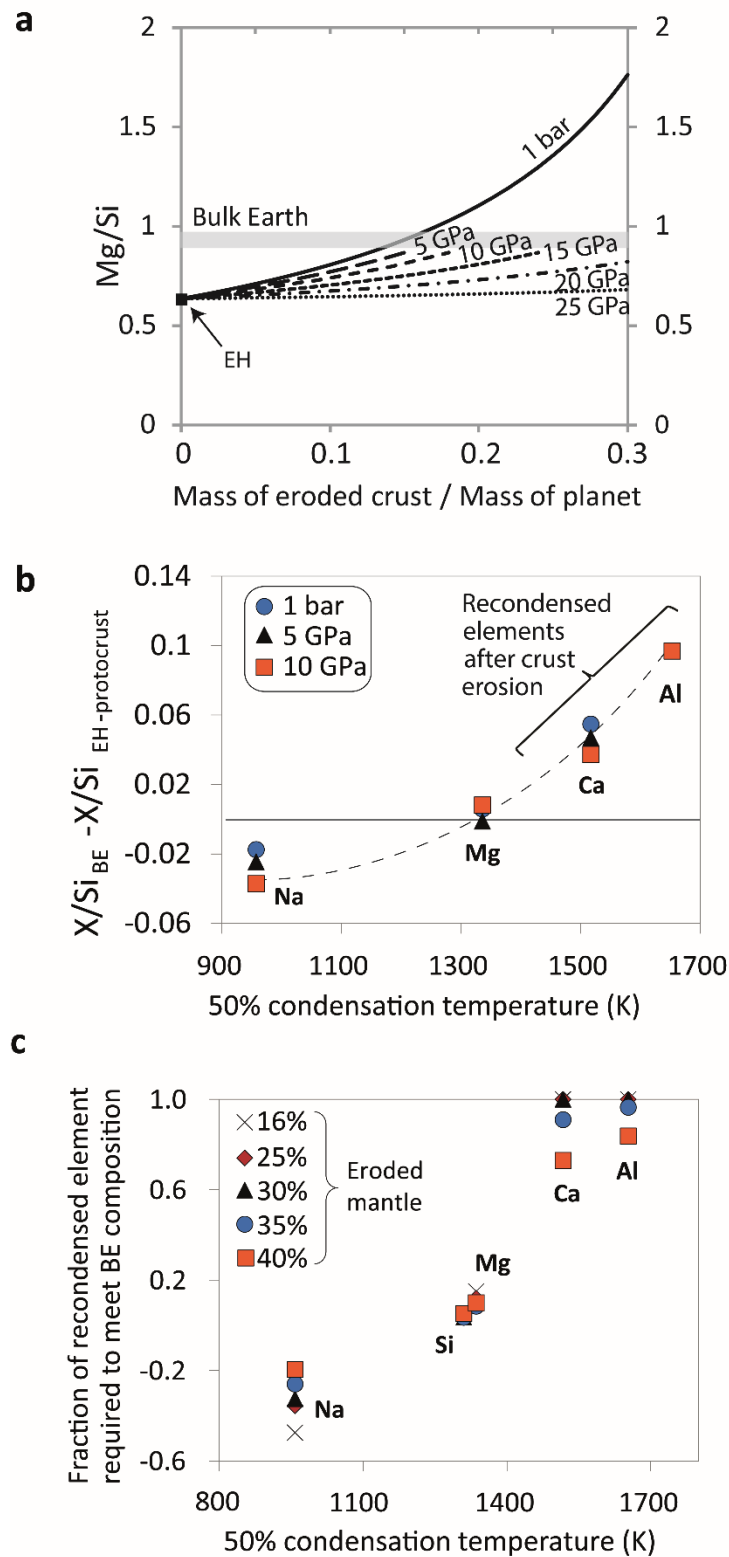


**Figure III 2: Chemical composition of pseudo-eutectic melts synthesized at high pressures.**

*We report the compositions of melts generated by partial melting of an EC-like mantle at pressures between 5 and 25 GPa (yellow squares). Our data set plots are in agreement with previous results performed at 1 bar<sup>14</sup> (dark circles). The concentrations of SiO<sub>2</sub> (a) and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c) decrease while MgO-content (b) increases with pressure in the silicate melts. Sharp changes of the liquid compositions occur when the sample encounters phase transformations (shown with the grey arrows), in particular with the disappearance of clinopyroxene (cpx) at 15 GPa (vertical lines in (d) and (f)) and simultaneous disappearance of majorite (maj) and appearance of bridgmanite (Bg, the MgSiO<sub>3</sub> perovskite) (vertical grey areas in (d), (e) and (f)) at 24 GPa.*

## **Change of proto-Earth composition with collisional erosion**

We now evaluate how collisional erosion of proto-crusts made of these pseudo-eutectic liquids would affect the chemical composition of an EH-type planetary embryo<sup>11</sup>. First, we calculate the Mg/Si ratio of a planetary body after removal of pseudo-eutectic melts generated at average pressures of 1 bar to 25 GPa and compare it to the bulk Earth (BE)<sup>12</sup>, with the hypothesis that ~7 wt% Si is present in the Earth's core<sup>9,16</sup>. By increasing the amount of crustal erosion, the Mg/Si ratio of the depleted EH planetoid increases towards the present-day BE ratio of ~0.9, due to the high SiO<sub>2</sub>-content of the melts (Figure III 3a). The lower the pressure of melt-solid equilibration, the higher the SiO<sub>2</sub>-content in the melt and therefore, the crustal erosion should be the less extensive. The BE Mg/Si ratio can be achieved by accretion of EH enstatite chondrites and erosion of a crust of 15 to 18% of the planetary mass for solid-melt equilibrium at pressures below 10 GPa. This amount of crustal erosion is comparable to the loss of highly incompatible elements required to explain the mantle budget in volatile elements<sup>17</sup>, and is comparable to the amount of mass lost during hit and run simulations<sup>18</sup>. As the formation of such SiO<sub>2</sub>-rich crust necessitates a low degree of partial melting (at a level of 5-7%), removing proto-crust to a level of 15-18 wt% of the planetary mass requires repeated processes of proto-crust formation and collisional erosion. Repeated partial melting of the EH-type mantle would constantly produce a SiO<sub>2</sub>-rich proto-crust, owing to the fixed pseudo-eutectic composition. The nature of planetary accretion itself provides the necessary energy to melt planetesimals and erode them or even disrupt them (see below). Simulations indicate that an accreting proto-planet should experience about 10<sup>5</sup> collisions<sup>18</sup>.

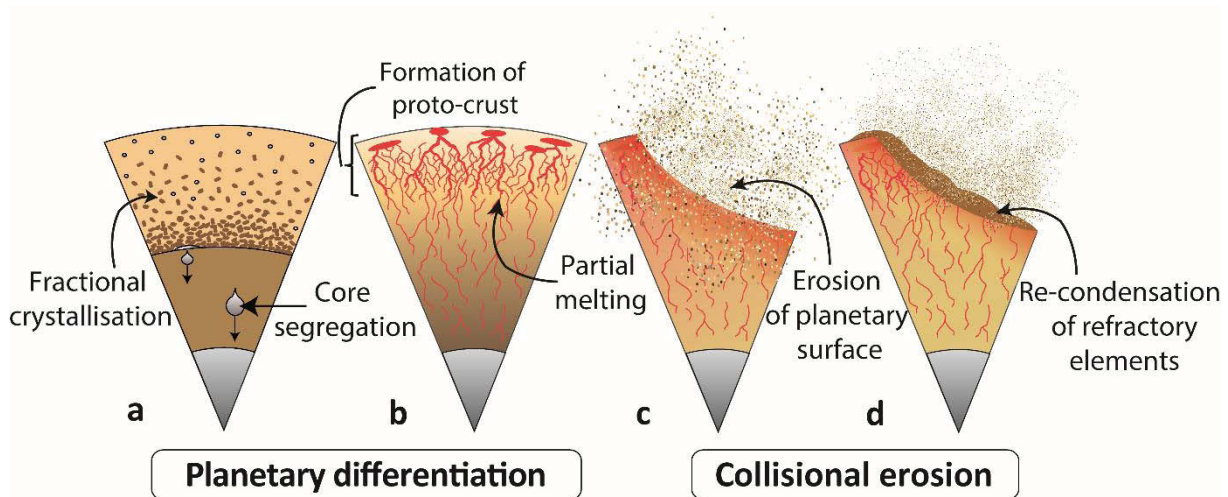


**Figure III 3: Change by collisional erosion of the proto-planetary chemical composition.**

(a) Change by collisional erosion of the planetary Mg/Si ratio by removal of a differentiated crust with a composition equivalent to that of pseudo-eutectic melts produced at pressures of 1 bar, 5, 10, 15, 20 and 25 GPa. Removal by collisional erosion from the model EH-

composition results in an increase of the Mg/Si ratio of the planetesimal. The grey area represents the Mg/Si ratio of the bulk Earth with 7 wt% Si dissolved into the core<sup>9,16</sup>. Erosion of a crust of more than 15% of the planet mass is required to reconcile the Mg/Si ratio of an EH-type planet with the present-day bulk Earth<sup>12</sup>. **(b)** Correlation between residual misfits between BE and the EH proto-planet X/Si for X= Na, Ca and Al as a function of the 50% condensation temperature of the elements<sup>19</sup>. After the mass of eroded crust is adjusted to meet the Mg/Si ratios of BSE, there is a residual misfit for the abundances of other major elements (see Supplementary Fig. 2). The correlation between Bulk Earth-enrichments and the condensation temperatures of the different elements suggests chemical fractionation during the processes of vaporization of the planetary surface, with re-condensation of the eroded material on the planetary surface (see Figure III 4). **(c)** Degree of chemical fractionation required by our model, for different amounts of collisional erosion. Here we consider that the 15% of the crust (produced in the 0-5 GPa range) required to match the Mg/Si ratio of the bulk Earth and 16 to 40% of the planetary mantle are eroded by the impacts. For a total erosion of 31 to 45% of the planetary mass, for example, the actual Na/Si, Mg/Si, Ca/Si and Al/Si ratios of BE are reproduced when 100% of Al and Ca, 10% of Mg and 5% of Si are re-condensed on the planetary surface, in agreement with their condensation temperature. A negative value for Na denotes the fact that the residual mantle of our EH-type model (after collisional erosion) would still contain high Na-contents compared to BE. In this case, additional Na volatilization from the residual mantle is required.

Removal of proto-crust also affects the Al/Si, Ca/Si and Na/Si ratios (see Figure III 3b & Supplementary Fig. 2). Interestingly, the misfits between Mg/Si, Al/Si, Ca/Si and Na/Si ratios in BE and in our model of EH-type planetoid depleted by crustal erosion show a clear correlation with the condensation temperatures of the elements of interest<sup>19</sup> (Figure III 3b). Rather than being fortuitous, this trend can be understood in terms of differential re-condensation of the elements after collisional erosion. Our model implies that early differentiation of a planetary embryo forms a silica-rich crust (Figure III 4a, b) that is subsequently eroded and vaporized by energetic impacts (Figure III 4c). The eroded material is then chemically fractionated with a preferential condensation of the refractory elements relative to the volatiles (Figure III 4d). This explains the previously reported dramatic consequences on the thermal history of Earth that could result from the loss of incompatible and refractory heat-producing elements, such as U and Th<sup>5,20,21</sup>.



**Figure III 4: Schematic model of chemical fractionation by collisional erosion.**

**(a) and (b)** Early heating leads to the rapid segregation of Fe-rich metal into the core. It is accompanied with the formation of a deep magma ocean<sup>1</sup> (a) and/or small-scale partial melting and formation of complex networks of veins and dikes<sup>4</sup> (b) that allows fast transfer of melts to the surface<sup>4</sup>. Both can yield compositional stratification of the mantle and the formation of a SiO<sub>2</sub>-rich proto-crust. **(c)** The repeated collisions induce erosion of the proto-crust enriched in incompatible elements, as well as part of the planetary mantle. **(d)** Within the fraction of material volatilized by meteoritic impacts, re-condensation of refractory elements is favoured compared to the volatile elements.

In fact, the Earth's budget in RLE can be reached by a number of different erosion and re-condensation models. The lowest amount of erosion (15-18 wt% of proto-crust to meet the right Mg/Si ratio) requires recondensation of 100% of the refractory elements (Ca and Al) on the planetary surface (Figure III 5c). For higher amounts of planetary surface erosion (15-18 wt% proto-crust plus a mantle fraction), the models require less chemical fractionation during vaporization or re-condensation. For 40% mantle erosion, re-condensation of 84% of Al, 73% of Ca, 10% of Mg and 5% of Si is necessary (Figure III 5c & Table 1) to produce a planetary composition similar to Earth. Comparable fractionation of major elements with Ca and Al-rich condensates depleted in Mg and Si was reported in the most primitive unequilibrated Semarkona ordinary chondrites (LL3.0)<sup>22</sup>. Also, such a degree of chemical fractionation during re-condensation may not be necessary if the composition of the parent body deviates from the EH-chondrites (see below). Then, non-equilibrium processes, such as solar wind, could have favoured the loss of volatile elements from the gravitational field of the proto-

planet. In addition, the volatile elements could have been partially atmospheric due to hot planetary surfaces, which could have contributed to the volatile and refractory fractionation.

**Table 1: Resulting compositions with dual processes of collisional erosion and fractional re-condensation.**

	Bulk Earth	Assumed core composition <sup>23</sup>	EH-like planet			EH-like planet with adjusted core size		
			0% Eroded mantle	25% eroded mantle	40% eroded mantle	0% Eroded mantle	25% eroded mantle	40% eroded mantle
Mg	15.6		13.8	12.8	10.8	15.9	15.8	15.6
Al	1.6		1.0	1.1	1.1	1.2	1.4	1.6
Si	16.6	7	15.0	13.7	11.5	17.2	16.9	16.6
Ca	1.7		1.1	1.2	1.2	1.3	1.5	1.7
Na	0.2		0.2	0.2	0.1	0.2	0.2	0.2
K	0.0		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
O	30.5	4	27.9	25.8	21.9	30.5	30.5	30.5
Fe	31.4	82	38.0	41.9	49.6	31.4	31.4	31.4
Co	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Ni	1.6	5	2.3	2.5	3.0	1.6	1.6	1.6
S	0.6	2	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.6

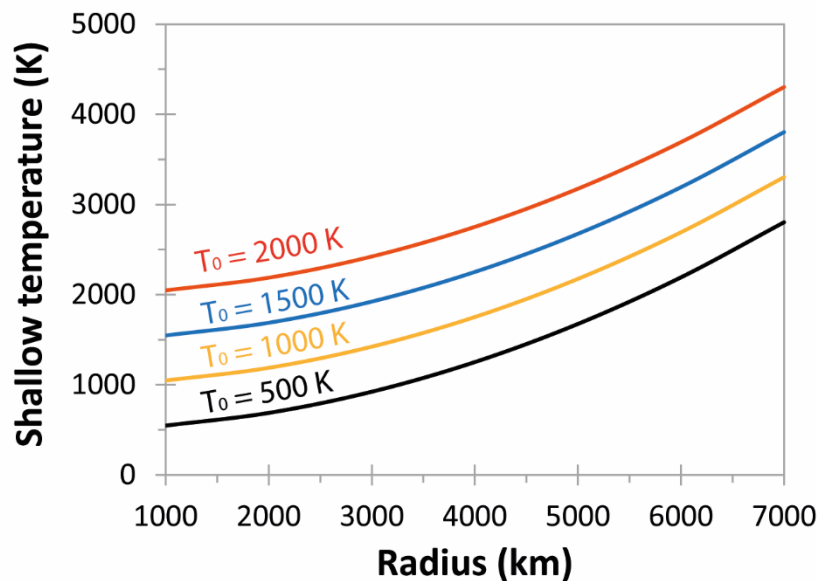
We compare the actual bulk Earth composition (1<sup>st</sup> column) (calculated based on Bulk Silicate Earth<sup>12</sup> composition and cosmochemical estimates of core composition<sup>23</sup> (2<sup>nd</sup> column)) with the EH-like Earth (3<sup>rd</sup> column) after erosion of (i) 15% of a crust composed of pseudo-eutectic melts produced at 0-5 GPa and (ii) 0 to 40% of its mantle. The erosion yields a significant depletion in the lithophile elements (Mg, Si, O, Na, Al, Ca) compared to the siderophile elements (Fe, Ni, Co, S). By adjusting the core size to the actual terrestrial core size (by fixing the concentrations of the siderophile elements to that of the Bulk Earth), the composition of our EH-like planetary model can reach values very close to that observed in the present-day Earth.

## The major sources of energy provided by planetary accretion

During planetesimal growth, the thermal state of a protoplanet depends on its initial heating caused by the decay of short-lived radionuclides like <sup>26</sup>Al and <sup>60</sup>Fe (ref <sup>24</sup>), on its accretionary history and on how potential energy is dissipated during the iron/silicates segregation. Temperatures in excess of 2000 K could have been reached within the first two to three million years after the formation of the first solids of the solar system (calcium-aluminium rich inclusions)<sup>25</sup>. The early radioactive heating can therefore cause both segregation of a metal-rich core and silicate melting on planetary embryos that have quickly

accreted (to attain a radius of 30 km within the first 3 million years) (see Fig. 2 of Yoshino et al.,<sup>25</sup>). Kleine et al.<sup>26</sup> showed that high temperatures of early asteroids are in agreement with the young ages of iron meteorites, OC, CO and CR chondrites and the peak temperatures recorded by the same meteorites (see Fig. 2 from ref<sup>26</sup>).

In addition to this radioactive heating, in the shallow parts of the impacted planet, impact heating ( $\Delta T$ ), superimposed to a sufficiently hot protoplanetary interior (with an initial temperature of  $T_0$ ) can lead to temperatures ( $T=T_0+\Delta T$ ) much larger than the vaporization temperature of silicates ( $\sim 1300$  °C at 0.001 bar) (see Figure III 5 below). This heating is localized in a spherical region called the isobaric core, just beneath the impact site (e.g.<sup>27</sup>). By making the conservative assumptions that (i) kinetic energy of the impactor is controlled by the escape velocity of the impacted body, (ii) impactor and target body have the same densities and (iii) only 30% of the incoming kinetic energy is converted into heat, a simple energy balance indicates that  $\Delta T$  (K) =  $4.7 \times 10^{-5} * R^2$  (km)<sup>27,28</sup>.



**Figure III 5: Shallow post-impact temperature as a function of the target radius  $R$ .** Different pre-impact temperatures are illustrated (from  $T_0=500$  K to  $T_0=2000$  K). We consider that (1) surface gravity is equivalent to  $g$ , (2) kinetic energy of the impactor is controlled by the escape velocity of the impacted body (i.e.  $v_{\text{impactor}}=\sqrt{(2gR)}$ ), (3) the impactor and impacted body have the same densities and (4) only 30% of the incoming kinetic energy is converted into heat.

Assuming that the impact occurs with the escape velocity of the impacted body is a conservative assumption in the sense that it is the minimum impact velocity; larger impact velocities can substantially increase the post-impact temperature below the surface. For instance, some episodes of hypervelocity impacts have probably played a major role during the accretion of the terrestrial planets. For example, a recent model suggests that Jupiter and Saturn have likely migrated inward and then outward early in the Solar System history<sup>29</sup>, leading to strong resonance and high eccentricities of the planetesimals. As the resonance with Jupiter can significantly increase the impact velocities<sup>30</sup>, the kinetic energy, available during the impact processes on growing bodies, may have enhanced the vaporization and the excavation of their shallow material. This model, with dramatic migration of Jupiter and Saturn, is one suggested model of the dynamical evolution of the Solar System. Other models may not produce such high velocity collisions, but they would have a longer period during which frequent collisions could occur.

Vaporization following collisional erosion from large impacts is widely accepted<sup>31</sup>. The abundance of impacts is supported by observations of the iron meteorites, which represent fragments of cores of differentiated bodies, which are now destroyed. These iron meteorite parent bodies are as old as the CAI inclusions, which are the oldest objects of the Solar System, that formed during the first million year after T<sub>0</sub><sup>32</sup>. Thus, collisional stripping operated in the very early stages of the formation of the Solar System.

## **Discussion**

Our experimental results show that surface erosion modifies more efficiently the planetary composition of smaller planetary bodies, due to lower internal pressures (Figure III 3a). This suggests a more efficient chemical fractionation early in the accretion history. As a matter of fact, silica- and alkali-rich compositions (andesitic to rhyolitic and trachytic) have been observed in various asteroidal materials: bulk achondrites (GRA06128/09), silicate enclaves in iron meteorites, glass inclusions or igneous clasts in aubrites, glass inclusions in the HED family of meteorites, clasts in the ureilites. The oldest sampled materials of the Solar System with a granitic composition are only 5-30 Myr younger than the formation of the Solar System (see ref<sup>33</sup> for a review). This indicates the formation of silicic crust nuclei very early in the inner Solar System.



A widespread Si isotopic dichotomy is observed between planetary/ asteroidal bodies and the chondrites. There is a correlation between the enrichment in heavy Si ( $^{30}\text{Si}$ ) with both (i) the depletion of the moderately volatile elements (K) and (ii) the depletion of Si relative to Mg for the Earth, the Moon, Vesta, Mars, the angrites (basaltic meteorites) parent body and the chondrites<sup>34</sup>. As suggested by Pringle et al.<sup>34</sup>, this correlation could be caused by early impact-induced evaporative loss, occurring as early as the formation of angrites, 2 Myr later than the formation of the oldest currently known objects of the Solar System<sup>35,36</sup> (see Supplementary Note 1). Thus, the Si isotopic measurements fully support our model of early collisional erosion. It has also been proposed that energetic episodes of impacts can induce significant chemical fractionation of refractory lithophile elements in EL chondrites<sup>37</sup>.

In contrast to the other planetary differentiation processes, such as core segregation or magma ocean crystallization, an early impact erosion affects the composition of both planetary bodies and the remaining unaccreted material, in a complementary way. Due to a higher surface/volume ratio compared to the planetesimals, the chondritic material that was left over from the accretion, may have preferentially reacted with gases produced by vaporization of the eroded crusts, which are enriched in  $\text{SiO}_2$  and volatile lithophile elements. This can explain the enrichments in Na, S, and Si observed at the edges of chondrules contained in carbonaceous and ordinary chondrites<sup>38-40</sup>. Enstatite chondrites are the most alkali- and silica-rich chondrites<sup>11,41</sup> (Figure III 1), but in contrast to the carbonaceous chondrites, this enrichment is global and not limited to chondrules (see Supplementary Note 2). This is likely due to the fact that enstatite chondrites have experienced important thermal metamorphism which usually erases the chemical gradients. Several studies have analysed the behaviour of alkali elements in chondrules, in order to retrieve the conditions under which the chondrules form. The majority of these studies concluded that very high dust densities with high solid/gas ratios are required in the nebula to enrich the edges of chondrules in  $\text{Na}^{42}$ . This was previously attributed to aqueous alteration (ref 38). In light of our results, we propose that the destruction and vaporization of eroded proto-crusts can also contribute to this elevation of the dust/gas ratio of the nebula in the formation regions of chondrules.

The EH-meteorites that are sampled today could have suffered a  $\text{SiO}_2$ -enrichment compared with their parent bodies, due to interaction with crusts eroded from primordial planetesimals. This would have drifted their composition away from that of the Earth, compared to the original building blocks (Figure III 1). This common original material could have had a higher Mg/Si ratio and lower content in alkali elements than the EH-chondrites. Consequently, our quantitative model of collisional erosion developed in this study (e.g.

Figure III 3) can be considered as the most extreme one, as less proto-crust erosion would be required to meet the actual BE chemical composition. Altogether, we show that collisional erosion could readily explain the major chemical divergences between the EH chondrites and Earth. It reinforces the model of the EH-like Earth<sup>9</sup>, nevertheless adding to this model the idea that the common starting material could have been slightly depleted in SiO<sub>2</sub> and volatile lithophile elements in comparison to the EH-chondrites.

## **Methods**

### **Preparation of starting materials**

The starting material was composed of 68 wt% silicate and 32 wt% metal with a chemical composition equivalent to the average composition of EC<sup>9</sup> (Supplementary Table 1). While we are exclusively interested in the silicate properties, the presence of metals helps reproduce the EH-Earth conditions more precisely and buffer the oxygen fugacity. The silicate fraction was composed of ultra-pure oxides and carbonates (SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) that were finely ground together, decarbonized, and then dried overnight at 1000°C. The metal powders were composed of a fine mixture of ultra-pure Fe, Ni, Si, Mn, Co and/or FeS. All samples were S-free, except for 5 wt% S in the metal of sample #104. Silicate and metal fractions were intimately mixed to obtain a homogeneous chondritic powder, that was kept constantly in a vacuum oven to avoid hydration.

### **Details of the experimental conditions**

We conducted experiments at 5, 10, 20 and 25 GPa, with temperatures ranging from 1380°C to 1900°C using Kawai-type 1000-t and 1500-t multi-anvil presses. We heated the experiments to temperatures at or slightly above the solidus, i.e. between 1380 and 1900°C, for oxygen fugacities between -2.1 and -3.6 log units below the IW buffer (Supplementary Table 2). Assemblies were composed of Cr-doped MgO octahedra pressure media with edges of 18, 14 and 10 mm, coupled with tungsten carbide cubes with 11, 6 and 4 mm truncations, respectively. Pressure calibrations of both 1000-t and 1500-t presses were previously described<sup>43</sup>. The sample powder was loaded into a graphite capsule that was surrounded by

MgO sleeves to prevent the sample pollution. High temperatures were achieved using an LaCrO<sub>3</sub> furnace and a ZrO<sub>2</sub> sleeve thermal insulator. Temperature was measured using a W<sub>5</sub>Re/W<sub>26</sub>Re thermocouple in experiments #1223 and #174 and estimated using the relation between temperature and electrical power for experiments #1216 and #104. Pressure and temperature uncertainties are estimated to be ~0.5 GPa and 100°C, respectively.

To achieve homogeneous samples without relict of the starting powders, we first heated the samples above the liquidus temperature<sup>44</sup>, for a couple of minutes. Temperature was then rapidly reduced (with a rate of 100 K in less than 20 seconds) to a temperature just above the reported solidus. The sample was then equilibrated between 30 min and 3h. This procedure helps grain growth and allows segregation of relatively large pools of melt, which are usually difficult to collect with low degrees of partial melting<sup>44</sup>.

## **Chemical compositions of the coexisting phases**

The microstructure of recovered samples was observed using a scanning electron microscope (Supplementary Fig. 1). Phase relations and chemical compositions were determined using a CAMECA SX100 electron probe micro-analyser (Supplementary Table 1). We used an accelerating voltage of 15 kV, an electron beam defocused to 2 to 20 µm and a current of 15 nA, except for the chemical analyses of bridgmanites that were analysed with 2 nA. As standards, we used pure metals and silicates.

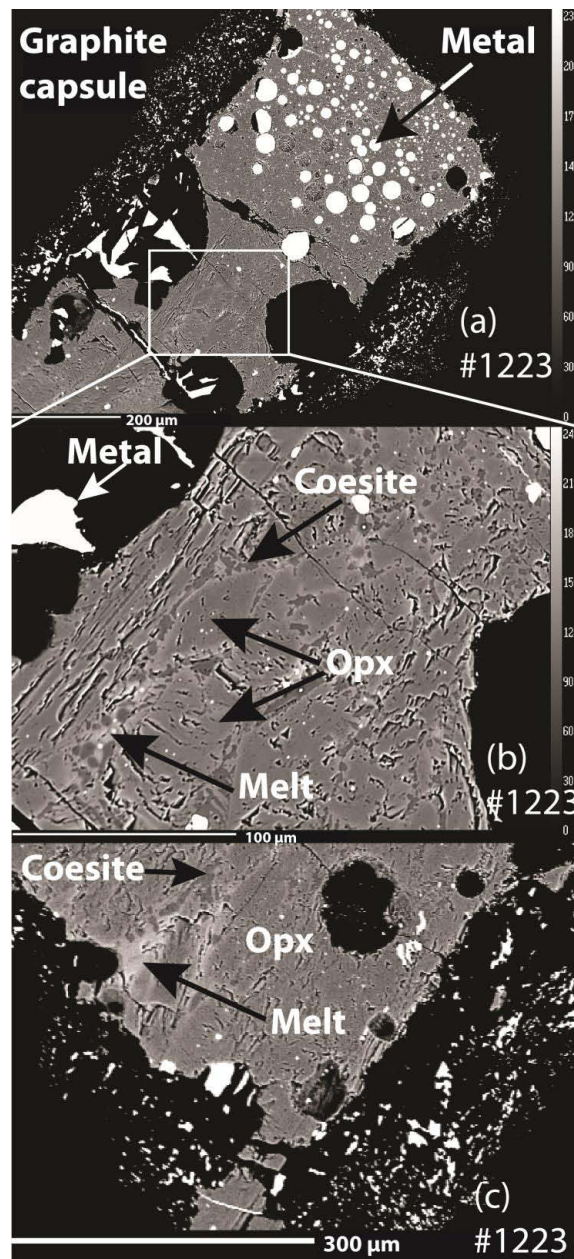
## **References**

- 1 Greenwood, R. C., Franchi, I. A., Jambon, A. & Buchanan, P. C. Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early Solar System. *Nature* **435**, 916-918 (2005).
- 2 Day, J. M. D. *et al.* Early formation of evolved asteroidal crust. *Nature* **457**, 179-182 (2009).
- 3 Schiller, M., Connely, J. N., Glad, A. C., Mikouchi, T. & Bizzarro, M. Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system <sup>26</sup>Al inventory. *Earth & Planetary Science Letters* **420**, 45-54 (2015).
- 4 Wilson, L. & Keil, K. Volcanic activity on differentiated asteroids: A review and analysis. *Chemie der Erde - Geochemistry* **72**, 289-321 (2012).
- 5 O'Neill, H. S. C. & Palme, H. Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Phil. Trans. R. Soc. A* **366**, 4205-4238 (2008).
- 6 Asphaug, E., Agnor, C. B. & Williams, Q. Hit-and-run planetary collisions. *Nature* **439**, 155-160 (2006).

- 7 Leinhardt, Z. M. & Stewart, S. T. Collisions between gravity-dominated bodies. I. Outcome regimes and scaling laws. *The Astrophysical Journal* **745** (2012).
- 8 Davison, T. M., O'Brien, D. P., Ciesla, F. J. & Collins, G. S. The early impact histories of meteorite parent bodies. *Meteoritics & Planetary Science* **48**, 1894-1918 (2013).
- 9 Javoy, M. *et al.* The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* **293**, 259-268 (2010).
- 10 Wade, J. & Wood, B. J. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **236**, 78-95 (2005).
- 11 Wasson, J. T. & Kallemeyn, G. W. Composition of chondrites. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London* **A325**, 535-544 (1988).
- 12 McDonough, W. F. & Sun, S. S. The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253 (1995).
- 13 Murakami, M., Ohishi, Y., Hirao, N. & Hirose, K. A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data. *Nature* **485**, 90-94 (2012).
- 14 McCoy, T., Dickinson, T. L. & Lofgren, G. Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics & Planetary Science* **34**, 735-746 (1999).
- 15 Liebske, C. & Frost, D. J. Melting phase relations in the MgO–MgSiO<sub>3</sub> system between 16 and 26 GPa: Implications for melting in Earth's deep interior. *Earth & Planetary Science Letters* **345-348**, 159-170 (2012).
- 16 Gessmann, C. K., Wood, B. J., Rubie, D. C. & Kilburn, M. R. Solubility of silicon in liquid metal at high pressure: implications for the composition of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters* **184**, 367-376 (2001).
- 17 Halliday, A. N. The origins of volatiles in the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **105**, 146-171 (2013).
- 18 Bonsor, A. *et al.* A collisional origin to Earth's non chondritic composition? *Icarus* **247**, 291-300 (2015).
- 19 Lodders, K. Solar System abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal* **591**, 1220-1247 (2003).
- 20 Warren, P. H. A depleted, not ideally chondritic bulk Earth: The explosive-volcanic basalt loss hypothesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 2217-2235 (2008).
- 21 Jackson, M. G. & Jellinek, A. M. Major and trace element composition of the high <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He mantle: Implications for the composition of a nonchondritic Earth. *Geochemistry Geophysics Geosystems* **14**, 2954-2976 (2013).
- 22 Nagahara, H., Kita, N. T., Ozawa, K. & Morishita, Y. Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**, 1442-1465 (2008).
- 23 Allègre, J. A., Poirier, J. P., Humler, E. & Hofmann, A. W. The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **134**, 515-526 (1995).
- 24 Urey, H. C. The cosmic abundances of potassium, uranium and thorium and the heat balances of the Earth, the Moon and Mars. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **41**, 127-144 (1955).
- 25 Yoshino, T., Walter, M. J. & Katsura, T. Core formation in planetesimals triggered by permeable flow. *Nature* **422**, 154-157 (2003).
- 26 Kleine, T. *et al.* Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 5150-5188 (2009).
- 27 Pierazzo, E., Vickery, A. M. & Melosh, H. J. A reevaluation of impact melt production. *Icarus* **127**, 408-423 (1997).
- 28 Monteux, J., Coltice, N., Dubuffet, F. & Ricard, Y. Thermo-mecahnical adjustment after impacts during planetary growth. *Geophysical Research Letters* **34** (2007).

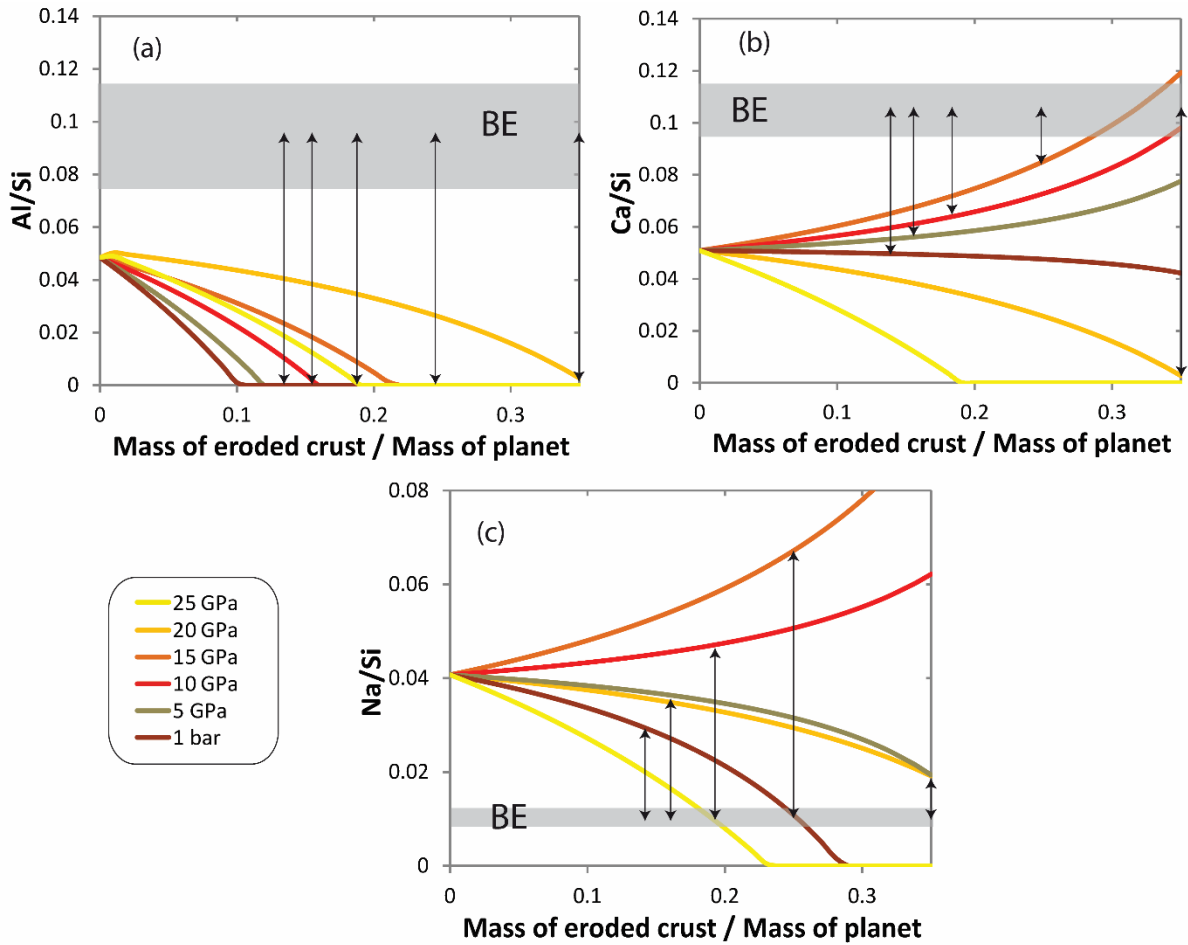
- 29 Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P. & Mandell, A. M. A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature* **475** (2011).
- 30 Weidenschilling, S. J., Davis, D. R. & Marzari, F. Very early collisional evolution in the asteroid belt. *Earth Planets Space* **53**, 1093-1097 (2001).
- 31 Canup, R. M. & Asphaug, E. Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature* **412**, 708-712 (2001).
- 32 Amelin, Y., Krot, A. N., Hutcheon, I. D. & Ulyanov, A. A. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science* **297**, 1678-1683 (2002).
- 33 Bonin, B. Extra-terrestrial igneous granites and related rocks: A review of their occurrence and petrogenesis. *Lithos* **153**, 3-24 (2012).
- 34 Pringle, E. A., Moynier, F., Savage, P. S., Badro, J. & Barrat, J.-A. Silicon isotopes in angrites and volatile loss in planetesimals. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 17027-17032 (2014).
- 35 Baker, J. A., Bizzarro, M., N., W., Connelly, J. & Haak, H. Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature* **436**, 1127-1131 (2005).
- 36 Bouvier, A. & Wadhwa, M. The age of the solar system redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience* **3**, 637-641 (2010).
- 37 Rubin, A. E., Huber, H. & Wasson, J. T. Possible impact-induced refractory-lithophile fractionations in EL chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **73**, 1523-1537 (2009).
- 38 Libourel, G., Krot, A. N. & Tissandier, L. Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth & Planetary Science Letters* **251**, 232-240 (2006).
- 39 Alexander, C. M. O. & Grossman, J. N. Alkali elemental and potassium isotopic compositions of Semarkona chondrules. *Meteoritics and Planetary Science* **40**, 541-556 (2005).
- 40 Marrocchi, Y. & Libourel, G. Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **119**, 117-136 (2013).
- 41 Krot, A. N., Keil, K., Goodrich, C. A., Scott, E. R. D. & Weisberg, M. K. in *Treatise on Geochemistry* Vol. 1 (ed A. M. Davis) (Elsevier, 2003).
- 42 Alexander, C. M. O., Grossman, J. N., Ebel, D. S. & Ciesla, F. J. The formation conditions of chondrules and chondrites. *Science* **320**, 1617-1619 (2008).
- 43 Boujibar, A. *et al.* Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters* **391**, 42-54 (2014).
- 44 Tsuruta, K. & Takahashi, E. Melting study of an alkali basalt JB-1 up to 12.5 GPa: behavior of potassium in the deep mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **107**, 119-130 (1998).

## Supplementary Figures and Tables



**Supplementary Fig. 1: Texture of sample #1223 synthesized at 5 GPa and 1380°C.** The microstructure is compatible with the presence of a small thermal gradient: a colder part is free of silicate melt and composed of metal blobs embedded between crystals of enstatite and coesite (frame (a)); a central zone is composed of larger grains of enstatite and coesite coexisting with small pockets of silicate melt at the grain boundaries (frame (b)); the hotter part of the sample exhibits the same texture than the central region but with a larger pool of silicate melt collected at the capsule extremity (frame (c)). Melt pockets located close to the un-molten regions have experienced near-solidus conditions. All melts analysed in this

sample show comparable compositions, as the degree of partial melting remained limited, even in the hottest part of the sample.



**Supplementary Fig. 2: Effect of crust removal on major element ratio.** Here we report the evolution of the bulk (a) Al/Si, (b) Ca/Si and (c) Na/Si ratios of an EH-type planet after (i) sequestration of 7 wt% Si in the core<sup>1-3</sup> and (ii) collisional erosion of crusts generated at pressures from 1 bar to 25 GPa (coloured curves). Vertical black arrows are the misfits ( $X/Si_{BE} - X/Si_{EH-ProtoCrust}$ ) observed for Al/Si, Ca/Si and Na/Si ratios between the BE<sup>4-7</sup> and the crust-eroded EH-like planet, when Mg/Si ratios reaches the BE value of 0.9 (when the curves in Figure III 4a are crossing the grey area). In this calculation, we consider a proto-crust of fixed composition for each nominative average pressure of melt formation. The considered chemical composition of the melts at 1 bar is from McCoy et al. (1999)<sup>8</sup>.

**Supplementary Table 1: Chemical compositions of the starting compositions and the coexisting phases of samples (wt%).**

Starting composition (68 wt% silicate, 32 wt% metal)												
Silicate	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Tot	
	62	0.21	2.6	0.19	0	0.04	32.2	1.3	1.4	0.14		
Metal	Si	Cr	Fe	Mn	Ni	Co	S					
Without S	2.5	0.68	90.4	0.91	5.32	0.23	0					
With S	1.5	0.65	86.7	0.88	5.1	0.22	5					
Silicate melts compositions												
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Tot
#1223	69.45	0.66	15.42	0.19	0.7	0.4	2.73	1.82	2.21	5.64	0.09	99.3
N=4	±1.96	±0.08	±0.52	±0.06	±0.16	±0.08	±0.05	±0.16	±0.25	±0.21	±0.07	
#1216	61.18	3.42	5.64	0.37	6.14	0.26	8.43	1.96	0.88	7.34	1.61	96.21
N=7	±2.17	±0.15	±0.27	±0.10	±0.52	±0.04	±0.39	±0.10	±0.09	±2.63	±0.14	
#174	51.95	0.89	4.64	0.58	3.87	1.02	22.42	4.9	1.13	4.16	1.95	97.5
N=2	±1.05	±0.68	±0.76	±0.05	±0.23	±0.10	±1.14	±0.76	±0.17	±0.97	±1.02	
#104	50.66	0.07	3.34	0.18	4.33	0.63	20.8	5	4.2	3.36	0.97	93.54
N=2	±0.8	±0.05	±0.01	±0.02	±0.1	±0.20	±0.30	±0.02	±0.09	±0.25	±0.29	

N : Number of analyses.

### Supplementary Table 2: Experimental conditions.

	P (GPa)	T (°C)	Time (min)	$f_{O_2}$ (relative to IW)	Starting composition	Phase proportions (wt%)
#1223	5	1380	120	-3.6	EC w/oS	melt (7), opx (56), coes (4), met (33)
#1216	10	1650	90	-1.8	EC w/oS	melt (1), opx (40), grt (28), st(1), met (30)
#174	20	1800	90	-2.2	EC w/oS	melt (5), maj (34), wads (11), Ca-maj (6), K-rich phase (1), met (33)
#104	25	1900	60	-2.1	EC w/S	melt (1), bridg (47), st (9), K-holl (1), met (32)

Oxygen fugacity is calculated relative to iron-wüstite buffer as in ref 5. The starting materials have an EC-like composition without (W/oS) or with (W/S) addition of sulfur (see Supplementary Table1).

opx=orthopyroxene, coes=coesite, met=metal, grt=garnet, st=stishovite, maj=majorite, wads=wadsleyite, ca-maj=Ca-majorite, bridg=bridgmanite (Mg-perovskite), K-holl=K-hollandite.



**Supplementary Note 1: Chronological constraints of collisional loss on protoplanetary bodies and interaction with nebular material**

The ages measured on angrites and CR chondrites indicate that the formation of chondrules could have occurred during the growth of protoplanetary bodies. Indeed, in CR chondrites, chondrules have absolute ages of 4.5647 Ga<sup>9</sup>. The basaltic meteorites (angrites) display Pb isotopic ages of 4.5662 Ga<sup>10</sup>, which indicate that angrites parent body accreted and differentiated prior to the formation of chondrules in CR chondrites, showing that planetesimals and chondrules were at least contemporary. A recent study based on the determination of the initial <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al ratios in angrites confirmed the early differentiation of angrites asteroid body that have likely accreted ~0.25 ±0.15 My after the formation of the CAI<sup>11</sup>. On the other hand, the formation of a vapour-melt plume through catastrophic collisions between planetary bodies was also previously proposed as being the origin of chondrules in CB carbonaceous chondrites that formed at 4.5677-4.5678 Ga<sup>12,13</sup>.

**Supplementary Note 2: The contrasting effect of collisional erosion in carbonaceous and non-carbonaceous chondrites**

Collisional erosion could also explain why EH-chondrites and non-carbonaceous chondrites are less depleted in lithophile volatile elements than the oxidized carbonaceous chondrites, while both are depleted in non-lithophile volatile elements<sup>13</sup> (see Fig. 2 in ref <sup>13</sup>). When focusing on the volatility spectra of the bulk chondrites, we observe a different behaviour of the moderately volatile elements. In all chondrites, the volatile siderophile elements are depleted relative to CI, and the depletion is correlated with the degree of volatility of the elements. This is in agreement with a fractional condensation of the solids in the solar nebula.

However, the carbonaceous chondrites are the only chondrites that describe a depletion for the volatile lithophile elements. This can be interpreted as additional evidence of the collisional erosion, since only the elements abundant at the surface of the planetary embryos are volatilized during the impacts. The fact that carbonaceous chondrites are not affected by lithophile volatile enrichment might be due to their oxidized nature, which could favour more siderophile elements in the mantle. A differentiated crust formed under oxidized conditions would concentrate all incompatible elements, including a larger amount of siderophile elements compared to the case for more reduced planetary bodies. In addition, the density of the silicate melts produced under oxidized conditions should be higher, due to higher FeO-content. This could prevent an efficient ascent of melts to the surface of the planetary body<sup>14</sup>.

Hence, there is no reason to expect a significant difference between the behaviour of the lithophile and siderophile elements for chondritic material formed close to oxidized planetary bodies (as carbonaceous chondrites).

This redox-related explanation is challenged by the observation of the enrichment in silica and alkali elements at the edges of the chondrules of carbonaceous chondrites. This could be due to the formation of their chondrules under more reducing conditions than the matrices. If so, the specific chemical signature of carbonaceous chondrites could be unravelled by the more important proportion of matrix than chondrules in carbonaceous chondrites (matrix>30%) in comparison to enstatite and ordinary chondrites (<10%)<sup>13</sup>.

### Supplementary References

- 1 Javoy, M. *et al.* The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* **293**, 259-268 (2010).
- 2 Allègre, J. A., Poirier, J. P., Humler, E. & Hofmann, A. W. The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* **134**, 515-526 (1995).
- 3 Gessmann, C. K., Wood, B. J., Rubie, D. C. & Kilburn, M. R. Solubility of silicon in liquid metal at high pressure: implications for the composition of the Earth's core. *Earth and Planetary Science Letters* **184**, 367-376 (2001).
- 4 McDonough, W. F. & Sun, S. S. The composition of the Earth. *Chemical Geology* **120**, 223-253 (1995).
- 5 Jagoutz, E. *et al.* in *Proceedings of the 10th Lunar and Planetary Science Conference* 2031-2050 (1979).
- 6 O'Neill, H. S. C. & Palme, H. *Composition of the silicate Earth: implications for accretion and core formation.*, Vol. The Ringwood Volume (1998).
- 7 Ringwood, A. E. *Origin of the Earth and Moon.* (Springer, 1979).
- 8 McCoy, T., Dickinson, T. L. & Lofgren, G. Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics & Planetary Science* **34**, 735-746 (1999).
- 9 Amelin, Y., Krot, A. N., Hutcheon, I. D. & Ulyanov, A. A. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminum-rich inclusions. *Science* **297**, 1678-1683 (2002).
- 10 Baker, J. A., Bizzarro, M., N., W., Connelly, J. & Haak, H. Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. *Nature* **436**, 1127-1131 (2005).
- 11 Schiller, M., Connelly, J. N., Glad, A. C., Mikouchi, T. & Bizzarro, M. Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system <sup>26</sup>Al inventory. *Earth & Planetary Science Letters* **420**, 45-54 (2015).
- 12 Krot, A. N., Amelin, Y., Cassen, P. & Meibom, A. Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early Solar System. *Nature* **436**, 989-992 (2005).
- 13 Krot, A. N., Keil, K., Goodrich, C. A., Scott, E. R. D. & Weisberg, M. K. in *Treatise on Geochemistry* Vol. 1 (ed A. M. Davis) (Elsevier, 2003).
- 14 Fu, R. R. & Elkins-Tanton, L. T. The fate of magmas in planetesimals and the retention of primitive chondritic crusts. *Earth and Planetary Science Letters* **390**, 128-137 (2014).

### **3. Synthèse**

L'accrétion et la croissance des planètes opèrent à travers des collisions énergétiques entre planétésimaux. La présence d'une couche de matériel différencié, à la surface des embryons planétaires et sa destruction lors de collisions, peut entraîner une modification de leurs compositions globales. Ce mécanisme de différenciation, appelé érosion collisionnelle, pourrait avoir conduit à la formation de corps planétaires hétérogènes. Pour mettre en évidence le rôle d'une telle différenciation sur l'évolution des planètes telluriques internes, nous avons déterminé à l'aide d'expériences à la presse multi-enclumes, les compositions chimiques des liquides issus de faibles degrés de fusion de chondrites à enstatite. Nos résultats expérimentaux ont montré que les liquides formés sont très riches en  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  et très appauvris en  $\text{MgO}$ , notamment lors de fusion partielle à basse pression.

Nous avons montré qu'une croûte de masse équivalente à 15-18% la masse totale de la Terre actuelle, peut réconcilier les différences observées entre le rapport  $\text{Mg}/\text{Si}$  de la Terre et des chondrites à enstatite. En ce qui concerne les autres éléments majeurs, le processus d'érosion collisionnelle opérant seul ne permet pas de reproduire les abondances terrestres. Cette érosion nécessite d'être accompagnée d'une re-condensation des éléments les plus réfractaires (tels que  $\text{Ca}$  et  $\text{Al}$ ) et une volatilisation des éléments volatils comme le  $\text{Na}$ . Cette corrélation entre le degré de re-condensation nécessaire et les températures de condensation des éléments montre que ce modèle répond à un mécanisme physique viable.

En effet si l'érosion de croûtes a lieu très tôt dans l'histoire du système solaire, leur vaporisation répétée enrichirait les gaz du disque proto-planétaire en silice et en éléments volatils lithophiles. Les matériaux chondritiques échappant à l'accrétion planétaire réagiraient alors préférentiellement avec ces gaz par rapport aux embryons planétaires, en raison de leur rapport surface /volume plus important. Les enrichissements observés en  $\text{Si}$ ,  $\text{Na}$  et  $\text{S}$  des bordures de chondres pourraient donc être expliqués par ces mécanismes. Enfin, excepté la chondrite la plus primitive (CI1) qui a une composition équivalente à celle du Soleil (voir Figure I 3), les chondrites sont connues pour être appauvries en éléments volatils en raison des températures élevées de la nébuleuse. Néanmoins, les chondrites à enstatite ainsi que les autres chondrites non carbonées sont appauvries en éléments volatils sidérophiles par rapport à la composition du Soleil mais ne sont pas appauvries en éléments volatils lithophiles (voir Figure I 21). Les surfaces des embryons planétaires étant majoritairement constituées d'éléments lithophiles, ces compositions particulières des chondrites non carbonées en reflèteraient également leur interaction avec les gaz issus des croûtes évaporées.

## **4. Perspectives**

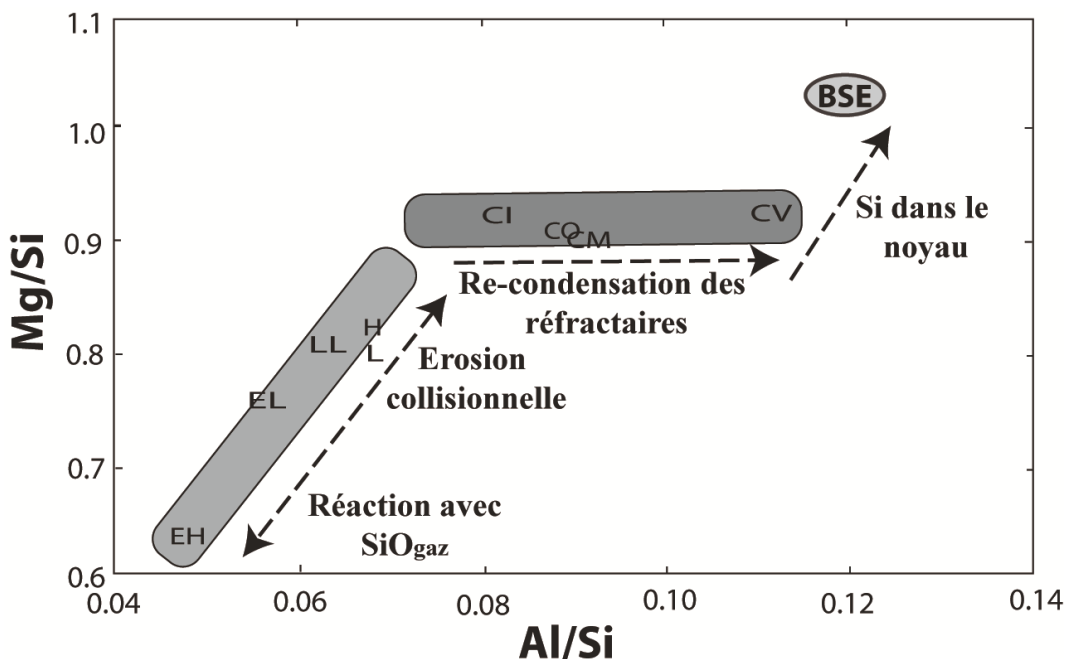
Cette étude a permis de confirmer le rôle qu'aurait une érosion collisionnelle sur l'origine des différences majeures observées entre compositions chimiques terrestres et chondritiques. En effet, la Terre est plus enrichie en éléments réfractaires et plus appauvrie en éléments volatils que les chondrites (Figure I 33 Chapitre I) (O'Neill and Palme 1998). Une érosion collisionnelle de croûte enrichie en éléments incompatibles, simultanée à une re-condensation des éléments réfractaires aurait comme conséquence un appauvrissement important de la Terre en éléments volatils et à un enrichissement relatif en éléments réfractaires.

D'autre part les chondrites ne sont pas toutes appauvries de la même manière en éléments volatils. En effet tandis que les chondrites carbonées sont appauvries en éléments volatils sidérophiles et lithophiles, les autres chondrites (ordinaires et à enstatite) ne sont appauvries qu'en éléments volatils sidérophiles (Figure I 21 Chapitre I). En particulier, les éléments lithophiles dans ces chondrites, décrivent des spectres plats et les chondrites les plus réduites (chondrites à enstatite EH) sont même enrichies en éléments volatils par rapport aux éléments réfractaires. L'origine de ces variations de compositions est difficilement explicable, d'autant plus que les chondrites à enstatite et ordinaires présentent un métamorphisme thermique plus important que les chondrites carbonées (Figure I 28 Chapitre I) et devraient donc être plus appauvries en éléments volatils. Ces différences pourraient donc refléter un réapprovisionnement des chondrites non carbonées, en éléments lithophiles volatils incompatibles, issu de la vaporisation dans le disque d'accrétion de proto-croûtes érodées. Cet enrichissement des gaz nébulaires en éléments volatils lithophiles incompatibles pourrait également expliquer les zonations observées dans les chondres dont les bordures sont enrichies en Si, Na et S (Figure I 24 Chapitre I) (Libourel et al. 2006; Marrocchi and Libourel 2013).

Si l'érosion collisionnelle est bien le mécanisme à l'origine de l'enrichissement en éléments volatils des chondrites et en éléments réfractaires de la Terre, alors il y aurait complémentarité entre planètes et chondrites (Figure III ) et ce processus aurait eu lieu au cours des premiers millions d'années de la formation du système solaire : avant la fin de la formation des chondres pendant la croissance des planétésimaux et la croissance oligarchique (Figure III ).

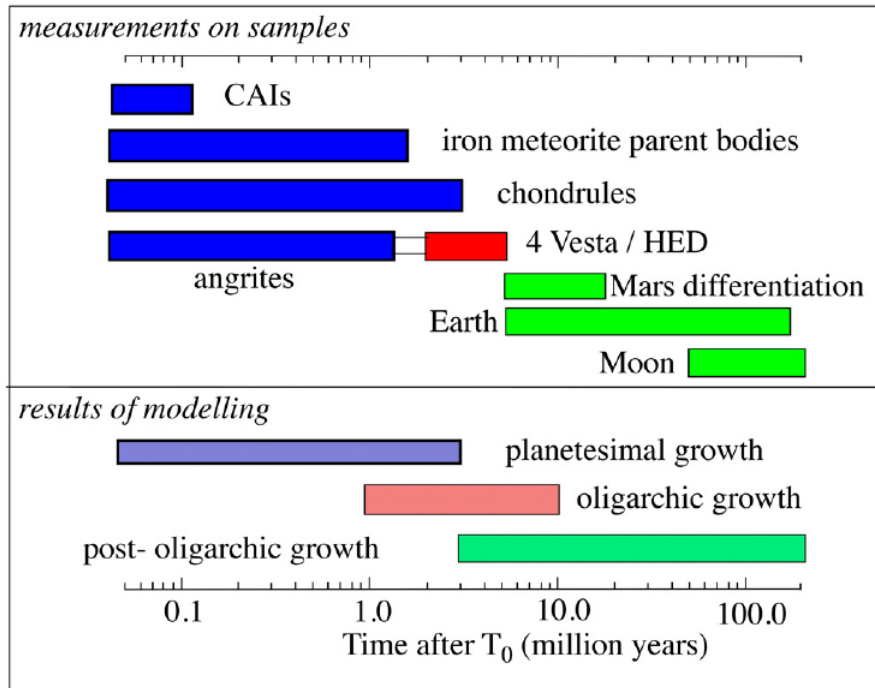
Nous avons vu dans le premier chapitre (section 6.2.2) que la Terre avait des compositions isotopiques très proches de celles des chondrites à enstatite, mais que ces

dernières chondrites étaient trop appauvries en  $^{30}\text{Si}$  (Fitoussi and Bourdon 2012). Cet appauvrissement est notamment corrélé avec l'enrichissement en Si dans la kamacite et avec les appauvrissements des chondrites en éléments réfractaires (Figure I 36 Chapitre I) (Savage and Moynier 2013) et pourrait donc refléter le résultat de l'interaction des chondrites à enstatite avec des gaz nébulaires riches en SiO (Figure III ). La Terre pourrait donc avoir été accrétée avec des matériaux précurseurs correspondants aux chondrites à enstatite avant leur dernière interaction avec les gaz riches en SiO qui a conduit à leurs enrichissements en Si dans la kamacite et en  $^{28}\text{Si}$  par rapport à  $^{30}\text{Si}$ . Les compositions isotopiques des fractions silicatées des chondrites à enstatite sont notamment similaires à celles des chondrites ordinaires et carbonées (Figure I 35 Chapitre I). Si les matériaux précurseurs à l'origine de la formation de la Terre étaient légèrement moins réduits que les chondrites à enstatite échantillonnées actuellement, leurs signatures isotopiques en Si seraient équivalentes à celles des chondrites ordinaires ou carbonées (similaires à celles des fractions silicatées des chondrites à enstatite). Le décalage observé entre le  $\delta^{30}\text{Si}$  terrestre et celui de ces matériaux résulterait alors d'un fractionnement de masse lors de l'entrée de Si dans le noyau terrestre (Figure III ) comme il avait été proposé pour les modèles de Terre formée à partir de chondrites carbonées (Fitoussi et al. 2009).



**Figure III 1** Comparaison entre les rapports Mg/Si et Al/Si du manteau terrestre (BSE) avec celui des chondrites. Si l'érosion collisionnelle est la source des gaz riches en SiO dans la nébuleuse, la Terre et les chondrites à enstatite pourraient avoir été formées de matériaux précurseurs communs. Les

différences majeures observées entre les compositions chimiques terrestres et chondritiques résulteraient de la re-condensation des éléments réfractaires après l'érosion collisionnelle et l'incorporation de Si dans le noyau terrestre.



**Figure III 2** Chronologie de la formation des différents objets du système solaire issue de données isotopiques (haut) et chronologie des différentes étapes de l'accrétion planétaire obtenues à partir des modèles dynamiques (Richter and O'Brien 2011).

Pour apporter de nouvelles contraintes sur l'érosion collisionnelle, il serait nécessaire de développer des modèles de formation de proto-croûtes en conditions réductrices, en déterminant précisément les différences entre une formation de croûte par fusion partielle et par cristallisation fractionnée. Sur la base de données expérimentales, il serait intéressant pour les deux mécanismes d'étudier le comportement des éléments traces, tout en prenant en compte le rôle du soufre. Tout comme il a été réalisé pour les éléments majeurs dans le cadre de cette étude, ces approfondissements devraient répondre à un lien de parenté entre chondrites et planètes, notamment entre la Terre et les chondrites à enstatite qui sont très probablement issus de réservoirs communs. Il serait également essentiel de mettre en évidence le rôle des conditions d'oxydation et d'effectuer la même étude à des fugacités d'oxygène plus élevées, afin de déterminer comment une érosion collisionnelle peut affecter les compositions chimiques de Mars, Vesta et la Lune.



# Chapitre IV

Partage du soufre entre métal  
et silicate et implications sur  
les origines de sa présence  
dans les réservoirs terrestres





## Chapitre IV

# Partage du soufre entre métal et silicate et implications sur les origines de sa présence dans les réservoirs terrestres

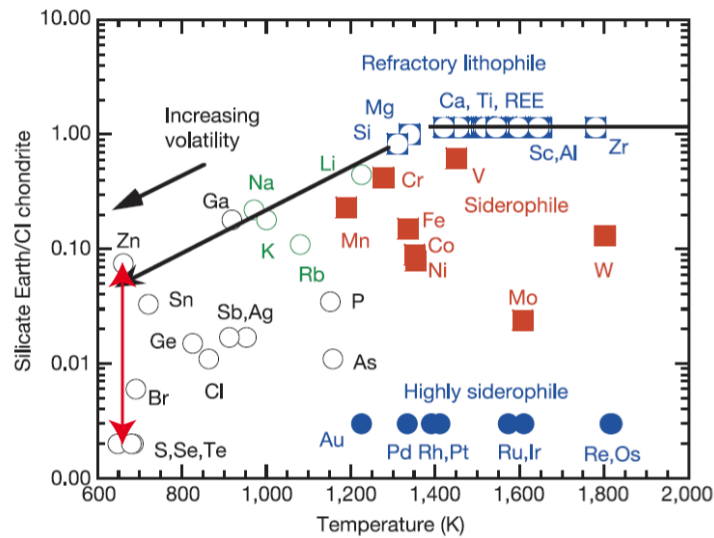
---

### 1. Présentation générale

Le soufre est un élément très particulier car il peut être sidérophile, chalcophile et lithophile suivant les conditions physico-chimiques. Cet élément est relativement abondant dans les chondrites (2 à 6 wt%) mais est très peu concentré dans le manteau terrestre (~200 ppm). Le soufre est également un élément volatile et sa concentration dans le manteau terrestre relative aux chondrites CI, peut être comparée à celle du Zn qui a la même température de condensation (Figure IV 1). Il en résulte que le soufre est très appauvri par rapport au Zn dans le manteau et si l'on considère que les éléments volatiles, dont le soufre, suivent une tendance de volatilité décrite par la droite passant par Si, Mg, Na et Zn (Figure IV 1), alors 98% du soufre terrestre doit résider dans le noyau. Ceci correspond à 1.9 wt% S dans le noyau et un coefficient de distribution entre noyau et manteau  $D_S^{noy-mant} = X_S^{noyau} / X_S^{manteau}$  (où  $X_S^{noyau}$  et  $X_S^{manteau}$  sont les concentrations du soufre dans le noyau et le manteau respectivement) de ~100.

L'origine du soufre sur Terre a été très débattue ces dernières années en raison de résultats d'études indépendantes qui se sont révélés contradictoires. D'une part, les rapports S/Se et Se/Te du manteau terrestre étant équivalents à ceux des chondrites carbonées CI (Wang and Becker 2013), il a été suggéré que ces rapports reflétaient la composition chimique du vernis tardif (voir

section Chapitre I) et que soit le soufre n'était pas présent lors de la ségrégation du noyau car trop volatil, soit il a été quasi-entièrement incorporé au noyau de fer car trop sidérophile. Le soufre mesuré dans le manteau terrestre actuel aurait été alors ajouté aux dernières étapes de l'accrétion terrestre, après la ségrégation du noyau, dans le vernis tardif. Une autre étude récente s'est ensuite basée sur les compositions isotopiques du soufre, notamment les abondances relatives de  $^{34}\text{S}$  et  $^{32}\text{S}$  dans le manteau terrestre pour mettre en évidence leur fractionnement lors de la ségrégation du noyau (Labidi et al. 2013). En effet, une étude antérieure avait déterminé expérimentalement le fractionnement de  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  lors d'un équilibre entre métal et silicate (Shahar et al. 2009). L'utilisation de ces données expérimentales et une détermination précise du rapport  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  mantellique a alors montré qu'au moins une partie du soufre présent dans le manteau terrestre s'est équilibrée avec le noyau lors de sa ségrégation, et que sa présence n'est donc pas liée uniquement au vernis tardif (Labidi et al. 2013).



**Figure IV 1** Abondances des éléments dans le manteau terrestre, normalisées à Mg et aux CI représentées en fonction des températures de condensation de 50% de leurs abondances. La double flèche rouge montre l'écart entre la concentration du soufre et celle du zinc (à la même température de condensation), qui pourrait traduire la séquestration de 98% du budget en soufre terrestre dans le noyau (Wood et al. 2006).

Par ailleurs, les études expérimentales de partage du soufre entre métal et silicate sont tout aussi controversées. Plusieurs études se sont focalisées sur le partage du soufre pour déterminer

sa concentration dans le noyau terrestre. Néanmoins, pour la majorité d'entre elles, la concentration en soufre des échantillons de départ était beaucoup trop élevée (Li et al. 2001; Holzheid and Grove 2002), modifiant alors les activités des autres éléments, ce qui pourrait avoir affecté le partage du soufre. Une autre étude plus récente s'est basée sur des matériaux de départ avec des concentrations de soufre plus raisonnables, pour montrer que le soufre, ainsi que le sélénium (Se) et le tellure (Te) peuvent être considérés comme des éléments très sidérophiles et que leurs concentrations dans le manteau terrestre seraient le résultat de leur apport postérieur à la formation du noyau, dans le vernis tardif (Rose-Weston et al. 2009). Cependant cette étude a négligé plusieurs paramètres lors de la modélisation de l'accrétion terrestre et du partage entre manteau et noyau, notamment les effets de la fugacité d'oxygène et de la composition chimique du métal et du silicate.

Nous avons donc réexaminé le partage du soufre entre manteau et noyau en effectuant des expériences à haute pression et haute température, tout en utilisant les données publiées antérieurement. Après avoir établi un modèle thermodynamique qui exprime le partage du soufre en fonction de plusieurs paramètres, nous avons modélisé l'évolution de ses concentrations dans le manteau et dans le noyau terrestres. Ce chapitre est présenté sous la forme d'article publié dans le journal EPSL.

## **2. Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion**



# Metal–silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion



Asmaa Boujibar<sup>a,b,\*</sup>, Denis Andrault<sup>a,b</sup>, Mohamed Ali Bouhifd<sup>a,b</sup>, Nathalie Bolfan-Casanova<sup>a,b</sup>, Jean-Luc Devidal<sup>a,b</sup>, Nicolas Trcera<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université Blaise Pascal, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France

<sup>b</sup> CNRS, UMR 6524, IRD, R 163, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

<sup>c</sup> Synchrotron SOLEIL, F-91192 Gif Sur Yvette, France

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 24 April 2013

Received in revised form 8 January 2014

Accepted 13 January 2014

Available online xxx

Editor: Y. Ricard

### Keywords:

sulphur  
carbon  
core formation  
light elements  
accretion  
magma ocean

## ABSTRACT

Partitioning of sulphur between liquid Fe-rich metals and silicates ( $D_S^{met/sil}$ ) was investigated at temperatures from 1800 °C to 2400 °C, pressures from 2 to 23 GPa and oxygen fugacities from 3.5 to 1.5 log units below the iron–wüstite buffer, using multi-anvil apparatus. The results are combined with previous experimental works to refine a multi-variable thermodynamic model of  $D_S^{met/sil}$ . Sulphur appears to become more siderophile with increasing pressure and FeO content of the silicate melt, and less siderophile with increasing temperature and with Si, C, O, Fe and Ni contents of the metal. We then modelled the behaviour of sulphur in the course of planetary accretion, using different possible scenarios of mantle dynamics and evolution with time of oxygen fugacity. We investigated three end-member models for metal–silicate segregation of the incoming impactors: (i) the planetary mantle does not mix and is kept chemically stratified, (ii) the magma ocean is continuously mixed chemically, and (iii) both the magma ocean and the solid lower mantle are well mixed.

We show that if S is accreted along the accretion, whatever the oxidation path, its distribution between core and mantle can lead to the observed S concentration of the mantle ( $200 \pm 80$  ppm) and to the estimations of S content of the core (from its depletion in the mantle relative to the other elements with the same volatility). In the case of an Earth built with reduced material, to explain the present-day 200 ( $\pm 80$ ) ppm S found in the mantle, it is necessary that both the magma ocean and the solid lower mantle mix at each major step of the planetary accretion. S could also be accreted in the last 10 to 20% of Earth's growth and reach its observed present terrestrial abundances if the magma ocean is chemically mixed along the accretion. Consequently, our models show that the S terrestrial abundances do not formally require an S accretion in a late veneer but can be explained by a core–mantle equilibration alone.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Early Earth history is marked by one of the most important events: core segregation. This event led to drastic changes of the Earth's internal structure, with formation of quasi-independent chemical reservoirs. It yielded irreversible distribution of all elements between terrestrial reservoirs at the pressure and temperature conditions relevant to the Earth differentiation. Abundances of siderophile (Fe metal-loving) elements in the present-day Earth mantle can thereby be compared to chondrites compositions and experimental results on their partitioning to infer conditions under which iron-rich metals and silicate phases equilibrated.

From experimental metal–silicate partitioning studies of moderately and slightly siderophile elements a growing consensus is emerging indicating that high pressures and high temperatures are required for core–mantle differentiation (e.g. Bouhifd and Jephcoat, 2003, 2011; Chabot et al., 2005; Li and Agee, 1996; Mann et al., 2009; Richter, 2011; Siebert et al., 2011, 2012; Wood et al., 2006). In particular, it has been shown that during the final stages of the Earth's accretion, core–mantle equilibration occurred at pressures between 40 and 60 GPa, which correspond to a base of the magma ocean located at half the depth of core–mantle boundary.

It was suggested that a single-stage formation model remains unlikely considering that Earth's core formation was a continuous process associated to a series of large impact events (Canup, 2008; O'Brien et al., 2006; Wetherill and Cox, 1985). Geochemical arguments based on the isotopic systems  $^{107}\text{Pd}$ – $^{107}\text{Ag}$  and  $^{182}\text{Hf}$ – $^{182}\text{W}$  (Halliday and Wood, 2009) provide support for a continuous core

\* Corresponding author at: Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal–CNRS–IRD, 5 Rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand, France.

E-mail address: a.boujibar@opgc.univ-bpclermont.fr (A. Boujibar).

formation where internal pressures and temperatures rose, affecting the degree to which siderophile elements are partitioned into the core. Moreover previous kinetics modelling showed that the time scale of equilibration between the liquid mantle and a molten metal layer at the base of a magma ocean is greater than the time scale of cooling of the magma ocean (Rubie et al., 2003). Therefore, the equilibrium that is recorded by the growing core is likely to have involved falling metal droplets in a magma ocean.

Furthermore, the natural abundances in the mantle of the slightly siderophile elements V, Mn, and Cr have been explained either by an accretion model with a highly controversial constant, progressively increasing or decreasing oxygen fugacity (Siebert et al., 2013; Wade and Wood, 2005), or by their stabilization in deep mantle phases (Righter, 2011). Different mechanisms could account for the  $f_{O_2}$  change with the accretion time: (i) the ability of the Mg-perovskite phase to enhance the ferric iron content in the lower mantle (Frost et al., 2004); (ii) the change of the  $f_{O_2}$  of the accreted material (Wänke, 1981); (iii) the rise of FeO content of the mantle through silicon solubility in the core (Javoy et al., 2010); (iv) the dissolution of the FeO from the mantle to the core at high pressure and high temperature (Rubie et al., 2004), and (v) the change of thermal expansion of redox equilibria as the pressure increases during Earth's accretion (Righter and Chiorso, 2012). Still, the high mantle abundances of a majority of highly siderophile elements (HSE) cannot result from any of all these models and suggest a subsequent addition to the mantle of an HSE-bearing material as a 'late veneer' (Chou, 1978; Holzheid et al., 2000; Ohtani et al., 1997).

Sulphur is a siderophile, chalcophile and volatile element and is known to be more siderophile with increasing pressure and  $f_{O_2}$  and decreasing temperature (Holzheid and Grove, 2002; Mavrogenes and O'Neill, 1999; Rose-Weston et al., 2009). This element is relatively abundant in all types of meteorites (~2 to 6 wt%) (Wasson and Kallemeyn, 1988) but it is present in very low concentrations in the Earth mantle (ranging from ~100 to 300 ppm) (Dreibus and Palme, 1996; McDonough and Sun, 1995). In fact, there is a strong depletion of sulphur in the Earth mantle in comparison to other elements with the same volatility (Zn for instance). If sulphur should follow the classical terrestrial volatility trend, 98% of the terrestrial S would be located in the core, corresponding to an S-content in the core of about 1.9 wt% (Palme and O'Neill, 2003).

A recent study argues that the S, Se and Te abundances found in the mantle can only be explained by their addition in a late veneer, based on new experimental measurements of metal-silicate S partitioning at high pressures and temperatures (Rose-Weston et al., 2009). However, this previous study neglected the effects of oxygen fugacity and chemical compositions of both the silicate and the metal. The presence of C in the metal, in particular, could play a major role on the Mo and W behaviour at the latest stages of the accretion (Wade et al., 2012 and Wood et al., 2013). An assessment of all parameters controlling the metal-silicate partitioning of sulphur is needed to constrain its behaviour during accretion and core segregation, and to tentatively determine its abundance in the core.

Another problem in previous studies is the use of a too high S-content, compared to the terrestrial abundances. For example, Li and Agee (2001b) and Holzheid and Grove (2002) used starting materials with chemical compositions representative of natural carbonaceous and ordinary chondrites. In the recovered experimental charges, the metals contained from 11 to 32 wt% S, which is far above the expected S-content in the Earth's core (Morard et al., 2013; Alfè et al., 2000). As a consequence, the Fe concentrations in the metal were very low (49 to 76 wt%). This can affect the S partition coefficient as well as the abundances in the metallic phase of other light elements (Si, C, O). Consequently, additional

experimental measurements at lower S-content are required to determine whether it is possible, or not, to reach the present-day S abundances in the mantle.

## 2. Experimental methods

We used starting materials composed of synthetic mixtures of oxides and metal powders with a silicate/metal ratio similar to that of the Earth and enstatite chondrites (Javoy et al., 2010). We varied S contents from 1.6 to 3 wt%, thus at values lower than the 3 to 6 wt% S found in natural EC. We also varied the SiO<sub>2</sub> content in the silicate phase, and the FeS and FeSi contents in the metallic phase (see Supplementary Table S1). To prepare silicate phases, ultra-pure SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders were dried at 1273 K overnight and Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> powders at 623 K during 4 h. These powders were weighted dry, grinded under alcohol for 1 h, before decarbonation overnight at 1073 K. Iron-rich metals consisted of mixtures of pure powders of Fe<sub>83</sub>Si<sub>17</sub>, FeS, Fe, Ni, Co, Fe, Mn and Cr. Silicate and metallic powders were then intimately mixed together before loading in the graphite capsules. A reversal experiment was also performed by loading in the capsule separated layers of the silicate and metallic starting materials, the silicate being loaded at the bottom and the metal at the top, in close contact one with each other.

High-pressure experiments were performed using Kawai type multi-anvil presses at the Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France. Experiments were carried out at pressures ranging from 2 GPa to 23 GPa and heated to temperatures of 2073 K to 2673 K for time durations ranging from 10 s to 30 min (Table 1). We used Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped MgO octahedra as pressure medium with edge lengths of 18 mm, 14 mm and 10 mm, depending on the target pressure. For these octahedral sizes, tungsten carbide cubes presented angle truncations of 11 mm, 8 mm and 4 mm, respectively. Experiments at 16 and 23 GPa were carried out using the 1500-t multi-anvil press calibrated against the ringwoodite decomposition into periclase plus perovskite (Ishii et al., 2011; Katsura et al., 2003) and the perovskite-corundum phase diagram (Kubo and Akaogi, 2000). Experiments at lower pressures were performed using the 1000-t multi-anvil press which calibration is described elsewhere (Hammouda, 2003).

High temperatures were provided using LaCrO<sub>3</sub> furnaces and measured using W<sub>97</sub>Re<sub>3</sub>-W<sub>75</sub>Re<sub>25</sub> thermocouples. When a thermocouple failed, temperature was estimated on the basis of the temperature/electrical-power relationship of other experiments for which the thermocouple was available. After the target temperature was reached and stable for the expected heating duration (Table 1), samples were quenched by switching off the electrical power. The cooling rate is determined from temperature measurements that are recorded automatically every 0.1 s. In most of the experiments, we used a cylindrical zirconia sleeve to ensure a better thermal isolation between the LaCrO<sub>3</sub> furnace and the WC cubes. In this case, the temperature decay indicated a cooling rate ranging from 240 to 750 °/s after electrical power was turned off. In one of the experiments (#1147), in order to obtain a faster quenching rate, we did not use any ZrO<sub>2</sub> sleeve, yielding a cooling rate of 10000 °/s.

## 3. Analytical methods

### 3.1. Chemical analyses

Chemical compositions of both metal and silicate phases were quantified using a CAMECA SX100 electron probe micro-analyzer (EPMA) (see Supplementary Tables S2, S3 and S4). To prevent artifacts associated to potential heterogeneous dendritic microstructures of the devitrified melt, chemical analyses were performed

**Table 1**  
Experimental conditions and results.

Sample	Starting material <sup>a</sup>	P (GPa)	T (°C)	t (min)	Present phases	fO <sub>2</sub> (–IW)	D <sub>S</sub> <sup>met/sil</sup>
#1138	E-HS	2	1800	11	2 imm. alloys + sil. melt	–1.67	1.62 61.1
#1139	E-MSi	2	1800	5	2 imm. alloys + sil. melt	–1.91	0.93 55.2
#1145	E-MSi	2	1800	7	2 imm. alloys + sil. melt	–1.82	3.09 90.8
#1132	E-HS	5	1800	5	2 imm. alloys + sil. melt	–1.93	7.24 87.9
#1118	E-MSi	5	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.92	2.88
#1112	E-LSi	5	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.34	6.76
#1124	E-HSi	5	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.52	8.32
#1147	E-MSi	5	1900	4	2 imm. alloys + sil. melt	–2.43	7.53 88.8
#1152	E-HSiHS	5	1800	5	2 imm. alloys + sil. melt	–2.47	3.81 61.8
#1148	E-MSi	5	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.39	6.92
#1126	E-MSi	5	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.95	2.57
#1130	E-MSi	5	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.03	9.12
#1120	E-MSi	6	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.64	6.03
#1144	E-HS	6	1800	5	2 imm. alloys + sil. melt	–1.95	10.0 105.8
#1115	E-MSi	7	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.76	15.8
#1119	E-MSi	8	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.5	6.03
#1129	E-LSi	10	1900	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.0	3.97
#1121	E-MSi	10	1800	5	single liq. alloy + sil. melt	–1.77	20.4
#1123	E-MSi	12	1900	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.05	107
#1003	E-LSi	12	1850	10	single liq. alloy + sil. melt + ens	–3.48	29.89
#1005	E-LSi	12	1850	10	single liq. alloy + sil. melt	–2.6	17.8
#989	E-LSi	12	1950	0.2	single liq. alloy + sil. melt	–2.65	14.5
#29	E-MSi	16	2200	5	single liq. alloy + sil. melt	–1.79	80.8
#26	E-MSi	23	2400	5	single liq. alloy + sil. melt	–2.72	93.7

imm. alloy: immiscible liquid alloy, single liq. alloy: single liquid alloy, sil. melt: silicate melt, ens: enstatite.

When two  $D_S^{met/sil}$  are given, the first one is related to S partitioning between S-poor alloy and silicate and the second one refers to S distribution between S-rich alloy and silicate.

<sup>a</sup> The chemical compositions of the starting materials are given in the Supplementary material.

using a defocused beam size of 10 to 30  $\mu\text{m}$ . Silicate and metal phases' analyses were operated with an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 15 nA. Standards used were pure metals, oxides, silicates and sulfides. Oxygen content in silicate melts was calculated by stoichiometry. The low sulphur concentrations of the silicates in samples #26, #1123, #1005, #989 (~350 ppm to 1000 ppm) were analyzed using LPET crystal with 5 successive analyses of 5 s. For these measurements the accelerating voltage was kept at 15 kV and the beam current was increased to 80 nA.

As commonly observed when using graphite capsules during metal–silicate partitioning experiments, up to 9 wt% carbon is dissolved in metal liquids. Carbon content in metals was analyzed using an accelerated voltage of 15 kV, a beam current of 40 nA and a beam size of 10 to 20  $\mu\text{m}$ . We did not evaporate carbon coating on the sample surface as for the analysis of the other elements. Instead, to minimize charging of the sample surface, we placed carbon paint in contact with metals. We used a stoichiometric cementite  $\text{Fe}_3\text{C}$  as the principal standard, synthesized in a piston cylinder at 1.5 GPa and 1473 K for 46 h following [Tsuzuki et al. \(1984\)](#). The other standards used were NIST standards (665, 661, 663 and 664). As previously reported ([Hirayama et al., 1993](#); [Wood, 1993](#)) even when analyzing the C-poor alloy we detected a residual C-K $\alpha$  peak that is usually attributed to a contamination in the microprobe chamber. This contribution was subtracted to our spectral acquisitions. We used the WDS scans on the cementite to determine each side of the C-K $\alpha$  peak. The resulting measured C contents are consistent with the C concentrations provided by the manufacturers for the NIST standards (see Supplementary Fig. S1).

In addition small phases (see below) were analyzed using a FEG-SEM (SUPRA55VP-FEG at CASIMIR in Clermont-Ferrand) equipped with a 30  $\mu\text{m}$  diaphragm. For the chemical analyses, we used an accelerating voltage of 10 kV and a sample to detector distance of 9 mm. We used a counting time of 30 s, which corresponds to ~3700 electrons counted per second with a 27% dead time. On the basis of obtained EDS spectra (see below), the spa-

tial resolution of the chemical analyses is estimated to be close to 1  $\mu\text{m}$ .

### 3.2. X-ray absorption spectroscopy

The valence of iron and the speciation of sulphur in silicate melts were investigated using X-ray absorption spectroscopy. Measurements at sulphur and iron K-edge were performed at LUCIA beamline currently installed at the French synchrotron facility SOLEIL operating with a current and energy of 400 mA and 2.75 GeV, respectively. The X-ray absorption near edge structure (XANES) of S and Fe K-edges were collected using Si(111) and Si(311) double crystal monochromators, respectively. The energy calibration for sulphur was performed at 2482 eV for  $\text{SO}_4^{2-}$  in  $\text{Na}_4(\text{SO}_4)_2$  and for iron at 7112 eV in an iron foil. All XANES spectra were measured in total fluorescence using a four-element silicon drift diode (SDD) detector with a total active area of 40  $\text{mm}^2$ . The beam spot size was set to  $3 \times 3 \mu\text{m}^2$  for the S K-edge and  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  for the Fe K-edge by using two dynamically bendable mirrors in Kirkpatrick–Baez configuration.

For the S K-edge, an energy range from 2240 eV up to 2600 eV with steps of 2 eV between 2430 and 2460 eV, 0.2 eV between 2460 and 2500 eV and 1 eV between 2500 and 2600 eV was used. For each point, XANES spectra were collected with a counting time of 10 min. In order to maximize the signal to noise ratio, four to six consecutive XANES spectra were collected for each point of interest. For the Fe K-edge, we used an energy ranging from 7050 eV up to 7300 eV with steps of 2 eV between 7050 and 7106 eV, 0.1 eV from 7106 to 7120 eV, 0.2 eV between 7120 and 7150 eV, 0.5 eV from 7150 to 7220 eV and 1 eV between 7220 and 7300 eV. XANES spectra were acquired with a counting time of 9 min. Standards used were olivine and andradite to constrain pre-edge peak characteristics of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  end members in octahedral coordination, and sanidine for  $\text{Fe}^{3+}$  in tetrahedral coordination. The location of each analysis spot on the samples was controlled by prior chemical mapping using X-ray fluorescence (XRF).

We used the Athena software package to treat S *K*-edge and Fe *K*-edge spectra. At each sample position, we checked the spectral reproducibility, averaged and normalized to an edge step of one. To determine the valence of iron in silicate melts, we used the method based on the change with oxidation state of the centroid position of the pre-edge features (Wilke et al., 2001). The structure of the XANES also allowed determining the nature of each component, by comparison with spectra reported in the literature (Marcus et al., 2008).

### 3.3. Oxygen fugacity calculation

Oxygen fugacity can be calculated by considering the equilibrium between iron metal and iron oxide:



We estimated the  $f_{\text{O}_2}$  relative to the Fe/FeO buffer ( $\Delta\text{IW}$ ) (Table 1) following the expression:

$$\begin{aligned} \Delta\text{IW} &= 2 \log f_{\text{O}_2}^{\text{experiment}} - \log f_{\text{O}_2}^{\text{IW}} \\ \Delta\text{IW} &= 2 \log (X_{\text{FeO}}^{\text{sil}} \gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}} / X_{\text{Fe}}^{\text{met}} \gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}) \end{aligned} \quad (2)$$

where  $X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  are the mole fractions of FeO in the silicate melt and Fe in the liquid metal, and  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  are the activity coefficients of FeO in silicate liquid and Fe in liquid metal, respectively. The activity coefficient of Fe was calculated using the online metal activity calculator (<http://www.earth.ox.ac.uk/~expet/metalact/>) provided by the University of Oxford (Wood et al., 2013). We used an activity coefficient of FeO in silicate liquids of 1.7 as determined based on data with FeO-bearing melts (O'Neill and Eggins, 2002).

## 4. Experimental results

### 4.1. Quench microstructures

Typical run products consist of quenched silicate melts and liquid metal blobs separated and generally percolated at the capsules extremities. Except for the sample #1003 where enstatite crystals coexist with a silicate melt, all the other samples were synthesized at temperatures higher than the liquidus. Both molten silicate and metal phases display quenched microstructures characterized by vitreous textures in the silicates at low pressures (2 GPa) or dendritic textures typical of higher pressure experiments (Fig. 1). For samples with high starting sulphur contents (about 15 wt% S in metals) and samples equilibrating at low pressures (~2 GPa), the metallic liquids fall on immiscibility gaps in the Fe–S–Si system (Morard and Katsura, 2010) and in the Fe–C–S (Corgne et al., 2008; Dasgupta et al., 2009) systems. Thus, these samples show separated S-rich and S-poor metallic phases. In the quenched silicate melts, we observed ubiquitous micrometric spherical grains of iron-rich phases which nature is not trivial.

#### 4.1.1. Textural evidences of a quench origin of the Fe-rich inclusions

As largely discussed in previous studies on metallic micro-nuggets in silicate melts, the presence of inclusions can result either (i) from the exsolution of material originally dissolved in the melt upon quenching, (ii) from an inefficient segregation of the metal from the silicate melt due to an insufficient heating duration, or (iii) from a convective tearing of metallic material from the metallic blobs and its dispersion in the silicate melt (Borisov and Palme, 1997; Cottrell and Walker, 2006; Ertel et al., 2006; Holzheid et al., 2000; Lindstrom and Jones, 1996). These previous studies reported locally high density of HSE or PGE into the liquid melt, whereas our samples do not contain any of these elements.

It is instead a locally high Fe content that we observe. We note that similar inclusions in S-rich HSE-free systems can also be observed in experimental charges of Li and Agee (2001a), Malavergne et al. (2007) and Wade et al. (2012). Their occurrence is insensitive to the quench texture (vitreous or dendritic) and to the heating duration. These inclusions are also observed when metal and silicate are loaded as a sandwich in the capsule, instead of being intimately mixed as a powder (Fig. 1b). We noted also that the inclusions are preferentially located at the centre of the samples and they are generally less frequent close to capsule rims and percolated metal blobs edges. As the external parts of the silicate phase correspond to regions where the cooling rate is the highest, kinetic processes occurring during the quench could play a major role in the mechanism by which the inclusions form.

In the hypothesis that the Fe-rich inclusions originate from exsolution during the quench, we expect that their size and abundance should be sensitive to the cooling rate. Therefore, we conducted one additional experiment without the ZrO<sub>2</sub> thermal insulation sleeve to maximize the quenching rate (experiment #1147). We observe a significant decrease of the inclusions size from ~5 μm, to ~1 μm, and ~500 nm, when increasing the quench rate from ~250 K/s, to ~600 K/s, and ~10 000 K/s, respectively (Fig. 1c, 1d, and 1e, respectively). The slower the quench rate is, the larger the Fe-rich inclusion can grow by atomic diffusion. These textural observations demonstrate that the Fe-rich inclusions are dissolved in the silicate melt at high temperature prior to their exsolution from the silicate phase during the quench.

#### 4.1.2. Chemical composition of the Fe-rich inclusions

The chemical analyses of Fe-rich inclusions were performed using a high spatial resolution FEG-SEM apparatus. The resulting EDS spectra (Fig. 2a) show very small O, Si and Mg peaks. Assuming that the carbon peak is exclusively due to the C-coating, the analyses suggest the presence of stoichiometric FeS. Quasi-absence of an Mg signal and very small O peak attest to the lack of contamination from the silicate matrix in our chemical analysis. A major finding is that the inclusions have chemical compositions radically different from the larger metal pools percolated in other sample regions (Fig. 2a). In particular, there is a systematic absence of Ni and Si in the inclusions in contrast with ~5 wt% Ni and 1 to 2 wt% Si found in the metallic pools that equilibrated at high temperatures with the silicate melts. This observation confirms the conclusion made above that the inclusions are not generated from an inefficient segregation of the metallic liquid from the silicate melt. Otherwise, the inclusions should have the same composition as the pools.

#### 4.1.3. Oxidation state of sulphur and iron

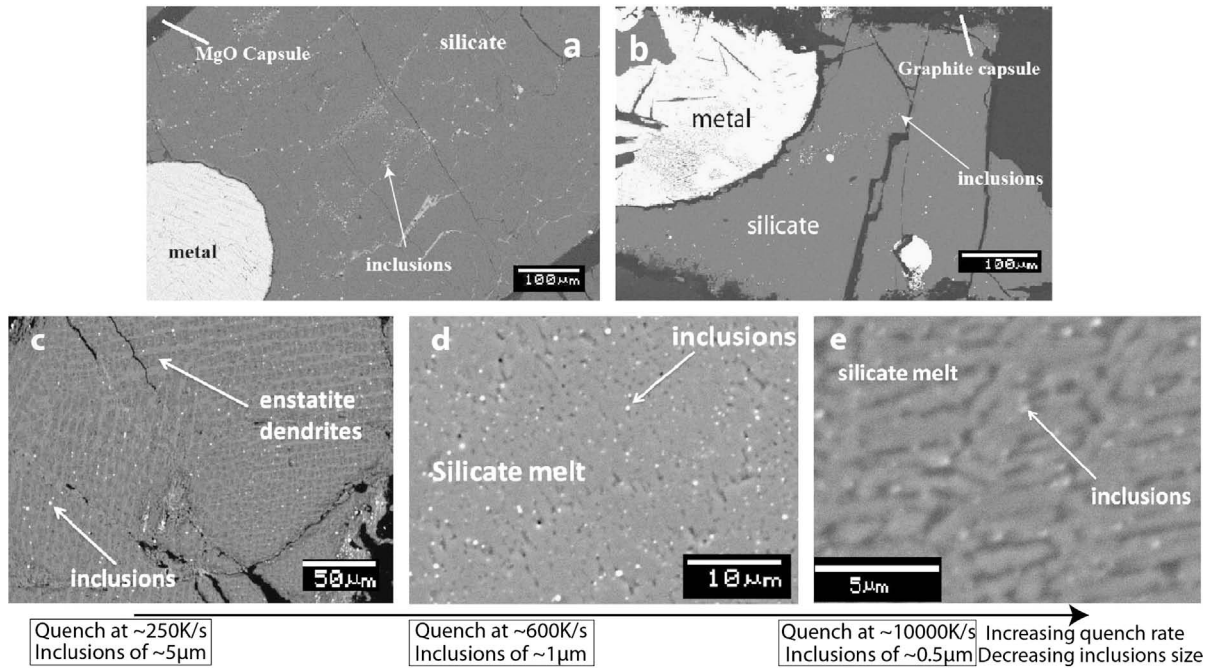
##### Sulphur *K* edge XANES

A typical S *K*-edge XANES spectrum of the inclusions embedded in the quenched silicate is shown in Fig. 2b together with that of a troilite reference. These spectra display very similar shapes, characterized by the white line (labelled A) situated at ~2471 eV, which corresponds to the S *K* (1s → 3p) transition, and the second peak (B) located at ~2477 eV, which is attributed to transitions to S 3p states hybridized with Fe 4s (Fleet, 2005; Womes et al., 1997). The great similarity between these XANES spectra demonstrates the FeS troilite nature of the inclusions and infers the presence of Fe<sup>2+</sup> cations and S<sup>2-</sup> anion in the silicate melt at high temperatures.

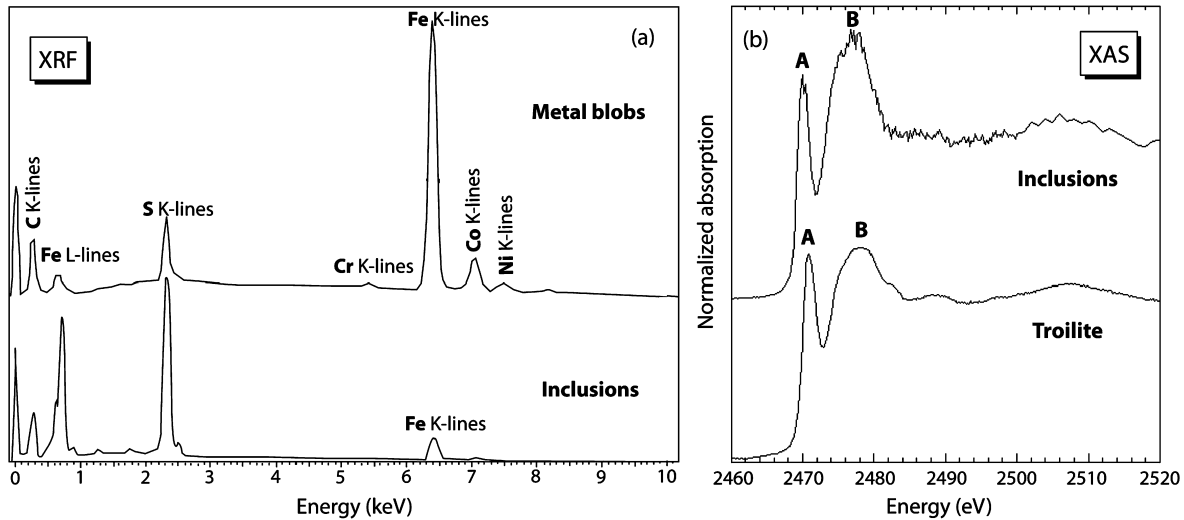
##### Iron *K* edge XANES

The shapes of the Fe *K*-edge XANES spectra were analyzed following the method of Marcus et al. (2008) and the method of Wilke et al. (2001) in order to determine the nature of the inclusions (see above for the method description). A detailed description of the spectra is shown in the Supplementary material. These





**Fig. 1.** Backscattered electron images of quench textures. The use of both MgO capsules (a) and graphite capsules (b, c, d, e) leads to the occurrence of Fe-rich inclusions in the quenched silicate. Inclusions are both present when silicate and metal are loaded separately in the graphite capsule (b) (sample #1126) and when these phases are initially intimately mixed. The inclusion size is found to decrease from  $\sim 5 \mu\text{m}$ , to  $\sim 1 \mu\text{m}$ , to  $\sim 500 \text{ nm}$  with quench rates from (c) 250 K/s (sample #1121), (d) 600 K/s (sample #1112) and (e)  $\sim 10000 \text{ K/s}$  (sample #1147), respectively. These textural features support formation of the inclusions by exsolution from the silicate melt during the quench.



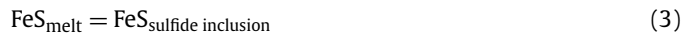
**Fig. 2.** (a) Comparison between XRF spectra of a metal pool and inclusions in sample #1121 obtained with a FEG-SEM. The inclusions do not have the same chemical compositions than that of the percolated metallic pool, which contain Ni and Co. (b) Comparison between sulphur *K*-edge XAS spectra of an inclusion of sample #1138 and of a troilite reference. The very similar shapes suggest that Fe-rich inclusions consist of troilite.

methods show that the Fe is present in the inclusions as a divalent ( $\text{Fe}^{2+}$ ) in a sulfide phase. These results support our previous finding of a FeS troilite composition of the inclusions (see Fig. 2).

#### 4.1.4. Exsolution reactions in the silicate melt

Raman and XANES studies show that sulphur is present as  $\text{S}^{2-}$  anions in silicate melts at oxygen fugacities lower than 1 log unit below the quartz–fayalite–magnetite oxygen buffer (QFM-1) and that it is preferentially bonded with Fe (Jugo et al., 2010; Klimm et al., 2012). Our experiments are conducted at oxygen fugacities even more reducing, comprised between IW–1.7 and

IW–3.5, so that S was very likely present as  $\text{S}^{2-}$  in our experimental charges. Exsolution of FeS troilite inclusions upon quenching can be explained by the reaction:



This exsolution process points out a higher S-solubility in the melt at high temperature. Because it requires atomic diffusion, this process explains the anti-correlation between the size of troilite inclusions and cooling rates (Fig. 1). Therefore, the FeS-inclusions should be considered as dissolved in the silicate melts at the pressure and temperature of equilibration, and should be included in

the chemical analysis for accurate determination of the silicate melt composition at high pressure and temperature. For this, we used a defocused electron beam for the EPMA chemical analyses (see the Supplementary material).

#### 4.2. Metal–silicate partitioning $D_S^{met/sil}$

##### 4.2.1. Theoretical aspects

It has been previously shown that at oxygen fugacities lower than QFM-1, part of sulphur replaces oxygen as  $S^{2-}$  in silicate melts (Fincham and Richardson, 1954; Jugo et al., 2010). This can be described by the following reaction:



This exchange reaction has been previously described by an equilibrium constant (O'Neill and Mavrogenes, 2002), which becomes the sulfide capacity  $C_S$  after some classical approximations:

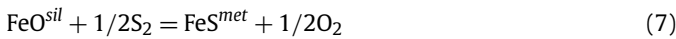
$$C_S = X_S^{sil} * \left( \frac{fO_2}{fS_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

where  $X_S^{sil}$ ,  $fO_2$  and  $fS_2$  are respectively the S concentration in the silicate melt, oxygen fugacity and sulphur fugacity. The interest in using the sulfide capacity is that its value has been modelled with respect to chemical composition of silicate melts (Haughton et al., 1974; O'Neill and Mavrogenes, 2002). The model was built by refining a set of coefficients based on a number of experimental data for which the variables  $fO_2$ ,  $fS_2$  and  $X_S^{sil}$ , and therefore the sulfide capacities  $C_S$ , were measured:

$$\begin{aligned} \log C_S = & -5.704 + 3.15 * X_{FeO} + 2.65 * X_{CaO} \\ & + 0.12 * X_{MgO} + 0.77 * X_{TiO_2} \\ & + 0.75 * (X_{Na_2O} + X_{K_2O}) \end{aligned} \quad (6)$$

where  $X_{MO}$  stands for the mole fraction of the oxide MO in the silicate melt (Haughton et al., 1974).

For an equilibrium between a FeS-rich metal and a silicate melt, Eq. (4) becomes



for which:

$$\begin{aligned} -\Delta G^\circ(7)/(2.303RT) = & \log a_{FeS}^{met} - \log a_{FeO}^{sil} \\ & + \frac{1}{2} \log fO_2 - \frac{1}{2} \log fS_2 \end{aligned} \quad (8)$$

with  $\Delta G^\circ(7)$  the free enthalpy of reaction (7),  $a_{FeS}^{met}$  and  $a_{FeO}^{sil}$  are respectively the activity coefficients of FeS in the metal and FeO in the silicate.

By combining (5) and (8) we obtain:

$$\begin{aligned} -\Delta G^\circ(7)/(2.303RT) \\ = \log a_{FeS}^{met} - \log a_{FeO}^{sil} + \log C_S - \log X_S^{sil} \end{aligned} \quad (9)$$

The activity of FeS in metal can be expressed as  $a_{FeS}^{met} = \gamma_{FeS}^{met} * X_{FeS}^{met}$  with  $\gamma_{FeS}^{met}$  the activity coefficient and  $X_{FeS}^{met}$  the mole fraction of FeS in the metal, respectively. If  $\gamma_{FeS}^{met}$  is constant with pressure and temperature, then  $a_{FeS}^{met} = a * X_S^{met}$  in which  $X_S^{met}$  stands for S concentration in the metal and  $a$  is the term relative to the activity coefficient of FeS and to the mass to mole conversion. The sulphur partitioning between metal and silicate  $D_S^{met/sil}$  can therefore be calculated as:

$$\begin{aligned} \log D_S^{met/sil} &= \log \left( \frac{X_S^{met}}{X_S^{sil}} \right) \\ &= \log a_{FeO}^{sil} - \log C_S - \Delta G^\circ(7)/2.303RT - \log a \end{aligned} \quad (10)$$

Chemical composition of the metal is known to affect the activity coefficient of S in Fe-rich metals. In the extreme case, silicon and sulphur are mutually incompatible at 2.5 GPa and 1750 °C (Kilburn and Wood, 1997). We therefore included the parameter  $\log(1 - X_{Si}^{met})$  in our thermodynamic modelling where  $X_{Si}^{met}$  is the mass fraction of Si in metals. Furthermore, we found that not only the Si-content in the metal affects  $D_S^{met/sil}$  significantly, but also the Fe, Ni, C and O contents, which require the addition of the terms ( $\log(1 - X_{Fe}^{met})$ ,  $\log(1 - X_{Ni}^{met})$ ,  $\log(1 - X_C^{met})$  and  $\log(1 - X_O^{met})$ ) in order to model the S-behaviour properly. Moreover we assume a constant FeO activity coefficient in the silicate at all pressures, temperatures, and silicate compositions. Therefore, we replaced  $a_{FeO}^{sil}$  by FeO concentration in the silicate melt and added a constant that can also account for any other invariant contribution. We obtain:

$$\begin{aligned} \log D_S^{met/sil} &= \log X_{FeO}^{sil} - \log C_S + b/T + cP/T \\ &+ d \log(1 - X_{Si}^{met}) + e(\log(1 - X_{Si}^{met}))^2 \\ &+ f(\log(1 - X_{Si}^{met}))^3 + g \log(1 - X_C^{met}) \\ &+ h \log(1 - X_{Fe}^{met}) + i \log(1 - X_{Ni}^{met}) \\ &+ j \log(1 - X_O^{met}) + k \end{aligned} \quad (11)$$

##### 4.2.2. Experimental results

Chemical analyses of the metals and silicates phases in our experimental charges are shown in the Supplementary material. For all phases, the standard deviations of the chemical analyses are relatively low, attesting to good homogeneity of our run-products. Compositions of silicates and metals vary as a function of  $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$ , and composition of the starting material. The sulphur partition coefficient  $D_S^{met/sil}$  has been calculated based on the measurements of the S-content in the silicate and in the metallic pools (Table 1). At pressures below 5 GPa where immiscibility exists between S-rich and S-poor metallic melts, two  $D_S^{met/sil}$  are measured based on the chemical analysis of the two metals.  $D_S^{met/sil}$  ranges from  $\sim 1$  to  $\sim 100$  for samples having experienced oxygen fugacities ranging from IW–1.7 to IW–3.5.

##### 4.2.3. Modelling the experimental trends

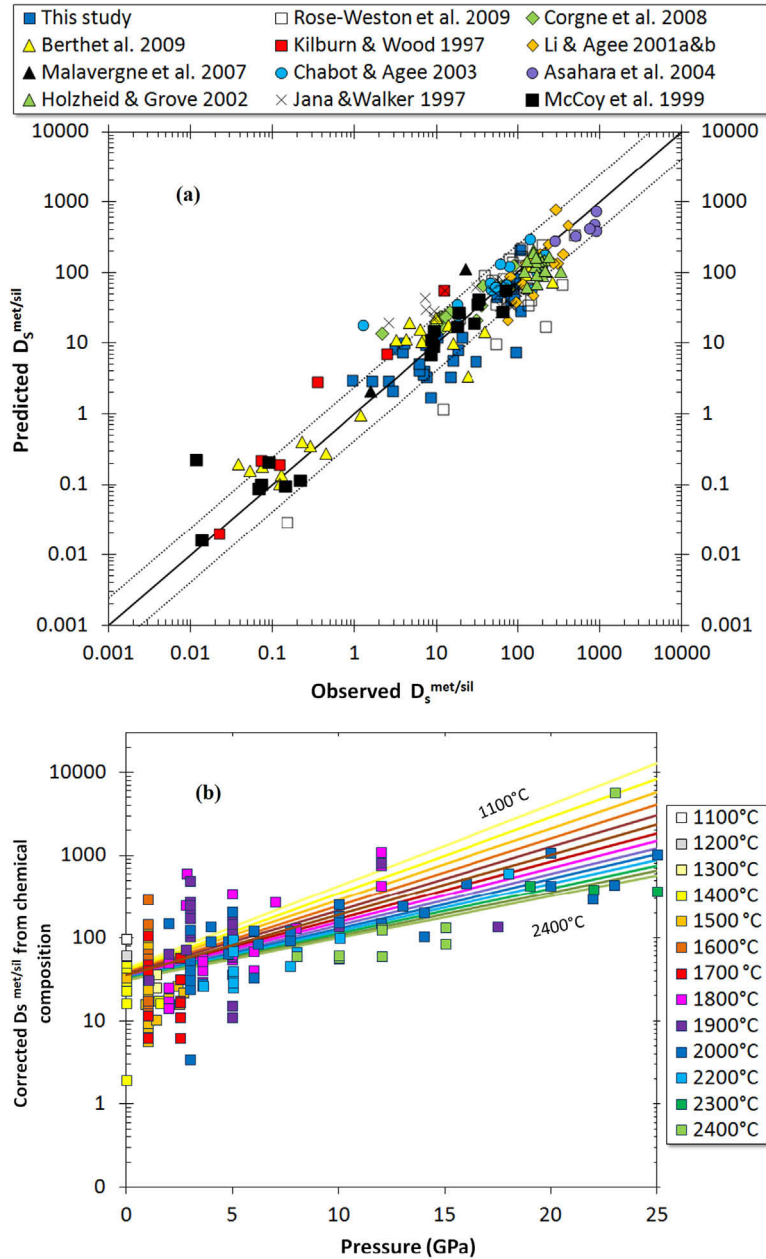
We then combined our data with previous works (Asahara et al., 2004; Berthet et al., 2009; Chabot and Agee, 2003; Corgne et al., 2008; Holzheid and Grove, 2002; Jana and Walker, 1997; Kilburn and Wood, 1997; Li and Agee, 2001a, 2001b; Malavergne et al., 2007; Rose-Weston et al., 2009; McCoy et al., 1999). The complete data set includes pressures from 1 to 25 GPa, temperatures from 1623 to 2733 K and relative oxygen fugacities between IW–6.6 and IW+0.4. The results of our regressions based on Eq. (11) are shown in Table 2 and Fig. 3a.

In our model, the positive value of the parameter  $D$  confirms the mutual incompatibility of Si and S in metals (Kilburn and Wood, 1997). The positive value of  $C$  and negative value of  $B$  are also consistent with the increasing siderophile behaviour of S with increasing pressure and decreasing temperature, respectively (Holzheid and Grove, 2002; Li and Agee, 2001b; Mavrogenes and O'Neill, 1999; Rose-Weston et al., 2009) (Fig. 3b). The parameter  $C$  (associated to the activation volume) is in good agreement with that refined by Rose-Weston et al. (2009) whereas the parameter  $B$  (associated to the activation enthalpy) is found two orders of magnitude lower than theirs. This difference can be attributed to

**Table 2**  
Results of the multi-variable linear regression based on Eq. (11) using our experimental data together with that of Asahara et al. (2004), Berthet et al. (2009), Chabot and Agee (2003), Corgne et al. (2008), Holzheid and Grove (2002), Jana and Walker (1997), Kilburn and Wood (1997), Li and Agee (2001a, 2001b), Malavergne et al. (2007), McCoy et al. (1999) and Rose-Weston et al. (2009).

No.	$B(1/T)$	$C(P/T)$	$D(\log(1 - X_{Si}))$	$E(\log(1 - X_{Si}))^2$	$F(\log(1 - X_{Si}))^3$	$G(\log(1 - X_C))$
195	$405 \pm 150$	$136 \pm 25$	$32 \pm 5.5$	$181 \pm 45$	$305 \pm 380$	$30.2 \pm 6$
	$H(\log(1 - X_{Fe}))$	$I(\log(1 - X_{Ni}))$	$J(\log(1 - X_O))$	$K$	$1\sigma$	$R^2$
	$1.13 \pm 0.14$	$10.7 \pm 2.5$	$31.4 \pm 18$	$-3.72 \pm 0.07$	0.38	0.934

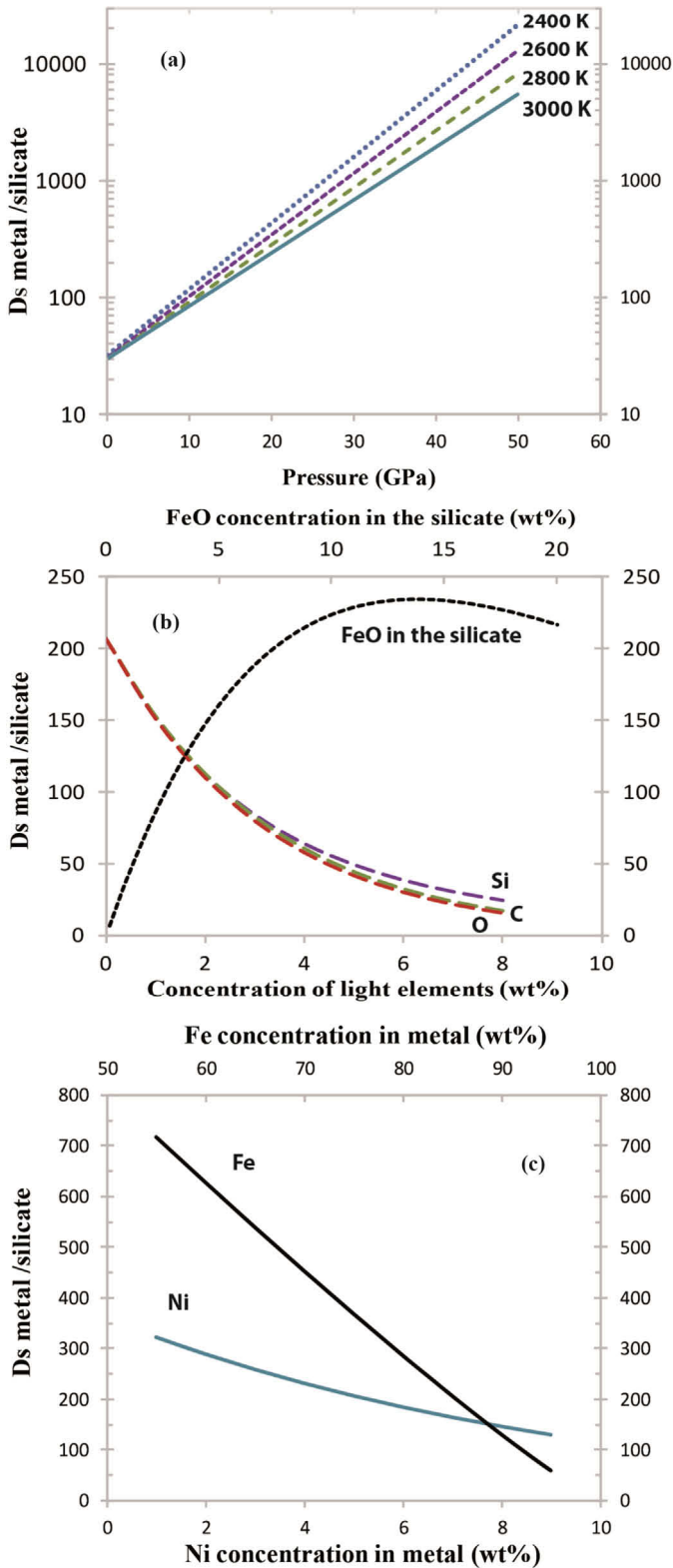
No.: number of samples;  $R^2$ : correlation coefficient.



**Fig. 3.** (a) Comparison between  $D_s^{met/sil}$  determined experimentally and predicted by multi-variable linear regression (Eq. (11)). Thick and dotted lines represent the 1:1 correspondence and the  $\sigma$  error of our regression ( $\sigma = 0.38$ ), respectively. The low  $D_s^{met/sil}$  of McCoy et al. (1999) (comprised between 0.01 and 0.4) takes also into account of the interactions with  $P$  (see Eq. (12)). (b) Metal–silicate partitioning of sulphur corrected from the initial values using Eqs. (11) and (12) in order to extract all the parameters linked to chemical compositions and plotted as a function of pressure and temperature. The plotted lines are isotherms calculated using Eq. (11). Sulphur becomes more siderophile with increasing pressure and more lithophile with increasing temperature.

the fact that they ignored the effect of oxygen fugacity (expressed as FeO concentration in our regression) and the effect of chemical composition of the metals (enriched in Si at reducing conditions).

Figs. 4a, 4b and 4c show the variation of  $D_s^{met/sil}$  recalculated as a function of pressure, temperature, FeO content of the silicate, Fe, Ni, Si, C and O contents in the metal. Pressure appears to be the



**Fig. 4.** Change of  $D_S^{met/sil}$  with (a) pressure and temperature, (b) FeO concentration in the silicate and concentrations of light elements in the metal and (c) Fe and Ni concentrations in the metal, based on our thermodynamic model (Eq. (11)). Calculations were performed with  $P = 15$  GPa,  $T = 2500$  K,  $X_{FeO}^{sil} = 8$  wt%,  $\log C_S = -5.324$ ,  $X_{Si}^{met} = X_C^{met} = X_O^{met} = 0$  wt%,  $X_{Fe}^{met} = 85$  wt% and  $X_{Ni}^{met} = 5$  wt% except when one of these parameters becomes a variable.

dominant effect, with a  $D_S^{met/sil}$  increase of 2 to 3 orders of magnitude from 2 to 50 GPa, the pressure range of core–mantle segregation during Earth accretion. On the other hand, S becomes more

lithophile with increasing temperature;  $D_S^{met/sil}$  decreases by half an order of magnitude when temperature is increased from 2400 K to 3000 K at 50 GPa. Experiments at higher pressures ( $>25$  GPa) should be performed to confirm the extrapolated trends to 60 GPa. The model also exhibits a major role of the silicate FeO content;  $D_S^{met/sil}$  increases by two orders of magnitude when FeO content evolves from 0 to 13 wt%. In our model, the variation of  $D_S^{met/sil}$  with Fe concentration in metals explains satisfactorily the difference between the experiments with high S-content (Li and Agee, 2001b and Holzheid and Grove, 2002) as well as that with moderate S-content (Fig. 4c). In addition, the presence of other light elements in the metallic phase (Si, C, O) can affect significantly  $D_S^{met/sil}$ . At low oxygen fugacity, the combined effects of decreasing the FeO-content in the silicate and increasing the Si-content in the metal induce an increasing lithophile character of S. All these trends indicate that  $D_S^{met/sil}$  varies with  $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$  and chemical compositions. Therefore, sulphur partitioning between mantle and core is expected to have evolved significantly during the process of Earth accretion.

#### 4.2.4. Regression for P-bearing compositions

The liquid metal alloys of the molten Indarch Enstatite Chondrite (EH4) at 1 bar (McCoy et al., 1999) have the particularity to contain non-negligible concentrations of P (0.13 to 11.5 wt%). For this reason, the resulted  $D_S^{met/sil}$  are found different from that predicted by our regression of Eq. (11). The differences between measured and calculated  $D_S^{met/sil}$  are found well correlated with phosphorous content in the metals. Hence, in P-bearing systems, the S partitioning between metal and silicate becomes:

$$\log D_S^{met/sil} = \log D_S^{met/sil}(\text{Eq. (11)}) + 808(\log(1 - X_P^{met}))^2 + 65 \log(1 - X_P^{met}) \quad (12)$$

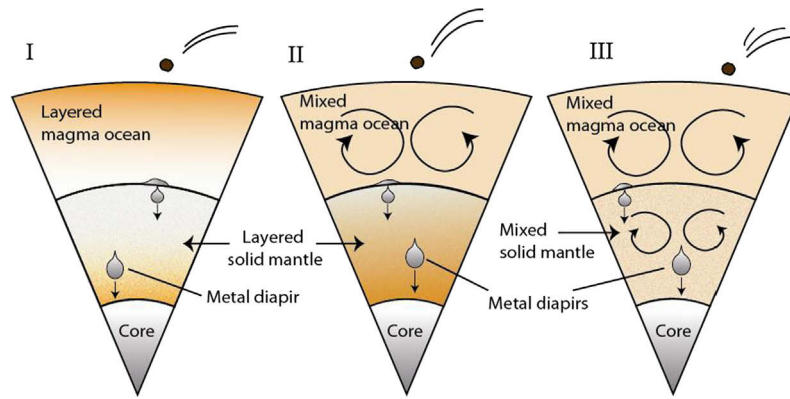
## 5. Discussion

### 5.1. Continuous Earth accretion models

To model the S behaviour during planetary accretion, we consider a growing planet with core and mantle masses equal to 0.32 and 0.68 of the total mass, respectively (present-day terrestrial values). Calculations are operated by integrating the core S-content at every step of 1 weight percent of additional fraction of Earth accreted, in a similar manner than in Wade and Wood (2005). In our models, the metallic part of the impactor is equilibrated at all magma-ocean depths (up to half the CMB depth), before it falls through the solid lower part of the mantle without any further equilibration to reach the core and remain definitely isolated from the mantle. On the other hand, the silicate fraction of the impactor is added to the planetary surface. At each increment of the planetary accretion, S concentrations in the falling metallic droplets, as well as in the fraction of the magma ocean that equilibrates with them, are calculated using a mass balance based on the  $D_S^{met/sil}$  values and on the bulk S content of the equilibrating material.

A major unknown is the efficiency of chemical mixing in the solid and liquid parts of the mantle. Indeed as the metallic fraction of the falling meteorite falls and equilibrates with a mantle of which the S content evolves with time, it is important to take into account the effect of chemical mixing on the evolution of S composition of the mantle. We therefore consider three end member models of accretion:

- In model (I), the mantle undergoes no mixing at all (Fig. 5\_I). It produces a chemically stratified magma ocean due to changes of  $D_S^{met/sil}$  value with planetary size. The solid part of the mantle also presents a chemical stratification which is inverted to



**Fig. 5.** Models of core–mantle segregation where the metal droplets of accreted material equilibrate with the silicate mantle at all pressures of the magma ocean. In model (I), the magma ocean does not mix during core–mantle segregation and acquires a vertical sulphur gradient. The lower part of the mantle gets the same but inversed chemical gradient than the upper one. In model (II), the magma ocean is mixed while the lower solid part of the mantle cools progressively and becomes chemically heterogeneous. In model (III), the magma ocean and the solid lower mantle are continuously mixed between two meteoritic impacts.

that of the magma ocean. This stratification is produced by progressive crystallization of the magma ocean at a depth of 1/2 of that of the CMB, and to the fact that the metallic diapirs do not equilibrate with the solid mantle.

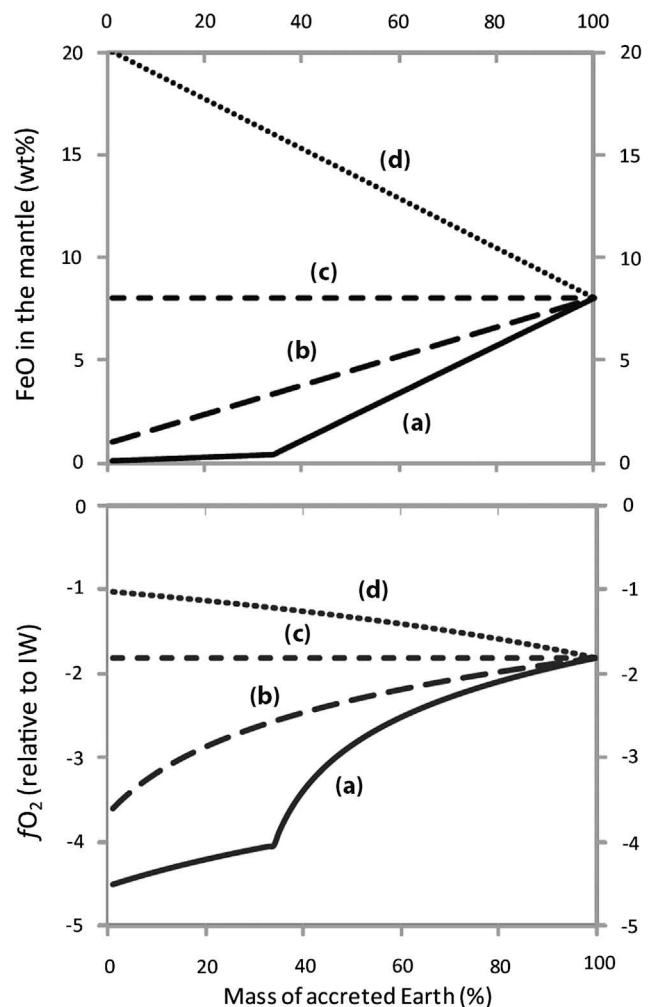
- In model (II), the magma ocean is well mixed between two meteoritic impacts thanks to vigorous convection (Fig. 5\_II). After descent of iron droplets, the silicate fraction of the impactor is mixed with all other mantle fractions having encountered equilibrium with metal at varying depth, before performing the next increment of planetary accretion. In this model, the solid mantle also acquires a chemical stratification.
- In model (III), the entire mantle is fully mixed between two increments of accretion. Both magma ocean and solid mantle become chemically homogeneous (Fig. 5\_III).

Furthermore, we choose the following assumptions:

- At each depth in the magma ocean, we use temperatures equivalent to the liquidus of the mantle. Below 25 GPa, we take those determined previously for a pyrolite (Litasov and Ohtani, 2002) and above 25 GPa those of a chondritic mantle (Andrault et al., 2011).
- We calculated the Si and O concentrations in the falling metal droplets based on the previous work showing increasing solubilities in metals with increasing pressure and temperature (e.g. Bouhifd and Jephcoat, 2011; Gessmann et al., 2001; Ricolleau et al., 2011; Siebert et al., 2012 and references therein).
- We consider ~5 wt% of Ni in the Earth's core, as it is compatible with the chemical compositions of the chondrites and the bulk silicate Earth.
- The Fe concentration of the core is calculated by subtracting 100% to the constant 5 wt% Ni, the increasing Si and O contents with accretion and the S and C concentrations of the core.

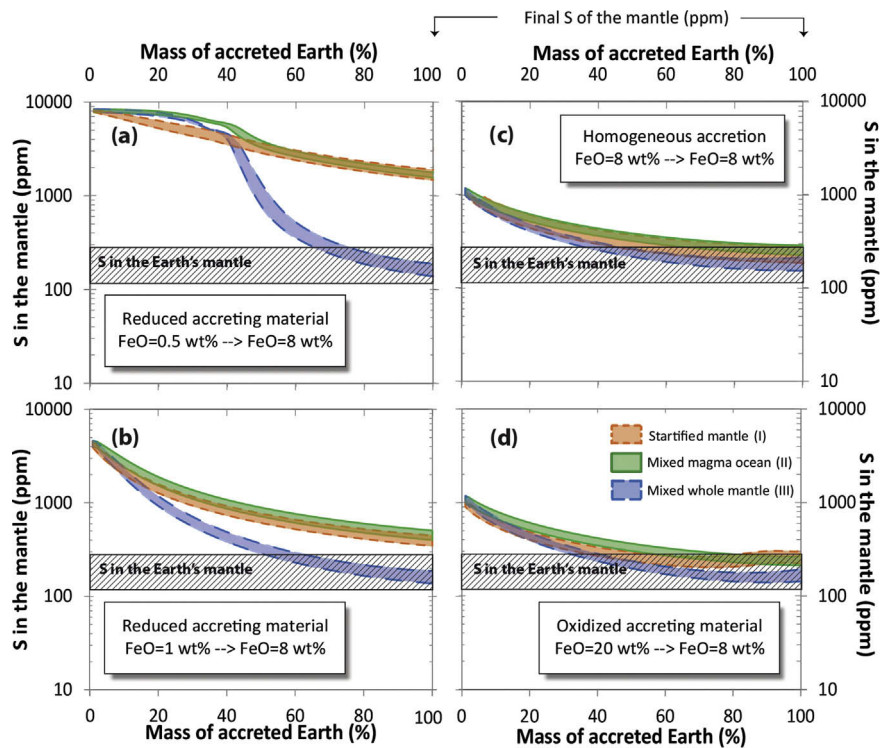
## 5.2. Model of $f_{O_2}$ changes with accretion time

Another controversial matter is the oxidation conditions during planetary accretion. Several different variations of the  $f_{O_2}$  have been previously argued based on different processes (cf. Introduction). Therefore here we considered four different models for the evolution of mantle  $f_{O_2}$  during the accretion (Fig. 6). The  $f_{O_2}$  of the entire magma ocean evolves homogeneously in model (II) or (III), while it remains stratified in model (I). For all models, the final target is to obtain a FeO-content in the mantle of 8 wt% FeO compatible with the present day mantle composition:



**Fig. 6.** Four possible changes of the FeO content in the mantle and the oxygen fugacity along planetary accretion. The two first models consider a progressively oxidizing Earth accreted with reduced material (models (a) and (b)). The third one is characterized by a constant oxygen fugacity and FeO of the mantle (model (c)). The last model considers  $f_{O_2}$  conditions becoming more reducing with time (d).

- In model (a), oxygen fugacity increases first slowly with accretion time, until the maximum pressure in the magma ocean reaches 24 GPa, FeO-concentration increasing from 0.1 to 0.5 wt%. Then,  $f_{O_2}$  increases faster because of the perovskite crystallization (Frost et al., 2004; Wood et al., 2006).



**Fig. 7.** Results of the models considering progressive accretion of S and C in Earth. Sulphur content of the Earth's mantle as a function of the accreted mass for the four oxygen fugacity paths described in Fig. 6 and for the three dynamic models (I, II, III) described in Fig. 5. For each coloured area, the lower and the upper curves correspond respectively to a C-free core or containing 1.2 wt% C. The horizontal shaded area illustrates the range of S present in the present day mantle. For any considered  $fO_2$  change during accretion, there is at least one model of mantle convection that leads to the observed terrestrial S abundances.

- In model (b), oxygen fugacity increases progressively with a mantle FeO-content increase from 1 to 8 wt%. Such process could be generated either by an exchange of oxygen between  $SiO_2$  of silicates and Fe in the metals, producing FeO in the mantle (Javoy, 1995; Javoy et al., 2010) or a change in the nature of the material accreted with time, from initially reduced to more oxidized material at the final stages.
- Model (c) considers a fixed oxygen fugacity of IW–1.8, corresponding to 8 wt% FeO.
- Model (d) considers a decrease of the mantle  $fO_2$  with accretion time, for a mantle FeO decreasing linearly from 20 to 8 wt%. This last model can be caused either by a heterogeneous accretion or by the solubility of O in the core at the latest hottest stages of accretion (Rubie et al., 2004).

The silicate composition is chosen as a function of  $fO_2$  model. We consider composition of enstatite chondrites, pyrolyte or carbonaceous chondrites, for accretion models (a) and (b), (c) and (d), respectively.

This results in twelve accretion models that take into account different possible mantle mixing and changes of oxygen fugacity with time. In addition, we considered two scenarios for the arrival of the volatile elements (in particular S and C) on Earth, either continuously or at the latest accretion stages only.

### 5.3. Results for progressive accretion of volatile elements

We first considered a progressive accretion of C and S. The S bulk concentration in accreted meteorites is fixed to 0.65 wt%, in agreement with the position of sulphur in the terrestrial volatility trend of elements (McDonough and Sun, 1995; Palme and O'Neill, 2003). We considered two bulk C concentrations of the accreted material, corresponding to 0 and 1.2 wt% carbon in the core. This later assumption is based on the isotopic compositions of Ag in the

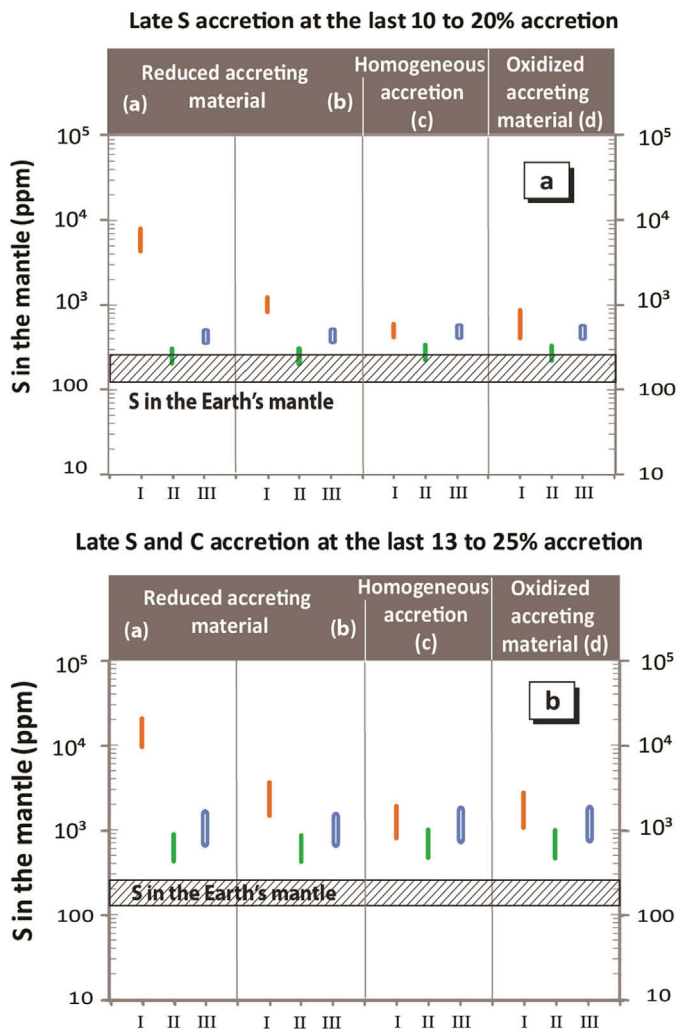
mantle together with the position of C in the terrestrial volatility trend of elements (Schönbächler et al., 2010; Wood et al., 2013).

In this scenario, for any considered oxygen fugacity variation during accretion, we can find a model of mantle stirring that can lead to (i) 2 wt% S in the core (in agreement with the estimated  $1.9 \pm 0.1$  wt% sulphur from the volatility trend of elements) and  $200 \pm 80$  ppm S in the present-day Earth's mantle (Fig. 7). In case the Earth was accreted from oxidized material ( $fO_2$  models (c) and (d)), the result is independent of mantle mixing model. In case, building blocks are made of reduced material (models (a) and (b)), chemical mixing in both magma ocean and solid mantle during core segregation are required to reach the observed core/mantle ratio of sulphur. The two end-member models of stratified mantle (I) and mixed magma ocean (II) yield final mantle sulphur content much higher than the observed bulk silicate Earth budget of S (350 to 1800 ppm). Intermediate mantle mixing model between model (III) and model (II) could also satisfy the observed S abundances.

We therefore show that sulphur concentrations of Earth can be explained by an equilibration between metal and silicate in a magma ocean during a progressive accretion. This result agrees with a recent study showing that the non-chondritic isotopic ratio  $^{34}S/^{32}S$  recorded in the terrestrial mantle rocks evidences isotopic fractionation during core–mantle differentiation (Labidi et al., 2013). Our results do not support another recent study of mantle S/Se and Se/Te ratios that argued for an addition of sulphur and volatile elements after the completion of core segregation in a carbonaceous chondrite-type late veneer (Wang and Becker, 2013).

### 5.4. Results for late accretion of volatile elements

We then considered arrival of C and S in the latest stages of the accretion. Two scenarios were previously built from the variations



**Fig. 8.** Results of the models considering late sulphur accretion to the Earth. Each panel considers the oxygen fugacity paths described in Fig. 6. In each panel the three dynamic models described in Fig. 5 are shown (I, II, III). (a) The S is added at the latest 10 to 20% of accretion for reaching a total of 2 wt% S in the core. The lowest and uppermost values correspond to a C-free core and a core containing 1.2 wt% C, respectively. The final S concentrations of core and mantle can match the actual observations if the magma ocean is fully mixed along core segregation. (b) Both S and C are accreted at the last 13 to 25% accretion. The highest and lowest values correspond respectively to the models where S is accreted at the 13 and 25% accretion, respectively. In this scenario the four paths of oxygen fugacity cannot be compatible with the observed terrestrial sulphur concentration of the mantle.

of W and Mo partitioning between metal and silicate with S and C contents: (i) a progressive arrival of C and a late addition of bulk terrestrial 0.65 wt% S at the last ~10–20% stages of the accretion (Wade et al., 2012); (ii) a late addition of both S and C (0.6 wt%) in the last 13 to 25% of the accretion (Wood et al., 2013).

For the model of late S addition at the last 10 to 20% accretion, S concentrations of the mantle can match the observed values with any oxygen fugacity change described in Fig. 6 if the magma ocean is chemically mixed during accretion (Fig. 8). With the models where the mantle is either chemically stratified (model I) or fully mixed (model III) the sulphur concentrations of the mantle are higher than those of the actual mantle (>350 ppm). On the other hand if S and C are both added at the last 13 to 25% accretion, none of the considered models of accretion can yield S concentrations of the actual mantle. The models would yield higher sulphur content of the mantle (higher than 420 ppm) compared to the observed terrestrial values (Fig. 8b).

## 6. Conclusion

To conclude, the accretion of S-bearing meteorites containing sulphur in a range compatible with its relative volatility (0.65 wt%) can yield a core–mantle ratio similar to that observed on the present-day Earth. Sulphur concentrations of the core and mantle can be acquired during core–mantle differentiation either with a progressive S accretion along Earth accretion or during a late accretion of S at the last 10 to 20% of accretion (not simultaneously with C – with C accreted progressively). A mantle relatively well mixed during the accretion explains better the terrestrial abundances, especially in the case of building blocks made of reduced material. As a matter of fact, none of our calculations yield a mantle S-concentration lower than 120 ppm. Hence, the present-day S-concentration of the mantle is not solely due to the addition of a chondritic material in a late veneer meteoritic impact, contrary to what was proposed previously (Rose-Weston et al., 2009).

Still it remains that the relatively high mantle concentrations of highly siderophile elements (HSE) require their replenishment through a late veneer. The  $^{187}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  and  $^{186}\text{Os}/^{188}\text{Os}$  isotopic ratios in the BSE are compatible with a chondritic-type late veneer, which arrival to Earth could affect the final S-content of the mantle (Brandon et al., 2006). Using a late veneer of 0.5% to 0.8% the mass of the present-day mantle, we estimate that the late veneer contribution to the mantle S-content could be negligible, or not, depending on the type of chondritic material. Our model could be adjusted to integrate this effect.

## Acknowledgements

We thank Jean Louis Fruquière, Frank Pointud and Fabrice Doré for support with the multi-anvil press, Jean Marc Hénot for SEM analyses, Etienne Médard for the cementite standard, Manuel Muñoz for XANES spectra treatment, Max Wilke and Matthew A. Marcus for XANES references. Constructive comments from two anonymous reviewers helped improving this manuscript and are gratefully acknowledged. This is a CNRS-INSU (program: PNP), ANR (project: OxyDeep) and ClerVolc contribution number 84. We acknowledged the SOLEIL synchrotron for beam time facilities (project no. 20110890).

## Appendix A. Supplementary material

Supplementary material related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.01.021>.

## References

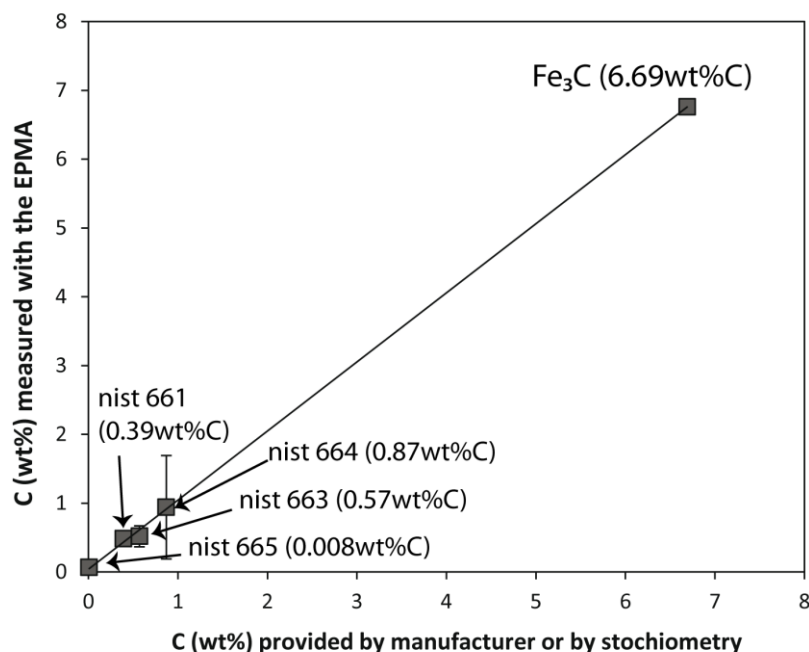
- Alfè, D., Gillan, M.J., Price, G.D., 2000. Constraints on the composition of the Earth's core from ab initio calculations. *Nature* 405, 172–175.
- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Lo Nigro, G., Bouhifd, M.A., Garbarino, G., Mezouar, M., 2011. Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett.* 304, 251–259.
- Asahara, Y., Kubo, T., Kondo, T., 2004. Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.* 143–144, 421–432.
- Berthet, S., Malavergne, V., Richter, K., 2009. Melting of the Indarch meteorite (EH4 chondrite) at 1 GPa and variable oxygen fugacity: Implications for early planetary differentiation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 6402–6420.
- Borisov, A., Palme, H., 1997. Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4349–4357.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., 2003. The effect of pressure on partitioning of Ni and Co between silicate and iron-rich metal liquids: a diamond anvil cell study. *Earth Planet. Sci. Lett.* 209, 245–255.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., 2011. Convergence of Ni and Co metal–silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon–oxygen solubility in iron melts at high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 307, 341–348.
- Brandon, A.D., Walker, R.J., Puchtel, I.S., 2006. Platinum–osmium isotope evolution of the Earth's mantle: Constraints from chondrites and Os-rich alloys. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2093–2103.

- Canup, R.M., 2008. Accretion of the Earth. *Philos. Trans. R. Soc., Math. Phys. Eng. Sci.* 366, 4061–4075.
- Chabot, N.L., Agee, C.B., 2003. Core formation in the Earth and Moon: New experimental constraints from V, Cr, and Mn. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2077–2091.
- Chabot, N.L., Draper, D.S., Agee, C.B., 2005. Conditions of core formation in the Earth: Constraints from nickel and cobalt partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2141–2151.
- Chou, C.-L., 1978. Fractionation of siderophile elements in Earth's upper mantle. In: *Proc. 9th Lunar Planet. Sci. Conf.*, pp. 219–230.
- Corgne, A., Wood, B.J., Fei, Y., 2008. C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 2409–2416.
- Cottrell, E., Walker, D., 2006. Constraints on core formation from Pt partitioning in mafic silicate liquids at high temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1565–1580.
- Dasgupta, R., Buono, A.S., Whelan, G., Walker, D., 2009. High-pressure melting relations in Fe–C–S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4478–4491.
- Dreibus, G., Palme, H., 1996. Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1125–1130.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2591–2602.
- Fincham, C.J.B., Richardson, F.D., 1954. The behavior of sulfur in silicate and aluminate melts. *Proc. R. Soc. Lond. A* 223, 40–62.
- Fleet, M., 2005. XANES spectroscopy of sulfur in Earth materials. *Can. Mineral.* 43, 1811–1838.
- Frost, D.J., Liebske, C., Langenhorst, F., McCammon, C.A., Tronnes, R.G., Rubie, D.C., 2004. Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature* 428, 409–412.
- 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.
- Halliday, A.N., Wood, B.J., 2009. How did Earth accrete?. *Science* 325, 44–45.
- Hammouda, T., 2003. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* 214, 357–368.
- Haughton, D.R., Roeder, P.L., Skinner, B.J., 1974. Solubility of sulfur in mafic magmas. *Econ. Geol.* 69, 451–467.
- Hirayama, Y., Fujii, T., Kurita, K., 1993. The melting relation of the system iron and carbon at high pressure and its bearing on the early stage of the Earth. *Geophys. Res. Lett.* 20, 2095–2098.
- Holzheid, A., Grove, T.L., 2002. Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets. *Am. Mineral.* 87, 227–237.
- Holzheid, A., Sylvester, P., O'Neill, H.S.C., Rubie, D.C., Palme, H., 2000. Evidence for a late chondritic veneer in the Earth's mantle from high-pressure partitioning of palladium and platinum. *Nature* 406, 396–399.
- Ishii, T., Kojitani, H., Akaogi, M., 2011. Post-spinel transitions in pyrolyte and  $Mg_2SiO_4$  and akimotoite–perovskite transition in  $MgSiO_3$ : Precise comparison by high-pressure high-temperature experiments with multi-sample cell technique. *Earth Planet. Sci. Lett.* 309, 185–197.
- Jana, D., Walker, D., 1997. The influence of sulfur on partitioning of siderophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 5255–5277.
- Javoy, M., 1995. The integral enstatite chondrite model for the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 22, 2219–2222.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293, 259–268.
- Jugo, P.J., Wilke, M., Botcharnikov, R.E., 2010. Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5926–5938.
- Katsura, T., Yamada, H., Shinmei, T., Kubo, A., Ono, S., Kanzaki, M., Yoneda, A., Walker, D., Ito, E., Urakawa, S., Funakoshi, K., Utsumi, W., 2003. Post-spinel transition in  $Mg_2SiO_4$  determined by high  $P$ – $T$  in situ X-ray diffractometry. *Phys. Earth Planet. Inter.* 136, 11–24.
- Kilburn, M.R., Wood, B.J., 1997. Metal–silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 152, 139–148.
- Klimm, K., Kohn, S.C., O'Dell, L.A., Botcharnikov, R.E., Smith, M.E., 2012. The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. I: Assessment of analytical techniques in determining the sulphur speciation in iron-free to iron-poor glasses. *Chem. Geol.* 322–323, 237–249.
- Kubo, A., Akaogi, M., 2000. Post-garnet transitions in the system  $Mg_4Si_4O_{12}$ – $Mg_3Al_2Si_3O_{12}$  up to 28 GPa: phase relations of garnet, ilmenite and perovskite. *Phys. Earth Planet. Inter.* 121, 85–102.
- Labidi, J., Cartigny, P., Moreira, M., 2013. Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle. *Nature* 501, 208–211.
- Li, J., Agee, C.B., 1996. Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. *Nature* 381, 686–689.
- Li, J., Agee, C.B., 2001a. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe–Ni–S alloy and liquid silicate: Implications for the Earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1821–1832.
- Li, J., Agee, C.B., 2001b. Element partitioning constraints on the light element composition of the Earth's core. *Geophys. Res. Lett.* 28, 81–84.
- Lindstrom, D.J., Jones, J.H., 1996. Neutron activation analysis of multiple 10–100  $\mu$ g glass samples from siderophile element partitioning experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1195–1203.
- Litasov, K., Ohtani, E., 2002. Phase relations and melt compositions in CMAS–pyrolyte– $H_2O$  system up to 25 GPa. *Phys. Earth Planet. Inter.* 134, 105–127.
- Malavergne, V., Tarrida, M., Combes, R., Bureau, H., Jones, J., Schwandt, C., 2007. New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb: Implications for the cores of the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 2637–2655.
- Mann, U., Frost, D.J., Rubie, D.C., 2009. Evidence for high pressure core–mantle differentiation from the metal–silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 7360–7386.
- Marcus, M.A., Westphal, A.J., Fakra, S.C., 2008. Classification of Fe-bearing species from K-edge XANES data using two-parameter correlation plots. *J. Synchrotron Radiat.* 15, 463–468.
- Mavrogenes, J.A., O'Neill, H.S.C., 1999. The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 1173–1180.
- McCoy, T., Dickinson, T.L., Lofgren, G., 1999. Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteorit. Planet. Sci.* 34, 735–746.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253.
- Morard, G., Katsura, T., 2010. Pressure–temperature cartography of Fe–S–Si immiscible system. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 3659–3667.
- Morard, G., Siebert, J., Andraut, D., Guignot, N., Garbarino, G., Guyot, F., Antonangeli, D., 2013. The Earth's core composition from high pressure density measurements of liquid iron alloys. *Earth Planet. Sci. Lett.* 373, 169–178.
- O'Brien, D.P., Morbidelli, A., Levison, H.F., 2006. Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. *Icarus* 184, 39–58.
- Ohtani, E., Yurimoto, H., Seto, Y., 1997. Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower-mantle minerals: implications for core formation of the Earth. *Phys. Earth Planet. Inter.* 100, 97–114.
- O'Neill, H.S.C., Eggins, S.M., 2002. The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO,  $MoO_2$  and  $MoO_3$  in silicate melts. *Chem. Geol.* 186, 151–181.
- O'Neill, H.S.C., Mavrogenes, J.A., 2002. The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400 °C and 1 bar. *J. Petrol.* 43, 1049–1087.
- Palme, H., O'Neill, H.S.C., 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise Geochem.* 2, 1–38.
- Ricolleau, A., Fei, Y., Corgne, A., Siebert, J., Badro, J., 2011. Oxygen and silicon contents of Earth's core from high pressure metal–silicate partitioning experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 310, 409–421.
- Righter, K., 2011. Prediction of metal–silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal–silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 304, 158–167.
- Righter, K., Ghiorso, M.S., 2012. Redox systematics of a magma ocean with variable pressure–temperature gradients and composition. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 109, 11955–11960.
- Rose-Weston, L., Brenan, J.M., Fei, Y., Secco, R.A., Frost, D.J., 2009. Effect of pressure, temperature, and oxygen fugacity on the metal–silicate partitioning of Te, Se, and S: Implications for earth differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 4598–4615.
- Rubie, D.C., Gessmann, C.K., Frost, D.J., 2004. Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars. *Nature* 429, 58–62.
- Rubie, D.C., Melosh, H.J., Reid, J.E., Liebske, C., Righter, K., 2003. Mechanism of metal–silicate equilibration in the terrestrial magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 205, 239–255.
- Schönbächler, M., Carlson, R.W., Horan, M.F., Mock, T.D., Hauri, E.H., 2010. Heterogeneous accretion and the moderately volatile element budget of Earth. *Science* 328, 884–887.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., Ryerson, F.J., 2012. Metal–silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 321–322, 189–197.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., Ryerson, F.J., 2013. Terrestrial accretion under oxidizing conditions. *Science* 339, 1194–1197.
- Siebert, J., Corgne, A., Ryerson, F.J., 2011. Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 1451–1489.
- Tsuzuki, A., Sago, S., Hirano, S.-I., Naka, S., 1984. High temperature and pressure preparation and properties of iron carbides  $Fe_7C_3$  and  $Fe_3C$ . *J. Mater. Sci.* 19, 2513–2518.
- Wade, J., Wood, B.J., 2005. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 78–95.



- Wade, J., Wood, B.J., Tuff, J., 2012. Metal–silicate partitioning of Mo and W at high pressures and temperatures: Evidence for late accretion of sulphur to the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 85, 58–74.
- Wang, Z., Becker, H., 2013. Ratios of S, Se and Te in the silicate Earth require volatile-rich late veneer. *Nature* 499, 328–331.
- Wänke, H., 1981. Constitution of terrestrial planets. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 303, 287–302.
- Wasson, J.T., Kallemeyn, G.W., 1988. Composition of chondrites. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A* 325, 535–544.
- Wetherill, G.W., Cox, L.P., 1985. The range of validity of the two-body approximation in models of terrestrial planet accumulation: II. Gravitational cross sections and runaway accretion. *Icarus* 63, 290–303.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown, J.G.E., Martin, F., 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Mineral.* 86, 714–730.
- Womes, M., Karnatak, R.C., Esteva, J.M., Lefebvre, I., Allan, G., Olivier-Fourcades, J., Jumas, J.C., 1997. Electronic structures of FeS and FeS<sub>2</sub>: X-ray absorption spectroscopy and band structure calculations. *J. Phys. Chem. Solids* 58, 345–352.
- Wood, B.J., 1993. Carbon in the core. *Earth Planet. Sci. Lett.* 117, 593–607.
- Wood, B.J., Li, J., Shahar, A., 2013. Carbon in the core: Its influence on the properties of core and mantle. *Rev. Mineral. Geochem.* 75, 231–250.
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–832.

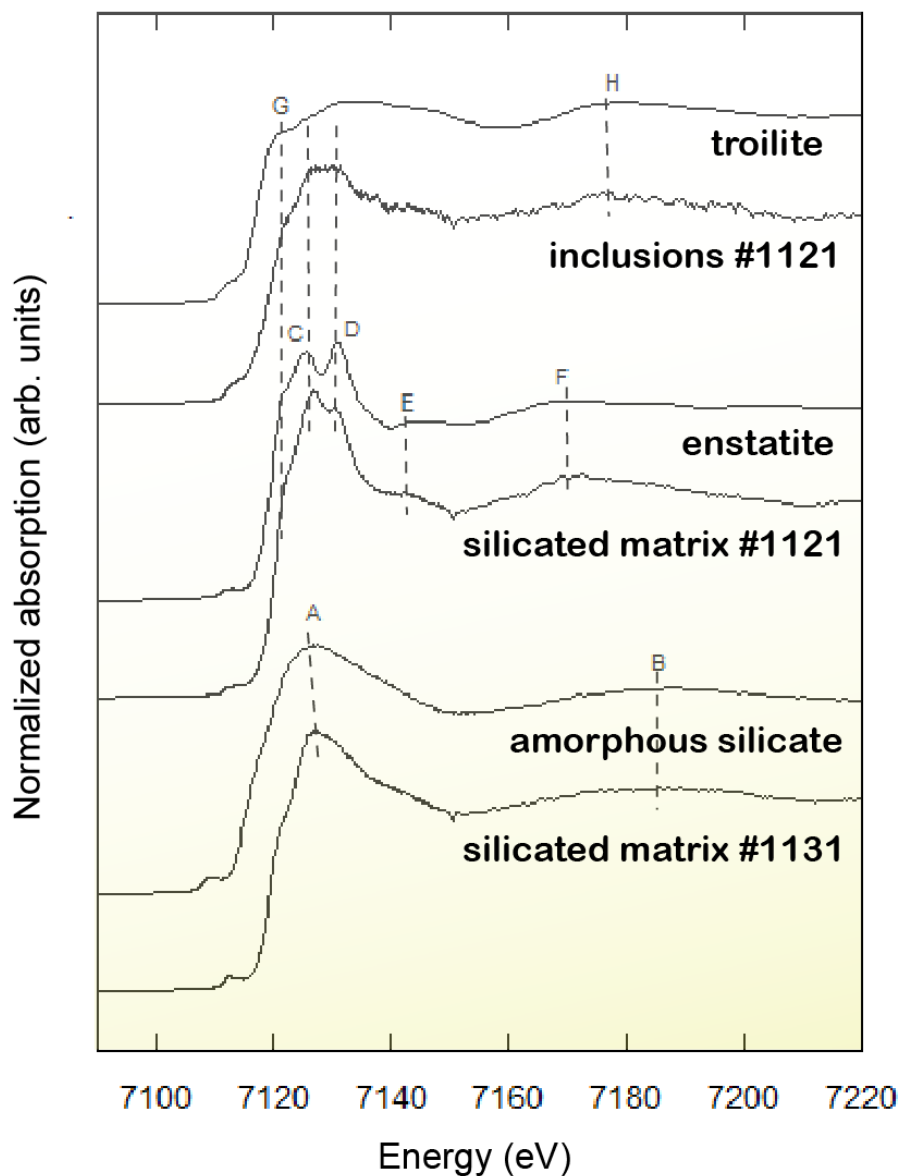
## Supplementary information



**Fig. S1.** Carbon concentrations measured with the EPMA in the NIST standards and cementite

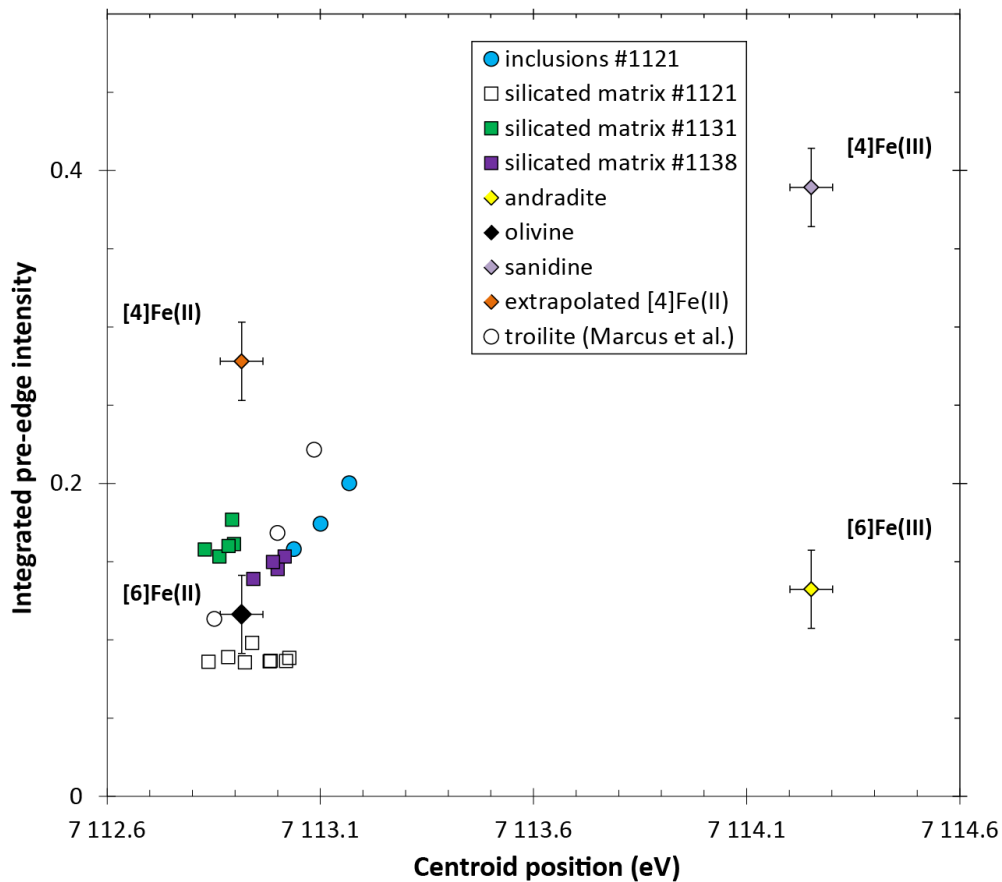
Fe K-edge spectra collected in the silicate matrix for the sample with the slowest cooling rate (#1121) display similar features than for enstatite with the presence of the two peaks (labeled C and D) in the white line and two peaks (labeled E and F) at higher energies (Fig. S2). It points out enstatite crystallization upon quenching. The Fe K-edge spectra recorded in the inclusions for this sample (#1121) display intermediate features between troilite and enstatite. It presents a pre-edge and a large peak at  $\sim 7171$  eV similar than in troilite (H) and a maximum absorption peak at  $\sim 7125.5$  eV such as enstatite. The spectra recorded in the quenched silicate melts are intermediate between amorphous glass and enstatite spectra. The position of the maximum absorption is localized at  $7126.5 \pm 0.5$  eV (labeled A) and the higher energy part presents a large peak located at  $7185.3$  eV (labeled B). The contribution of the enstatite in these spectra is shown by the slight

appearance of the contributions at low and intermediate energies (labeled E and G) and the tendency of the white line to sharpen.



**Fig. S2.** Fe K-edge XANES spectra of Fe-rich inclusions and silicate matrix of Fe-bearing sample #1121, silicate matrix of S-free sample #1131, reference spectra of troilite (Marcus et al., 2008) and enstatite (Wilke et al., 2001), and an amorphous silicate glass (Trcera et al., unpublished data).

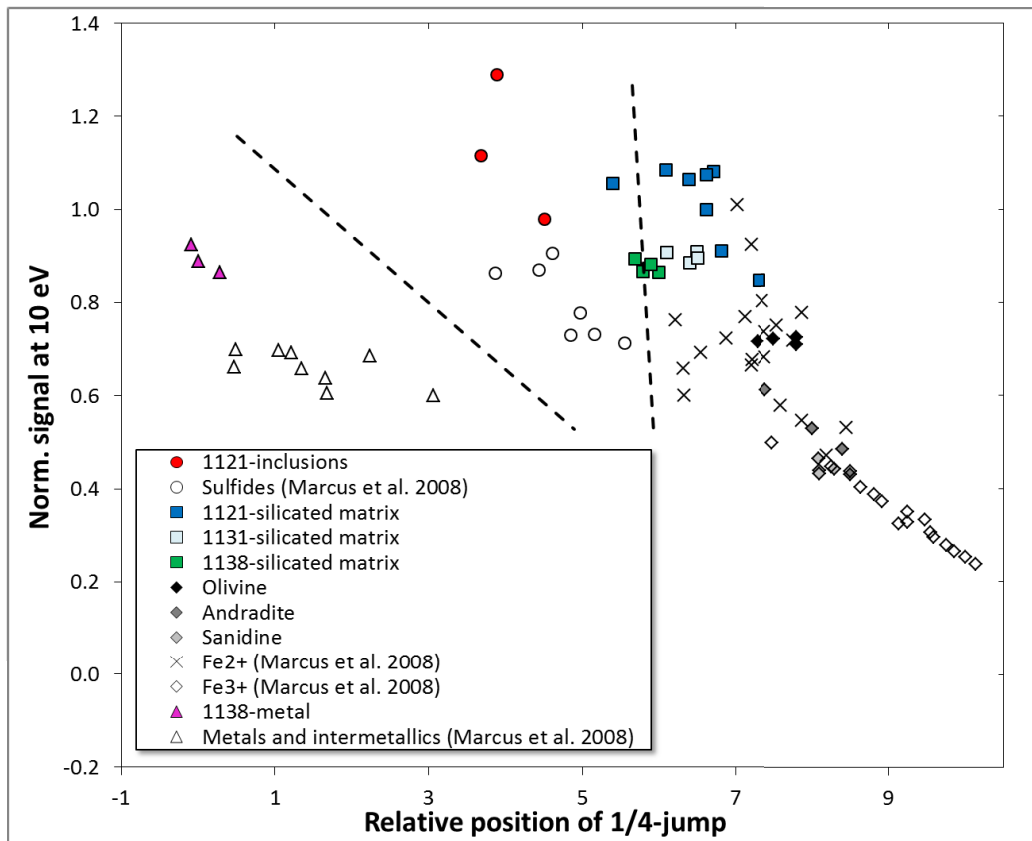
Figure A3 analyzes the Fe K-edge XANES spectra recorded in the silicated matrices and in the inclusions, following the method of (Wilke et al., 2001). Silicate matrices exhibit pre-edge peaks centered at low energies (7112.85 eV to 7113 eV) with low integrated intensities, in a similar manner than observed for olivine (Fig.A3). It indicates iron predominantly present as  $\text{Fe}^{2+}$  and located in an octahedral site. According to the precision of the method, the amount of  $\text{Fe}^{3+}$  appears negligible. On this basis, we can argue that the presence of inclusions does not result in the  $\text{Fe}^{2+}$  disproportionation into  $\text{Fe}^0$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . We also present XANES spectra recorded in FeS inclusions. They display pre-edge features very close to the octahedral  $\text{Fe}^{2+}$  but with slightly higher centroid positions (7113.2eV) compared to the silicated matrix (7112.8 eV to 7113 eV). These features are in perfect agreement with FeS troilite pre-edge peaks.



**Fig. S3.** *Integrated pre-edge intensity of Fe K-edge as a function of centroid position of pre-peaks. The olivine, andradite and sanidine data points correspond to end-member references of  $Fe^{2+}$  located in the octahedral,  $Fe^{3+}$  located in the octahedral, and  $Fe^{3+}$  located in the tetrahedral sites, respectively. The reference point for  $Fe^{2+}$  in tetrahedral site is extracted from (Wilke et al., 2001) and repositioned according to the energies and intensities measured for our standards.*

The Fe-K edge XANES spectra were also analyzed following the method of Marcus et al. (2008) (Fig. A4). For this, we first defined  $E_0$  as the energy located at the first maximum of the derivative in the pre-edge region. Then we calculate the difference  $E_{25}-E_0$  where  $E_{25}$  is the energy for which the absorption signal reaches 25% of its post-edge value. We also determined  $Y_{10}$  as the normalized absorbance at  $E_0 +10$  eV. For some samples, we smoothed the data using a moving average window on each 5 values, in order to facilitate the determination of  $E_0$  from the spectral derivative.

The silicate melts of a S-free sample (#1131) are located in the oxide area whereas for the S-bearing silicate melts (#1121 and #1138) synthesized at the same conditions, the data points fall on both sides of the lines between the oxide and sulfide fields. This can be attributed to mixing between silicate and sulfide components. The sulfide component is less abundant and only detected in high resolution images performed with FEG-SEM. Still, the definite displacements toward the sulfide domain for the measurements in silicate melts of S-bearing samples attest the troilite composition of the inclusions.



**Fig. S4.** Intensity of the signal absorption at 10 eV above  $E_0$  (position of the first increase of the signal of absorption) as a function of the energy position (relative to  $E_0$ ) where 25% of the intensity of the post-edge part of the spectra is reached (see Marcus et al., 2008). Open triangles, open circles, crosses and open diamonds correspond to Marcus et al. samples of metals (and intermetallics), sulfides,  $Fe^{2+}$ -components and  $Fe^{3+}$ -components, respectively. The dotted lines delimit the respective positions of metals, sulfides and oxides in the diagram. The closed symbols correspond to our experiments; triangles, circles, squares and filled diamonds represent metal blobs, inclusions and silicate melts (green squares: S-rich sample; blue squares : slowly quenched sample ; white squares : S-free sample, light grey: olivine; dark grey: andradite; black: sanidine) respectively. Open symbols and crosses are previous results from (Marcus et al., 2008).

**Table S1** Starting chemical compositions (wt%).

	E-LSi	E-MSi	E-HSi	E-HS	E-HSiHS
<i>Silicate</i>					
SiO <sub>2</sub>	57.7	62.7	70	62	57.7
MgO	38.7	32.9	25.4	32.2	38.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	2.3	2	2.6	1.6
CaO	0.4	1.4	1	1.3	0.4
TiO <sub>2</sub>	0.3	0.2	0.2	0.2	0.3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1	0.08	0.2	0.2	0.1
Na <sub>2</sub> O	1.1	0.01	1.1	1.4	1.1
K <sub>2</sub> O	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
MnO	0.06	0.05	0.03	0.04	0.06
<i>Metal</i>					
Fe	86.7	86.7	86.7	77.6	76
S	5	5	5	15	15
Ni	5.1	5.1	5.1	4.6	4.5
Si	1.5	1.5	1.5	1.3	3
Cr	0.7	0.7	0.7	0.6	0.6
Co	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
Mn	0.9	0.9	0.9	0.8	0.8

**Table S2** Average chemical compositions (wt%) of quenched silicate melts determined by EPMA.

Run	No <sup>a</sup>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>b</sup>	MgO	CaO	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	S (ppm)	Tot											
#1138	31	57.49 <sup>c</sup>	±0.49	0.31	±0.04	6.71	±0.18	0.23	±0.05	5.10	±0.33	26.87	±0.48	1.09	±0.04	0.34	±0.04	0.14	±0.02	0.99	±0.04	4991	±1200	99.28
#1139	10	60.56	±0.43	0.25	±0.02	3.79	±0.07	0.29	±0.04	3.92	±0.23	27.61	±0.24	1.28	±0.05	0.51	±0.03	0.14	±0.02	1.15	±0.04	5963	±400	99.5
#1145	4	52.53	±1.27	0.44	±0.05	11.83	±1.02	0.29	±0.04	4.53	±0.57	29.17	±0.82	0.18	±0.03	0.33	±0.06	0.24	±0.02	0.24	±0.01	4106	±500	99.77
#1132	17	60.81	±0.35	0.38	±0.05	6.08	±0.09	0.16	±0.04	3.91	±0.2	24.15	±0.26	1.20	±0.05	0.42	±0.04	0.20	±0.02	1.10	±0.05	3155	±400	98.42
#1118	6	58.74	±0.38	0.28	±0.03	1.81	±0.04	0.10	±0.02	1.25	±0.17	36.75	±0.24	0.58	±0.04	0.45	±0.04	0.13	±0.02	0.82	±0.07	5459	±400	100.9
#1112	9	58.23	±1.13	0.32	±0.04	3.12	±0.21	0.14	±0.05	1.60	±0.29	34.74	±0.42	0.59	±0.04	0.55	±0.05	0.17	±0.03	0.81	±0.07	2268	±400	100.3
#1124	6	66.18	±0.34	0.24	±0.05	3.19	±0.08	0.16	±0.03	1.80	±0.21	24.74	±0.14	1.20	±0.06	0.47	±0.05	0.15	±0.02	1.04	±0.05	1948	±300	99.17
#1147	8	63.50	±0.32	0.35	±0.02	3.80	±0.17	0.19	±0.02	2.13	±0.06	27.97	±0.17	0.20	±0.01	0.48	±0.03	0.23	±0.01	0.25	±0.02	2921	±300	99.1
#1152	8	64.83	±0.3	0.25	±0.04	3.57	±0.06	0.15	±0.03	2.35	±0.31	26.98	±0.2	0.18	±0.05	0.36	±0.03	0.14	±0.02	0.21	±0.02	4009	±500	99.02
#1148	8	63.68	±0.19	0.20	±0.03	2.57	±0.06	0.22	±0.05	2.28	±0.24	29.06	±0.19	0.16	±0.02	0.50	±0.05	0.13	±0.02	0.14	±0.02	2484	±500	98.94
#1126	7	66.26	±1.86	0.21	±0.04	2.54	±0.14	0.12	±0.04	1.26	±0.17	27.23	±1.96	1.22	±0.07	0.61	±0.07	0.14	±0.03	1.05	±0.05	5289	±1100	100.6
#1130	4	61.55	±0.23	0.35	±0.02	3.84	±0.09	0.23	±0.03	3.70	±0.5	26.84	±0.20	1.26	±0.07	0.53	±0.07	0.25	±0.02	1.20	±0.05	2038	±400	99.75
#1120	5	62.71	±0.48	0.27	±0.04	3.04	±0.04	0.15	±0.02	1.74	±0.09	28.88	±0.27	1.43	±0.06	0.48	±0.02	0.22	±0.02	1.29	±0.06	3210	±400	100.2
#1144	4	62.53	±0.23	0.21	±0.02	2.94	±0.05	0.27	±0.05	3.85	±0.33	29.30	±0.39	0.14	±0.02	0.49	±0.06	0.15	±0.01	0.14	±0.02	3476	±1200	100
#1115	5	63.74	±0.56	0.39	±0.04	3.22	±0.18	0.08	±0.02	1.51	±0.12	27.60	±0.84	1.59	±0.12	0.48	±0.04	0.28	±0.04	1.34	±0.13	2256	±600	100.2
#1119	4	61.52	±0.29	0.37	±0.01	4.37	±0.03	0.17	±0.03	1.92	±0.21	27.23	±0.15	1.35	±0.04	0.47	±0.04	0.22	±0.03	1.20	±0.06	3213	±200	98.83
#1129	31	55.43	±2.13	0.25	±0.07	2.40	±0.44	0.17	±0.05	3.68	±0.49	36.56	±2.48	0.68	±0.28	0.38	±0.06	0.09	±0.04	0.74	±0.2	2416	±1700	100.4
#1121	7	50.39	±0.42	0.50	±0.04	4.77	±0.24	0.16	±0.04	4.31	±0.27	36.49	±1.28	1.48	±0.13	0.34	±0.04	0.32	±0.03	1.24	±0.11	2326	±1000	99.99
#1123	4	60.24	±0.75	0.17	±0.03	2.79	±0.04	0.27	±0.03	3.30	±0.05	31.71	±0.59	1.21	±0.06	0.35	±0.06	0.02	±0.02	0.70	±0.03	685	±113	100.8
#1003	18	52.43	±2.18	0.58	±0.07	3.03	±0.25	0.13	±0.02	1.18	±0.13	33.78	±1.82	1.29	±0.17	0.73	±0.11	n.d.	n.d.	1.55	±0.2	813	±300	94.69
#1005	5	56.14	±0.2	0.25	±0.03	1.67	±0.05	0.12	±0.00	1.76	±0.07	36.76	±0.24	0.57	±0.06	0.43	±0.03	n.d.	n.d.	0.74	±0.02	813	±100	98.44
#989	3	55.58	±0.55	0.21	±0.03	1.76	±0.06	0.13	±0.01	1.52	±0.05	37.23	±0.78	0.44	±0.01	0.33	±0.05	n.d.	n.d.	0.39	±0.02	1000	±31	97.59
#29	12	53.27	±0.91	0.16	±0.02	2.51	±0.1	0.23	±0.03	6.10	±0.29	29.14	±0.1	1.25	±0.03	0.43	±0.08	0.08	±0.01	1.03	±0.04	524	±182	94.36
#26	15	59.25	±1.06	0.20	±0.04	3.02	±0.39	0.08	±0.03	1.21	±0.25	35.23	±1	1.22	±0.23	0.15	±0.03	0.04	±0.03	1.05	±0.21	349	±48	101.4

<sup>a</sup> No: Number of analyses.

<sup>b</sup> The FeO corresponds to the bulk Fe content measured as ferrous oxide and include Fe still dissolved in the glass matrix as well as the Fe exsolved in the form of sulfide during the quench.

<sup>c</sup> Chemical analyses are measured with a defocused beam (10 to 50µm size).

<sup>d</sup> Uncertainties are calculated as 2σ standard errors for each population.

n.d. : Not determined.

All the experiments are quenched with a cooling rate comprised between 500 to 750 K/s except the samples #1121 and #1147 that were quenched at 250 K/s and 10000 K/s respectively.



**Table S3** Average chemical compositions (wt%) of S-poor metals determined by EPMA.

Run	No.	No.(C)*	Fe	Ni	S	O	Si	Cr	Co	Mn	C	Tot
#1138	7	7	88.29 ±0.6	5.29 ±0.46	0.90 ±0.03	0.00 ±0	0.01 ±0	0.10 ±0.02	0.26 ±0.04	n.d.	7.59 ±0.62	102.40
#1139	13	9	85.56 ±0.53	5.33 ±0.21	0.56 ±0.09	0.00 ±0	0.01 ±0.01	0.27 ±0.06	0.00 ±0	n.d.	7.65 ±0.86	99.38
#1145	3	8	85.04 ±0.13	4.50 ±0.05	1.15 ±0.04	0.00 ±0	0.01 ±0.01	0.34 ±0.05	0.28 ±0.02	n.d.	5.47 ±0.21	96.79
#1132	6	7	86.38 ±1.01	3.47 ±0.44	2.28 ±0.23	0.04 ±0.04	0.03 ±0.01	0.12 ±0.05	0.00 ±0	n.d.	5.84 ±1.42	98.16
#1118	3	8	83.40 ±1.45	5.06 ±1.02	2.65 ±1.46	0.16 ±0.14	2.53 ±0.71	0.43 ±0.08	0.21 ±0.05	n.d.	5.53 ±0.5	99.97
#1112	6	7	85.07 ±2.37	4.59 ±1.43	1.55 ±0.69	0.08 ±0.20	1.07 ±0.11	0.79 ±0.09	0.22 ±0.05	n.d.	6.62 ±0.63	99.99
#1124	4	13	79.63 ±1.04	6.49 ±0.21	1.75 ±0.81	0.75 ±0.15	2.91 ±0.12	0.88 ±0.21	0.19 ±0.03	n.d.	6.17 ±1.01	98.02
#1147	6	6	87.66 ±0.3	4.39 ±0.17	2.20 ±1.11	0.3 ±0.02	0.78 ±0.06	0.53 ±0.09	0.27 ±0.03	n.d.	6.22 ±0.66	102.10
#1152	7	7	89.67 ±0.61	4.60 ±0.7	1.53 ±0.26	0.29 ±0.07	0.10 ±0.03	0.17 ±0.05	0.13 ±0.03	0.02 ±0.02	4.11 ±0.28	100.30
#1148	4	9	85.64 ±0.72	3.41 ±0.11	1.74 ±0.29	0.3 ±0.03	1.02 ±0.11	0.73 ±0.1	0.24 ±0.02	0.02 ±0.02	6.60 ±0.86	99.40
#1126	3	8	84.06 ±0.35	5.25 ±0.84	1.68 ±0.38	0.00 ±0	1.68 ±0.3	0.36 ±0.26	0.15 ±0.02	n.d.	4.86 ±0.42	98.04
#1130	6	8	85.57 ±0.49	3.83 ±0.03	1.85 ±0.30	0.13 ±0.3	0.09 ±0.06	0.41 ±0.04	0.17 ±0.05	n.d.	5.30 ±0.16	97.35
#1120	4	10	84.68 ±0.53	4.55 ±0.13	1.92 ±0.04	0.00 ±0	1.14 ±0.04	0.59 ±0.11	0.23 ±0.06	n.d.	5.68 ±0.34	98.79
#1144	6	11	85.37 ±0.65	3.74 ±0.35	3.50 ±0.2	0.00 ±0	0.03 ±0.02	0.15 ±0.04	0.26 ±0.02	n.d.	6.01 ±0.82	99.06
#1115	4	8	82.92 ±0.71	4.71 ±0.26	3.57 ±0.46	0.03 ±0.05	1.46 ±0.07	0.55 ±0.04	0.19 ±0.01	n.d.	4.76 ±0.14	98.19
#1119	2	13	82.96 ±0.15	4.68 ±0.04	1.94 ±0.26	0.11 ±0.04	0.74 ±0.01	0.56 ±0.01	0.21 ±0.02	n.d.	6.86 ±1.33	98.06
#1129	6	6	85.68 ±0.58	6.89 ±0.21	0.96 ±0.08	0.15 ±0.2	0.01 ±0.0	0.06 ±0.02	0.32 ±0.03	n.d.	6.56 ±0.34	100.50
#1121	5	7	80.53 ±1.17	5.07 ±0.28	4.81 ±0.91	0.52 ±0.33	0.19 ±0.11	0.60 ±0.042	0.18 ±0.01	n.d.	7.75 ±0.82	99.65
#1123	3	4	79.60 ±0.46	5.69 ±0.34	5.94 ±1.13	0.26 ±0.06	0.25 ±0.12	0.78 ±0.07	0.28 ±0.04	n.d.	5.46 ±0.31	98.26
#1003	5	10	84.57 ±0.63	2.00 ±0.27	2.43 ±0.46	0.42 ±0.09	1.02 ±0.15	1.39 ±0.04	0.31 ±0.04	n.d.	7.25 ±0.71	98.97
#1005	4	8	84.65 ±0.44	2.82 ±0.28	1.45 ±0.66	0.3 ±0.01	1.04 ±0.15	0.98 ±0.03	0.28 ±0.05	n.d.	6.94 ±1.18	98.66
#989	2	3	84.92 ±0.35	1.53 ±0.17	1.45 ±0.08	0.6 ±0.06	1.44 ±0.15	1.00 ±0.06	0.39 ±0.02	0.08 ±0.05	9.28 ±0.28	100.00
#29	6	0	80.70 ±2	5.39 ±1.38	4.23 ±1.79	0.41 ±0.17	0.03 ±0.03	0.42 ±0.16	0.32 ±0.05	0.06 ±0.03	8.44 ±1.0	100.00
#26	7	10	81.40 ±1.07	5.33 ±0.6	3.27 ±0.96	0.02 ±0.05	1.99 ±0.46	1.01 ±0.11	0.24 ±0.03	n.d.	7.31 ±1.33	100.50

\* : Number of Carbon analyses.

**Table S4** Average chemical compositions (wt%) of S-rich metals determined by EPMA.

Run	No.	Fe		Ni		S		O		Si		Cr		Co		Mn		C*	Total
#1152	5	67.10	±1.77	4.62	±0.48	24.81	±1.4	0.27	±0.03	0.05	±0.02	0.91	±0.11	0.08	±0.03	0.16	±0.02	0.42	97.99
#1147	3	62.57	±0.37	5.39	±1.23	25.94	±1.37	2.63	±0.55	0.08	±0.01	2.30	±0.15	0.16	±0.05	0.78	±0.13	0.15	99.85
#1145	4	59.60	±2.23	2.76	±1.4	33.63	±3.6	0.30	±0.38	0.06	±0.03	1.29	±0.28	0.08	±0.06	0.13	±0.14	0.63	97.84
#1144	3	56.62	±1.47	1.36	±0.19	36.79	±0.95	0.18	±0.24	0.04	±0.01	3.11	±0.86	0.12	±0.04	0.32	±0.1	3.38	98.54
#1138	10	60.99	±0.82	4.62	±0.71	30.55	±1.11	0.10	±0.04	0.03	±0.02	0.61	±0.08	0.06	±0.04	0.11	±0.03	2.95	97.05
#1139	5	57.60	±0.7	4.43	±2.40	32.95	±2.19	0.05	±0.07	0.02	±0.02	1.43	±0.13	0.06	±0.06	0.13	±0.03	3.33	96.67
#1132	7	63.95	±1.1	3.81	±0.73	27.77	±1.49	0.33	±0.16	0.03	±0	0.69	±0.12	0.07	±0.06	0.04	±0.02	3.31	96.69

\*: C in S-rich metals are estimated from the difference of the total of the analysis to 100 wt%.

### 3. Synthèse

Des expériences à la presse multi-enclumes ont été réalisées pour déterminer le coefficient de partage du soufre entre métal riche en fer et silicate liquides ( $D_S^{met/sil}$ ) à des pressions comprises entre 2 et 23 GPa, des températures entre 1800°C et 2400°C et des fugacités d'oxygène de 3.5 à 1.5 unités log en dessous du tampon IW (fer-wüstite). Dans nos charges expérimentales nous avons mis en évidence la présence d'inclusions sphériques riches en fer dont la taille diminue avec la vitesse de trempe des échantillons. En se basant sur cette observation et à l'aide de spectres XAS et XRF enregistrés sur ces inclusions, nous avons démontré qu'elles correspondaient à de la troilite (FeS) exsolvée lors du refroidissement du silicate liquide.

Nous avons utilisé nos résultats expérimentaux avec ceux des études précédentes pour établir un modèle thermodynamique à variables multiples, permettant de calculer  $D_S^{met/sil}$ . Il en résulte que le soufre devient plus sidérophile en augmentant la pression et la concentration en FeO du silicate liquide et plus lithophile en augmentant la température ainsi que les concentrations en Si, C, O, Fe et Ni dans les métaux. Nous avons ensuite modélisé l'évolution de la concentration en soufre du manteau et du noyau terrestres lors de l'accrétion en se basant sur différents modèles de dynamique du manteau et d'évolution de la fugacité d'oxygène. Trois modèles de mélanges chimiques du manteau ont été considérés : (1) le manteau planétaire ne se mélange pas lors de l'accrétion et devient progressivement stratifié, (2) l'océan magmatique est continuellement mélangé chimiquement (3) l'océan magmatique et le manteau solide sont tous deux mélangés.

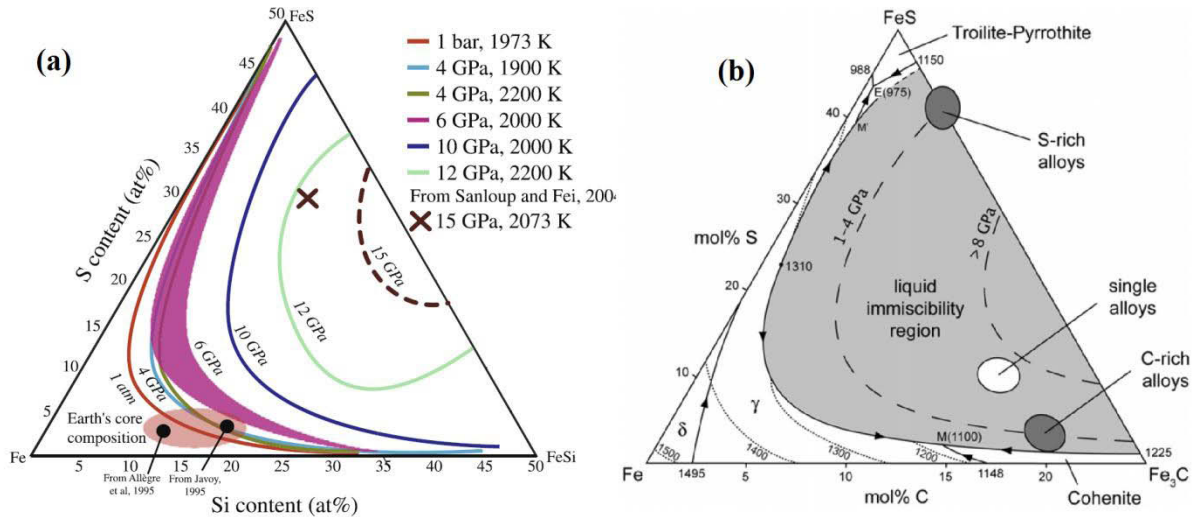
Nous avons montré que si le soufre est accrété le long de l'accrétion et de la croissance de la Terre, quel que soit l'évolution de la fugacité d'oxygène, la distribution du soufre entre manteau et noyau peut conduire aux valeurs observées dans le manteau ( $200 \pm 80$  ppm) et à son estimation dans le noyau (à partir de son appauvrissement dans le manteau par rapport aux autres éléments de même volatilité). Dans le cas où la Terre s'est formée à partir de matériaux réduits, pour expliquer les  $200 \pm 80$  ppm de soufre du manteau, il est nécessaire que le manteau solide et l'océan magmatique se mélangent simultanément à la ségrégation du noyau. Le soufre pourrait également avoir été accrété aux dernières étapes de l'accrétion,

comme il a été suggéré par le partage de certains éléments sidérophiles (Wade et al. 2012). Dans ce cas, les concentrations en soufre observées dans le manteau pourraient être atteintes si l'océan magmatique est bien mélangé chimiquement simultanément à la ségrégation du noyau. Par conséquent, cette étude montre que les abondances en soufre du manteau terrestre ne requièrent pas formellement un apport dans le vernis tardif, comme il a été précédemment suggéré (Rose-Weston et al. 2009) et peut résulter d'un équilibre entre manteau et noyau. Un ajout de soufre, supplémentaire à la quantité de soufre retenue dans le manteau lors de l'équilibre avec le noyau, à travers un vernis tardif, peut également être compatible avec les valeurs de soufre observées, si le vernis tardif a une masse totale inférieure à 0.8% la masse de la Terre.

## 4. Perspectives

Pour modéliser l'évolution du soufre dans le manteau et le noyau, il a fallu effectuer des extrapolations du coefficient de partage du soufre grâce à un modèle thermodynamique basé sur des données acquises à basses pressions et températures (jusqu'à 25 GPa et 2420 °C). Pour améliorer ce modèle, il serait intéressant d'effectuer des expériences à des pressions et températures plus élevées et représentatives des dernières conditions de ségrégation du noyau (40-50 GPa et 3000-4000°C) à l'aide de cellules à enclumes de diamant. En effet, il a précédemment été montré que dans ces conditions, des quantités plus importantes de Si et O sont dissoutes dans le métal (Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2012). Les paramétrisations du rôle de ces deux éléments sur le partage du soufre sont celles qui sont entachées d'erreurs relatives les plus importantes (voir Table 2). Des expériences à très hautes pressions et températures permettraient alors de mieux déterminer leurs effets.

D'autre part, des études antérieures ont montré qu'en augmentant la pression, l'immiscibilité des alliages de Fe, S et Si ou Fe, S et C était moins importante (Corgne et al. 2008; Morard and Katsura 2010) (Figure IV 1). L'augmentation de la pression permet alors de solubiliser simultanément des quantités plus importantes d'éléments légers distincts dans les métaux liquides riches en fer. Dans notre modèle thermodynamique les effets des autres éléments légers que le soufre sur son partage entre métal et silicate ne sont pas dépendants de la pression ou de la température. Sachant que les éléments légers deviennent plus sidérophiles à haute pression (e.g.(Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2011; Siebert et al. 2012; Boujibar et al. 2014; Boujibar et al. submitted)), il est difficile de séparer les effets de la pression et de la présence des autres éléments légers dans les métaux sur le partage du soufre. En effet le recul du seuil d'immiscibilité des alliages de Fe, S et Si ou Fe, S et C à haute pression pourrait induire un rôle moins important des éléments légers sur le partage du soufre. D'un autre côté, il pourrait tout aussi résulter de l'augmentation de la solubilité des éléments légers dans les métaux liquides. Pour dissocier tous ces paramètres, des études à très hautes pressions à des conditions de fugacité d'oxygène variables et en présence ou absence de S et C seraient très utiles.



**Figure IV 1** Diagrammes ternaires Fe-FeS-FeSi (a) et Fe-FeS et Fe<sub>3</sub>C (b) montrant la réduction des régions d'immiscibilité des alliages avec la pression (Corgne et al. 2008; Morard and Katsura 2010).

Nous avons vu que le phosphore avait également un effet sur le partage du soufre entre métal et silicate. Si cet élément est bien présent dans le noyau terrestre, il serait intéressant d'étudier, de manière plus précise, son partage entre manteau et noyau et de tenir compte de sa présence dans les modèles d'accrétion. D'autre part, nous avons vu à travers cet exemple du soufre, que lors du partage des éléments au caractère sidérophile variable le long de l'accrétion planétaire, la dynamique du manteau pendant la ségrégation du noyau est importante. Il serait donc important de considérer ce paramètre dans les modèles d'accrétion, en étudiant plus précisément son rôle dans le partage des autres traceurs géochimiques au caractère sidérophile variable, afin de mieux contraindre les conditions physico-chimiques de la ségrégation du noyau.



# Chapitre V

Interactions chimiques  
entre les éléments légers du  
noyau, contraintes sur  
la composition du  
noyau terrestre





## **Chapitre V**

# **Interactions chimiques entre les éléments légers du noyau, nouvelles contraintes sur la composition du noyau terrestre**

---

### **1. Présentation générale**

Plusieurs études expérimentales sur le partage des éléments légers entre métal et silicate ont été précédemment effectuées afin de déterminer la composition chimique du noyau terrestre. Les récentes études réalisées à l'aide d'expériences en cellules à enclumes de diamants ont notamment permis d'apporter de nouvelles données sur l'incorporation du Si et de l'O dans le métal liquide dans des conditions physico-chimiques proches de celles des dernières étapes de la ségrégation du noyau (40-50 GPa et 3000-4000°C) (Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2012). Ces données peuvent donc permettre de mieux modéliser l'évolution de la composition chimique du noyau.

D'autre part, toutes les études actuelles consacrées à la détermination de la composition chimique du noyau terrestre s'accordent à la présence d'au moins deux éléments légers de nature distincte dans le noyau terrestre. Il est donc nécessaire de tenir compte des interactions chimiques entre chaque composant afin d'améliorer notre compréhension de la composition du noyau terrestre, comme il a été effectué pour le soufre dans le chapitre précédent. L'élargissement du nombre de données expérimentales accessibles, d'équilibres entre métal et silicate offre alors cette possibilité d'étudier ces interactions entre éléments légers et d'améliorer les modèles de prédiction des partages des éléments légers entre manteau et noyau.

Par exemple, le S et le Si sont mutuellement incompatibles dans les alliages métalliques et en particulier à basses pressions (Kilburn and Wood 1997; Morard and Katsura 2010; Boujibar et al. 2014). L'entrée simultanée du Si et de l'O dans le métal à hautes pressions et températures a permis de mettre en évidence leur éventuelle attractivité dans les alliages de fer liquides (Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2012; Tsuno et al. 2013). Les dernières études qui se sont consacrées entre autres, à l'établissement de modèles thermodynamiques permettant de prédire les partages de Si et O entre métal et silicate (Siebert et al. 2013; Tsuno et al. 2013) ont suggéré un faible rôle de la pression, ce qui est en contradiction avec les études précédentes basées sur des expériences à de plus faibles pressions (< 26 GPa) (Ricolleau et al. 2011). Enfin, l'étendue de l'incorporation du Si et de l'O dans le noyau terrestre a de fortes implications sur la détermination du matériel chondritique à l'origine de l'accrétion terrestre (voir Chapitre I section). Dans le présent chapitre, nous présentons alors des résultats basés sur les données expérimentales du chapitre précédent et ceux de la littérature afin de déterminer les interactions entre éléments légers et leurs partages entre métal et silicate et de discuter leurs implications sur le matériel chondritique primordial. Cette étude est présentée sous la forme d'un article soumis pour parution dans la revue GCA.

## **2. Multicomponent modeling of Si, O and S partitioning during core-mantle segregation: New insights into the nature of the building blocks for terrestrial planets**

*Article en préparation*

Asmaa BOUJIBAR<sup>1,2,\*</sup>, Mohamed Ali BOUHIFD<sup>1,2</sup>, Denis ANDRAULT<sup>1,2</sup>, Nathalie BOLFAN-CASANOVA<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université Blaise Pascal, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France.

<sup>2</sup> CNRS, UMR 6524, IRD, R 163, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand Cedex.

### **Abstract**

There is now a consensus that different light elements (for example S, O, Si and C) should coexist in the outer core. Here, we investigate the impact of the interactions of light elements between each other in Fe-rich alloys on their partitioning between liquid metal and silicate melt. For this, we refined multivariable thermodynamic models based on the analysis of all previous reports of the partitioning behavior of oxygen and silicon. Our models support that (i) O and Si contents in metals increase with P and T in the P-T ranges prevailing during core-mantle segregation (ii) Si and O become increasingly siderophile at reduced and oxidized conditions, respectively (iii) S, C and Si do not have a significant effect on O partitioning into metals, and (iv) Si becomes increasingly siderophile with decreasing S-content or increasing O or C-contents in the metal.

We then used a scenario of continuous core-mantle segregation to model the light elements-content of the core during the course of Earth's accretion. We find a maximum O core-content limited to 2.4 wt% O even with an accretion model with relatively high oxygen fugacities (IW-1 to IW-1.8). This O concentration is lower than the minimum value of 3.5 wt% O needed in the core to explain the redox contrast between oxidized meteoritic material and the present-day terrestrial oxidation state (with 8wt% FeO in the mantle and a core of 32 % the mass of the planet). Therefore Earth and Mars cannot be built with the same material as suggested previously. Moreover, if we assume 2 wt% S and 0 to 1.2 wt% C in the core as constrained by geochemical studies, accretion of oxidized meteorites would limit the Si core-content to 2.5 to 3 wt%, compared to 5.5 to 7 wt% Si for reduced meteorites. Hence, Earth must have been accreted from reduced material, in order to explain the super chondritic Mg/Si ratio of the bulk silicate Earth. If enstatite chondrites were the building blocks during the first stages of accretion, the core would be composed of 1 wt% O and 5.5 to 7 wt% Si with the geochemically constrained 0 to 1.2 wt% C and 2 wt% S.

## **1.Introduction**

Cosmochemical and geophysical studies show that the core is mainly composed of Fe and Ni with a Fe/Ni ratio of 17. The core density deficit (CDD) implies that there are between 5% to 10% of light elements in the outer core, depending on the temperature of the inner-outer core boundary (Birch 1964; Poirier 1994; Anderson and Ysaak 2002). The most plausible light elements are Si, O, S and C and, and to a lesser extent, H and P (Allègre et al. 1995; McDonough and Sun 1995). Moreover, the abundances in the mantle of several metal-loving elements (Ni, Co, V, Mn, Cr) is consistent with a core-segregation at early stages of Earth formation. Distribution of these elements suggests a core and mantle equilibration in a deep magma ocean (silicated molten layer) made possible by large heat production due to meteoritic impacts at the early stages of planetary accretion (*e.g.* (Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2013) and references therein). The chemical composition of the core was tentatively addressed based on experimental measurements of Si, O, S and C affinities with metals.

The carbon content in silicates has been found to be very low at pressures comprised between 1 and 5 GPa (Dasgupta et al. 2013), suggesting that it would partition extensively to the

core. However, the C-content of the accreting material remains poorly constrained. Calculations using first-principles molecular dynamics show also that C has a weak contribution to the density deficit of the core (Zhang and Yin 2012). On the other hand, sulfur distribution between core and mantle depends on a number of parameters such as pressure, temperature, oxygen fugacity and chemical compositions of the silicate and the metal (e.g. (Rose-Weston et al. 2009; Boujibar et al. 2014)). Cosmochemical arguments based on the S-abundance in meteoritic materials and the terrestrial depletion trend of volatile elements suggest that the S-content in the core should be limited to ~2 wt% S (Dreibus and Palme 1996; Wood et al. 2013). Similar arguments yield a maximum C content in the Earth's core of ~1.1 wt%. The geochemical estimation of 2 wt% S was recently challenged by an experimental study of density and bulk moduli of Fe-alloys at high pressure and temperature, which requires a core S-content up to 12 wt% (Morard et al. 2013). Another argument for low S and C contents in the core is based on Mo and W concentrations in the mantle, which are compatible with a late accretion of S and C, when the early Earth had reached 70 to 90% of its present size (Wade et al. 2012; Wood et al. 2013).

Silicon and oxygen are thought to be the most abundant light elements of the core (e.g. (Poirier 1994; Allègre et al. 1995; Alfè et al. 2002; Wood et al. 2006; Badro et al. 2007)). Experimental investigations of metal-silicate partitioning suggest 1 to 13 wt% Si and 0 to 5 wt% O in the core, depending on the evolution with time of oxygen fugacity during the course of Earth's accretion (Ricolleau et al. 2011; Siebert et al. 2013). Also, despite a growing data set, values of partition coefficients remain quite scattered and, finally, the Si and O contents in the core remain controversial. Ab-initio calculations report contradictory results with significant or non-significant O contents in the outer core (Alfè et al. 2002; Zhang and Guo 2009). On the other hand, the comparison between the compressibility and density measurements of FeSi, Fe<sub>3</sub>C, Fe<sub>0.95</sub>O, and FeS at high pressures and the geophysical observations favors the presence of S and Si alloys in the outer core (Morard et al. 2013). Also, density and sound velocity measurements in the Fe-S-O system, using shockwave experiments, are compatible with an outer core depleted in Oxygen (Huang et al. 2011).

All studies addressing the chemical composition of the core suggest the presence of at least two different light elements. Therefore, it is necessary to take into account the chemical interactions between each component in order to improve our knowledge of core composition.

For instance, in addition to the mutual incompatibility of Si and S in metals (mainly at low pressures) (Kilburn and Wood 1997; Boujibar et al. 2014), recent studies indicate that Si and O are mutually attractive in Fe liquid alloys at pressures > 30 GPa (Bouhifd and Jephcoat 2011; Siebert et al. 2012; Tsuno et al. 2013). The growing database of metal-silicate equilibrium in the Si, O, S, C system over wide ranges of pressure, temperature and oxygen fugacities offers thus a great opportunity to study the mutual interactions between light elements during Earth's differentiation.

## 2. Metal-silicate partitioning of the light elements

### 2.1 O partitioning

The O contents in metals vary with pressure, temperature and oxygen fugacity. Oxygen dissolution in metals can be described by the equilibrium:



which equilibrium constant can be expressed as a function of the Gibbs free energy ( $\Delta G^\circ$ ):

$$\log K(1) = \Delta G^\circ(1)/(2.303RT) = \log a_{Fe}^{met} - \log a_{FeO}^{sil} + \log a_O^{met} \quad (2)$$

where  $a_{Fe}^{met}$ ,  $a_{FeO}^{sil}$  and  $a_O^{met}$  are activity coefficients of Fe in the metal, FeO in the silicate and O in the metal, respectively. It yields:

$$\log x_O^{met} = \Delta G^\circ(1)/(2.303RT) + \Delta IW/2 - \log \gamma_O^{met} \quad (3)$$

with  $x_O^{met}$  and  $\gamma_O^{met}$  standing for the mole fraction and the activity coefficients of O in metals, respectively, and  $\Delta IW$  for the oxygen fugacity relative to iron-wüstite buffer (in log unit). Giving the classical expression of the Gibbs free energy, by considering a constant activity coefficient of O with pressure and temperature, the oxygen concentration in the metal (in wt%) ( $X_O^{met}$ ) can be modeled by:

$$\log X_O^{met} = a + \frac{b}{T} + \frac{c*P}{T} + \Delta IW/2 \quad (4)$$

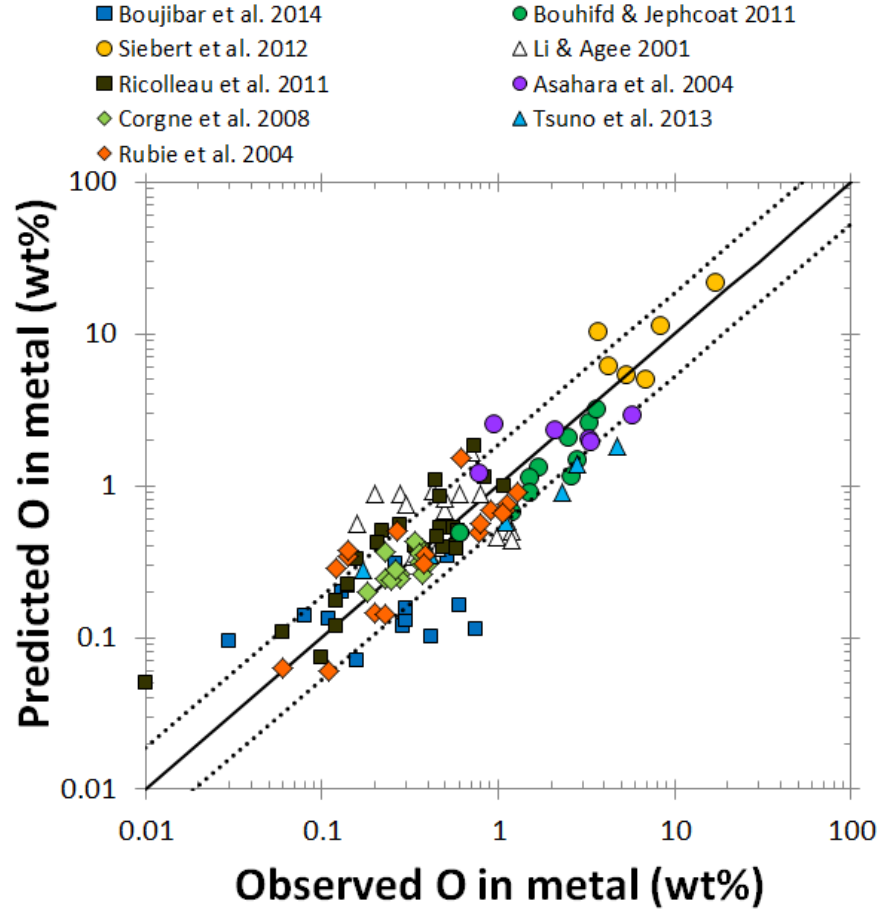
To perform a multi-variable regression based on Eq. 4, we used previous data sets (Li and Agee 2001; Asahara et al. 2004; Rubie et al. 2004; Corgne et al. 2008; Bouhifd and Jephcoat 2011; Ricolleau et al. 2011; Siebert et al. 2012; Tsuno et al. 2013; Boujibar et al. 2014) of molten metal-silicate melt equilibrations at pressures from 1 to 74 GPa, temperature of 1750 to 4127 °C and  $fO_2$  comprised between -3.6 and -0.6 log units below IW buffer. We obtain the following parameters, with pressure in GPa, temperature in K, oxygen fugacity relative to the IW buffer and the numbers in parenthesis the  $1\sigma$  uncertainties:

$$\log X_O^{met} = 1.84 (\pm 0.06) - \frac{2659}{T} (\pm 146) + \frac{45.23*P}{T} (\pm 8.65) + \Delta IW/2(5)$$

To check the quality of our thermodynamic model, we first compared the measured and calculated O contents of the metals for the various experimental conditions of all the data sets used in the regression (Figure V 1). The data used in the regression are derived from experiments that can contain Si, S and C. To assess whether these elements have effects on the O partitioning into the metals we first tried to determine any relationships between the offset of the predicted and the measured values of O contents in the metals and the abundances in Si, S and C. As no tendency was observed, the interactions between O and the other light elements (Si, S and C) in the metals are likely very low and can therefore be neglected. The error on the regression is found of 0.27 using the classical calculation of the standard deviations:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (\log O_i^{measured} - \log O_i^{calculated})^2}{n}} \quad (6)$$



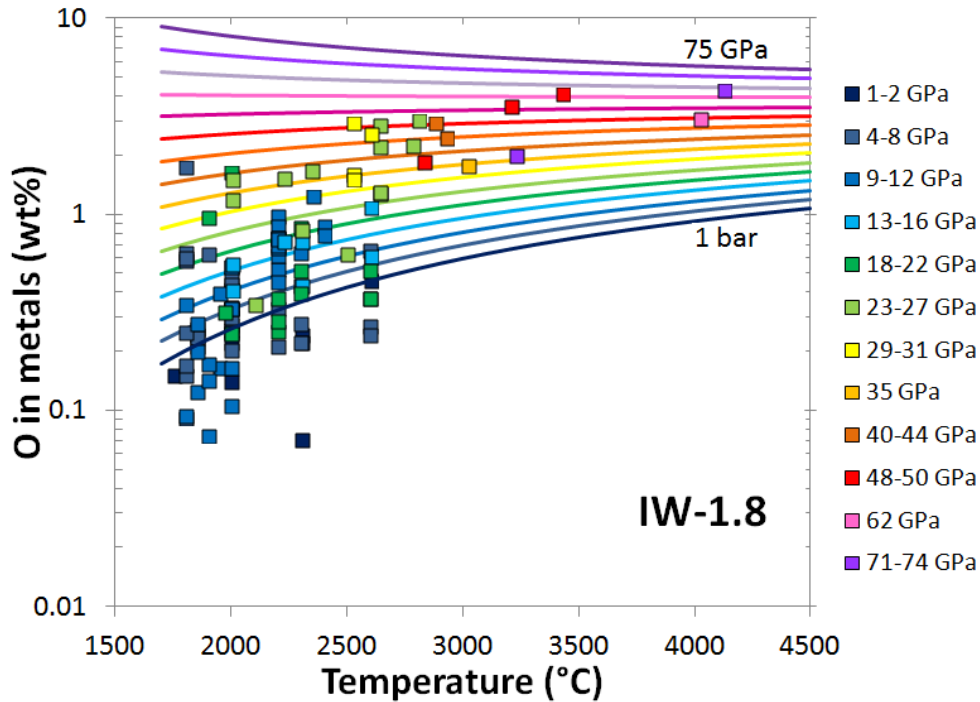


**Figure V 1** Comparison between O content of metals determined experimentally and predicted by multi-variable linear regression (Eq. 5). Thick and dotted lines represent the 1:1 correspondance and the  $\sigma$  error of our regression ( $\sigma= 0.27$ ), respectively. The experimental data used in the regression are from Boujibar et al., 2014; Bouhifd & Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012; Li & Agee, 2001; Ricolleau et al., 2011; Asahara et al., 2004; Corgne et al., 2008; Tsuno et al., 2013; Rubie et al., 2004.

This low error on the regression attests the relative good prediction of the O contents in metals with our model. Moreover, oxygen concentrations in the metals have been corrected for the difference between the experimental  $fO_2$  and a reference  $fO_2$  equivalent to that prevailing at the final stages of the core-mantle segregation (IW-1.8) (Figure V 2). The corrected O concentrations ( $X_0^{met}_{corrected}$ ) are calculated as:

$$\log X_0^{met}_{corrected} = \log X_0^{met}_{measured} + \frac{1}{2} * (-1.8 - \Delta IW_{measured}) \quad (7)$$

The O-content in metals increases significantly with pressure in agreement with previous studies (Bouhifd and Jephcoat 2011; Ricolleau et al. 2011). For instance, at IW-1.8 and 3000 K, it increases from 0.6 to 3 wt% when pressure increases from 1 bar to 50 GPa. The difference between the calculated O contents and that predicted by the isobaric curves can be due to the errors on the determination of the parameters  $P$ ,  $T$  and  $fO_2$  and on O-contents measurements.



**Figure V 2** Oxygen contents of the metals corrected from the initial values to a constant oxygen fugacity (IW-1.8) using Eq. 7. The plotted curves are isobars calculated using Eq. 5 for pressures comprised between 1 bar and 75 GPa, the interval between each curve being of 5 GPa.

On the other hand, the model shows that pressure affects the temperature dependence of O dissolution in metals. At IW-1.8, temperature enhances the O-content in the metal below 55 GPa and has the opposite effect at pressures above (Figure V 2). Our model contrasts, however, with previous reports for the role of temperature at high pressures (Siebert et al. 2012; Siebert et al. 2013; Tsuno et al. 2013). The major difference between our model and previous ones could be due to limited number of data points and range of O concentrations (0.05 to 2 wt%) in Ricolleau et al. (2011) or (ii) to neglecting the pressure term in Siebert et al. (2012 & 2013) and in Tsuno et

al. (2013). Giving the fact that our model is minimized including all previous datasets and a fully relevant thermodynamic model, we are confident about the precision of our model.

## 2.2 Si partitioning

Si partitioning between metal and silicate is also known to be dependent on pressure, temperature, and oxygen fugacity. The partitioning reaction is described as:



In a previous study (Righter et al. 1997), the Si partitioning between metal and silicate has been expressed as follows, where with  $X_{Si_{metal}}$  and  $X_{SiO_2_{silicate}}$  the concentrations of Si in metal and  $SiO_2$  in the silicate in wt%:

$$\log D_{Si}^{met/sil} = \log \frac{X_{Si_{metal}}}{X_{SiO_2_{silicate}}} = a + \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} + d \Delta IW \quad (9)$$

However, it has been shown that S and O have both significant effects on the Si partitioning between metal and silicate (Kilburn and Wood 1997; Tsuno et al. 2013). We therefore included two additional terms in the regression,  $\log(1 - X_S^{met})$  and  $\log(1 - X_O^{met})$  where  $X_S^{met}$  and  $X_O^{met}$  are S and O mass fractions of the metals respectively, to take into account of these interactions. Moreover, due to carbon contamination of metals in some multi-anvil experiments with the use of graphite capsules (Corgne et al. 2008; Berthet et al. 2009; Boujibar et al. 2014), we also added a term  $\log(1 - X_C^{met})$  where  $X_C^{met}$  is the mass fraction of carbon in metal. Although activity coefficients of the light elements in Fe-alloys can be described with more complex relations (Ma 2001), we used the classical expressions in our model to make it more comprehensible for the core formation modeling. Equation (9) hence becomes:

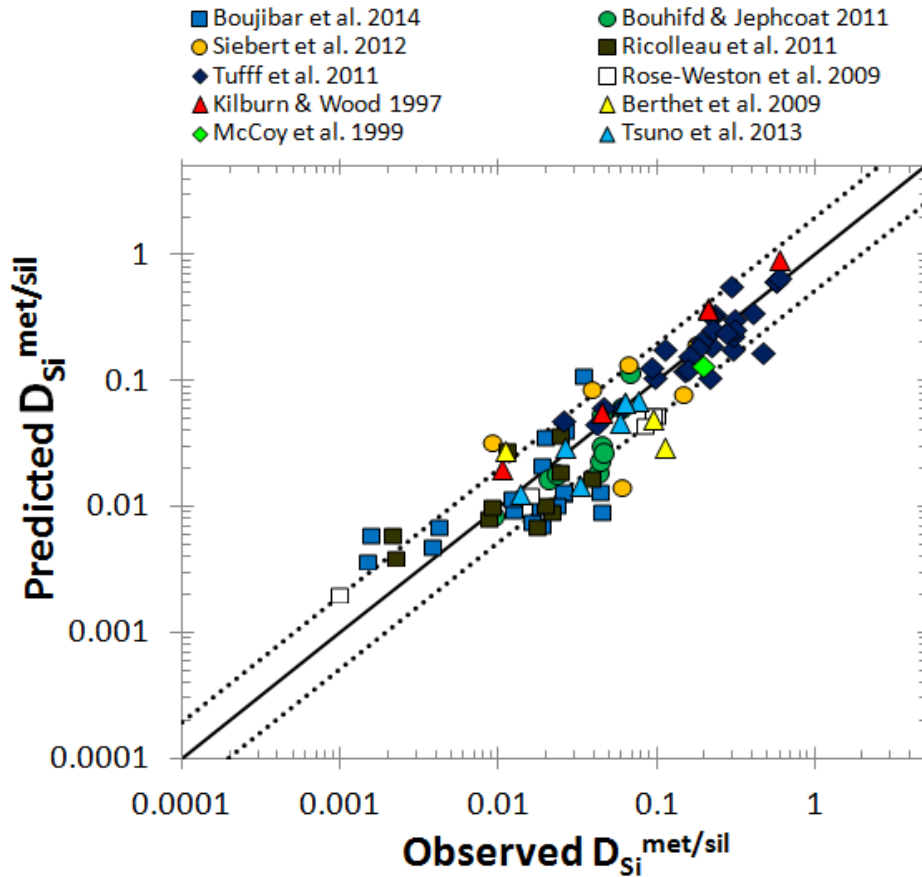
$$\log D_{Si}^{met/sil} = a + \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} + d\Delta IW + e \log(1 - X_S^{met}) + f \log(1 - X_O^{met}) + g \log(1 - X_C^{met}) \quad (10)$$

We used previous data sets (Kilburn and Wood 1997; McCoy et al. 1999; Berthet et al. 2009; Rose-Weston et al. 2009; Bouhifd and Jephcoat 2011; Ricolleau et al. 2011; Tuff et al. 2011; Siebert et al. 2012; Tsuno et al. 2013; Boujibar et al. 2014) where pressure was comprised between 1 bar and 74 GPa, temperature from 1500 °C and 4127 °C and oxygen fugacity from -

6.6 to -0.6 log units below IW buffer, to refine the best values of the different parameters of Eq. 10:

$$\log D_{Si}^{met/sil} = -1.85(\pm 0.06) - \frac{4765}{T} (\pm 145) + \frac{70.82P}{T} (\pm 10.5) - 0.621\Delta IW (\pm 0.017) + 4.79(\pm 7.6) \log(1 - X_S^{met}) - 8.326 (\pm 6) \log(1 - X_O^{met}) - 13.89 (\pm 4.9) \log(1 - X_C^{met}) \quad (11)$$

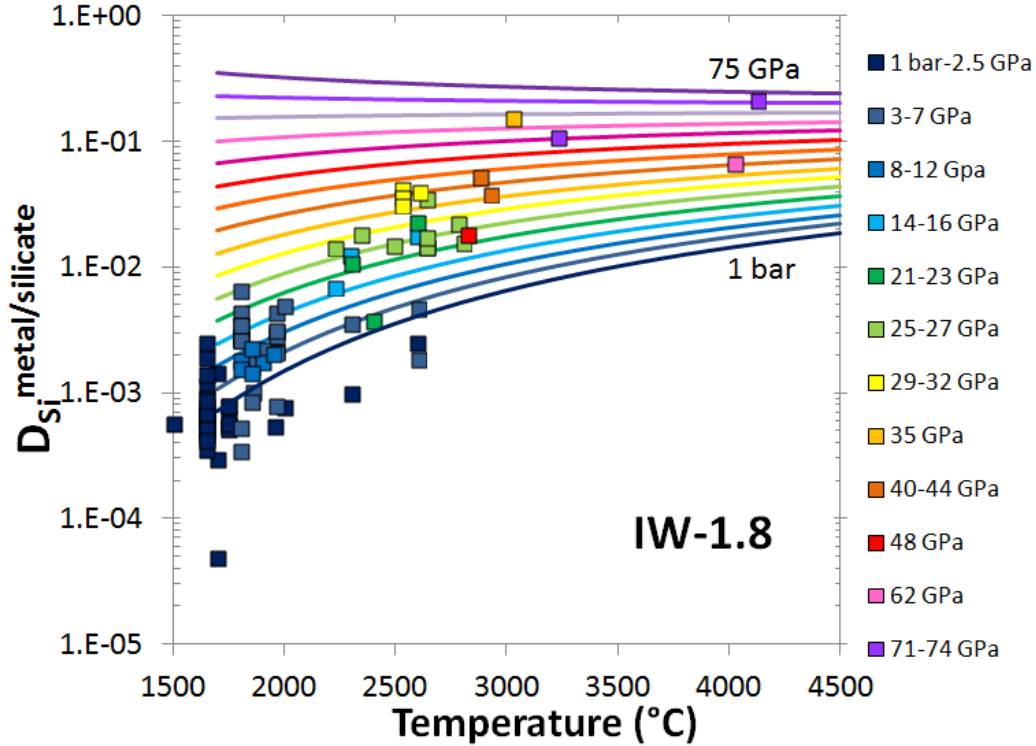
For each experimental conditions, we then recalculate theoretical  $D_{Si}^{met/sil}$  value using this equation and compare it with the experimental value (Figure V 3). The error on the determination of  $\log D_{Si}^{met/sil}$  is found of 0.29, using Eq. 6.



**Figure V 3** Comparison between Si partition coefficient between metal and silicate ( $D_{Si}^{met/sil}$ ) determined experimentally and predicted by multi-variable linear regression (Eq. 11). Thick and dotted lines represent the 1:1 correspondance and the  $\sigma$  error of our regression ( $\sigma = 0.29$ ), respectively. The experimental data used in the regression are from Boujibar et al., 2014; Bouhifd & Jephcoat, 2011;

*Siebert et al., 2012; Ricolleau et al., 2011; Tuff et al., 2011; Rose-Weston et al., 2009; Kilburn & Wood, 1997; Berthet et al., 2009; McCoy et al., 1999; Tsuno et al., 2013.*

We also plotted the measured Si partitioning coefficient corrected (i) for the difference in oxygen fugacity between the experimental  $fO_2$  and the reference value of IW-1.8 and (ii) by suppressing the effect of the light element content in the metal alloy. As for O, Si becomes more siderophile with increasing pressure. The effect of temperature is also pressure dependent. At pressures below 60 GPa,  $D_{Si}^{met/sil}$  increases with temperature, while at higher pressures, temperature has negligible effects on Si partitioning. It results in a  $D_{Si}^{met/sil}$  increase by two orders of magnitude when increasing pressure from 1 bar to 75 GPa, for an oxygen fugacity of IW-1.8 and a temperature of 3000 K (Figure V 4). In addition, the respectively negative and positive effect of S and O, on  $D_{Si}^{met/sil}$  are in agreement with previous studies (Kilburn and Wood 1997; Bouhifd and Jephcoat 2011; Tsuno et al. 2013). The presence of C in metal increases also the Si partition coefficient (see Eq. 11).



**Figure V 4**  $D_{Si}^{met/sil}$  corrected from the initial values to a constant oxygen fugacity (IW-1.8) and a constant chemical composition of the metal (which is considered free of any other light element than Si). The plotted curves are isobars calculated using Eq. 11 for pressures comprised between 1 bar and 75 GPa, the interval between each curve being of 5 GPa.

### 3. Continuous core segregation models

The process of core-mantle segregation operates continuously along the Earth accretion in conjunction with the presence of a magma ocean. Therefore, the conditions of metal-silicate equilibration, which includes pressure, temperature and oxygen fugacity, evolve with the size of the growing planet (Wade and Wood 2005). We list below the set of basic hypotheses necessary to calculate the metal-silicate partitioning of the light elements. In our model, we consider a series of accretion steps where meteoritic material accounting for 1% the mass of the actual Earth

is added to the planetary surface. The silicate fraction of the meteoritic material remains at the planetary surface, whereas the metal droplets equilibrate with the primitive mantle at all mantle depths from the surface down to the basis of the magma ocean. The equilibration at each depth induces a modification of the metal and silicate compositions. After the metal droplets reach the base of the magma ocean, we consider that the metal accumulates into a diapir at the base of the magma ocean which then descends through the remaining mantle into the core without further chemical equilibration with the (solid) mantle. The basic hypotheses in our model are the following:

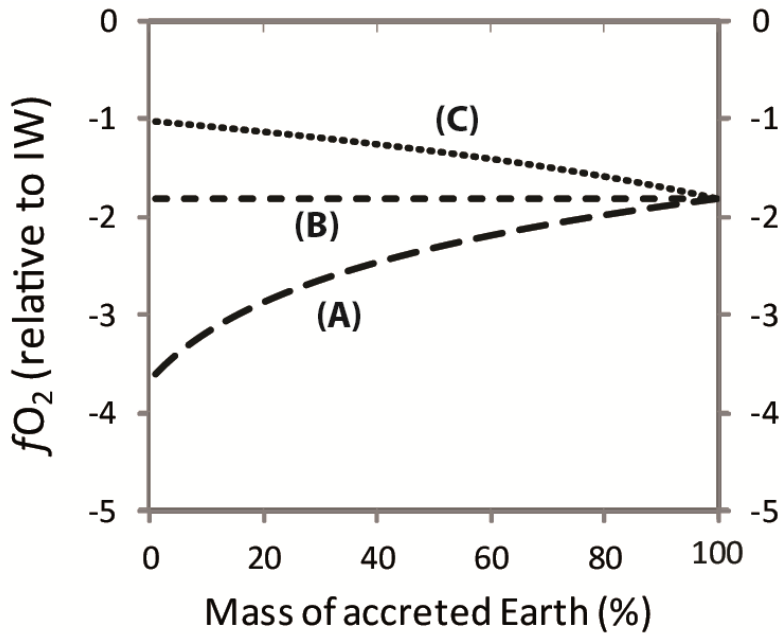
- (i) Based on experimental determinations of partition coefficients, the mantle abundances in moderately siderophile elements suggest a final metal-silicate equilibrium between metallic droplets and a magma ocean at a depth equivalent to about 50% that of core-mantle boundary (CMB) (Wade and Wood 2005; Rubie et al. 2011; Siebert et al. 2013). The basis of the magma ocean could be slightly deeper. Indeed, kinetic modeling showed that the time required for metal-silicate equilibration is much higher than the cooling time of the magma ocean, as soon as the metallic droplets coalesce in large diapirs (Rubie et al. 2003). Moreover, a recent study based on fluid dynamics experiments showed that the high energy impact of planetesimals lead to an efficient equilibrium between metal and silicate phases during planetary accretion (Deguen et al. 2014).
- (ii) Temperatures of metal-silicate equilibration are considered equivalent to the mantle liquidus. We adopt the temperatures previously determined for pyrolite below 25 GPa (Litasov and Ohtani 2002) and a chondritic mantle above 25 GPa (Andrault et al. 2011).
- (iii) The oxidation condition prevailing at the different stages of the planetary accretion has major effect on final composition of the different Earth's reservoirs. However, this parameter remains the most controversial. A recent study even suggests that the classical technique based on modeling the mantle abundances of siderophile elements is inefficient to retrieve information on the history of oxygen fugacity along the accretion process (Siebert et al. 2013). Nevertheless, the  $fO_2$  effect must be taken into account in our model and, for this, we consider three possible paths of oxygen fugacity with planetary size (Figure V 5):
  - Model A: a  $fO_2$  increase from IW-3.6 to the present day value of IW-1.8. This hypothesis is in agreement with Earth initially accreted from reduced meteoritic

material and progressive increase of the  $fO_2$  due to (i) later accretion of oxidized material (Wänke and Dreibus 1988), or (ii) large dissolution of Si in the core with increasing size of the planet. This effect would induce release of oxygen in the mantle due to mantle  $SiO_2$  decomposition (Javoy et al. 2010).

- Model B: a constant oxygen fugacity of IW-1.8.
  - Model C: a  $fO_2$  decrease from IW-1 to IW-1.8 that would be compatible with (i) accretion of meteoritic material more and more reducing with accretion time or (ii) large dissolution of O in the metallic core with increasing size of the planet (Rubie et al. 2004).
- (iv) Chemical composition of the silicate fraction of building blocks is considered to be similar to that found in enstatite chondrites, pyrolite and carbonaceous chondrites, for accretion models (A), (B) and (C), respectively. It involves a  $SiO_2$  content of the silicate of 50 wt% in the models (A) and (C), and 45 wt% in model (B).
- (v) The S bulk concentration of Earth was fixed to 0.65 wt%, according to its estimation from the volatility trend of elements (Palme and O'Neill 2003).
- (vi) Carbon is siderophile in reducing conditions and its partitioning to Fe-rich metals increases with pressure (Schönbächler et al. 2010; Dasgupta et al. 2013). Due to its volatility, carbon is expected to be highly depleted in bulk Earth compared to carbonaceous chondrites. Cosmochemical constraints suggest an upper limit of 1.1 wt% for its concentration in the core (Schönbächler et al. 2010). We therefore considered two end member models, with 0 and 1.2 wt% C in the core.
- (vii) On the other hand, the mantle abundances of W and Mo require the late addition of S, or both S and C, to the Earth's core at the final stages of accretion. We therefore considered two scenarios of volatile accretion. In a first scenario S and C are accreted conjointly along the entire accretion process and, in a second, sulphur is added only after the Earth acquired 80 % of its final mass.
- (viii) At each condition of metal-silicate equilibration, we first calculate the O partitioning coefficient that is mostly dependent on P, T and  $fO_2$ . Indeed, as demonstrated above, the O partitioning into the core is not significantly affected by the presence of the other light elements.



(ix) Then, the partitioning coefficient of Si and S, which are mutually dependent, are calculated (based on Eq. 10 above and Eq. 11 in Boujibar et al., 2014) using an iterative procedure. We first fix an arbitrary S-concentration in the metal droplets; calculate a corresponding Si-content, which value is then used to recalculate the S partition coefficient. This procedure is repeated until the S and Si concentrations in the metal remains constant between two iterations.

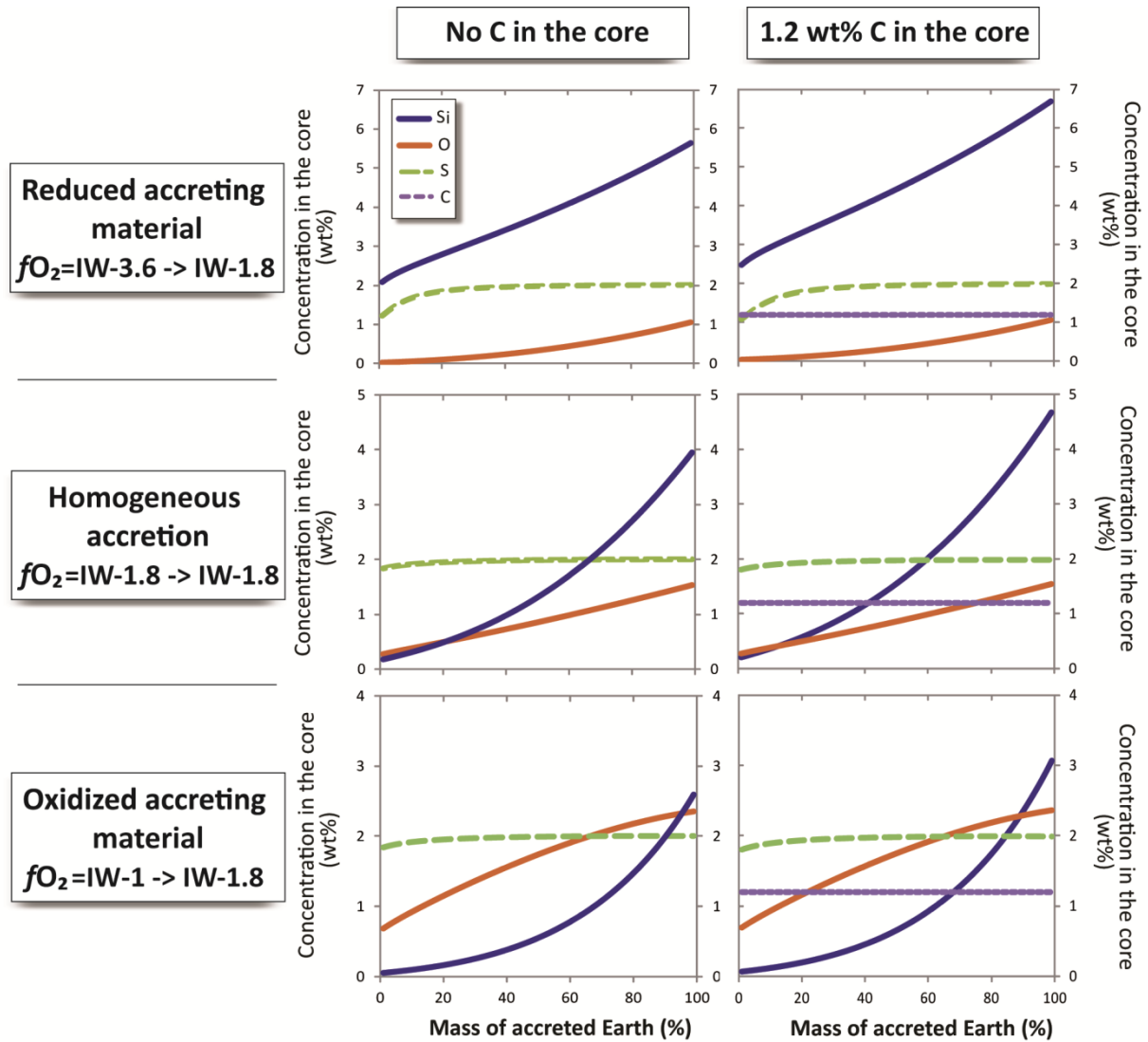


**Figure V 5** Three possible paths of oxygen fugacity during Earth accretion that consider either a progressively oxidizing Earth accreted with reduced material (models A), a constant oxygen fugacity (model B) or  $fO_2$  conditions becoming more reducing with time (C).

## 4. Chemical composition of the Earth's core

We first considered models where S and C are accreted progressively. We obtain a total amount of light elements in the core ranging from 7.5 to 11 wt%, which is in agreement with the

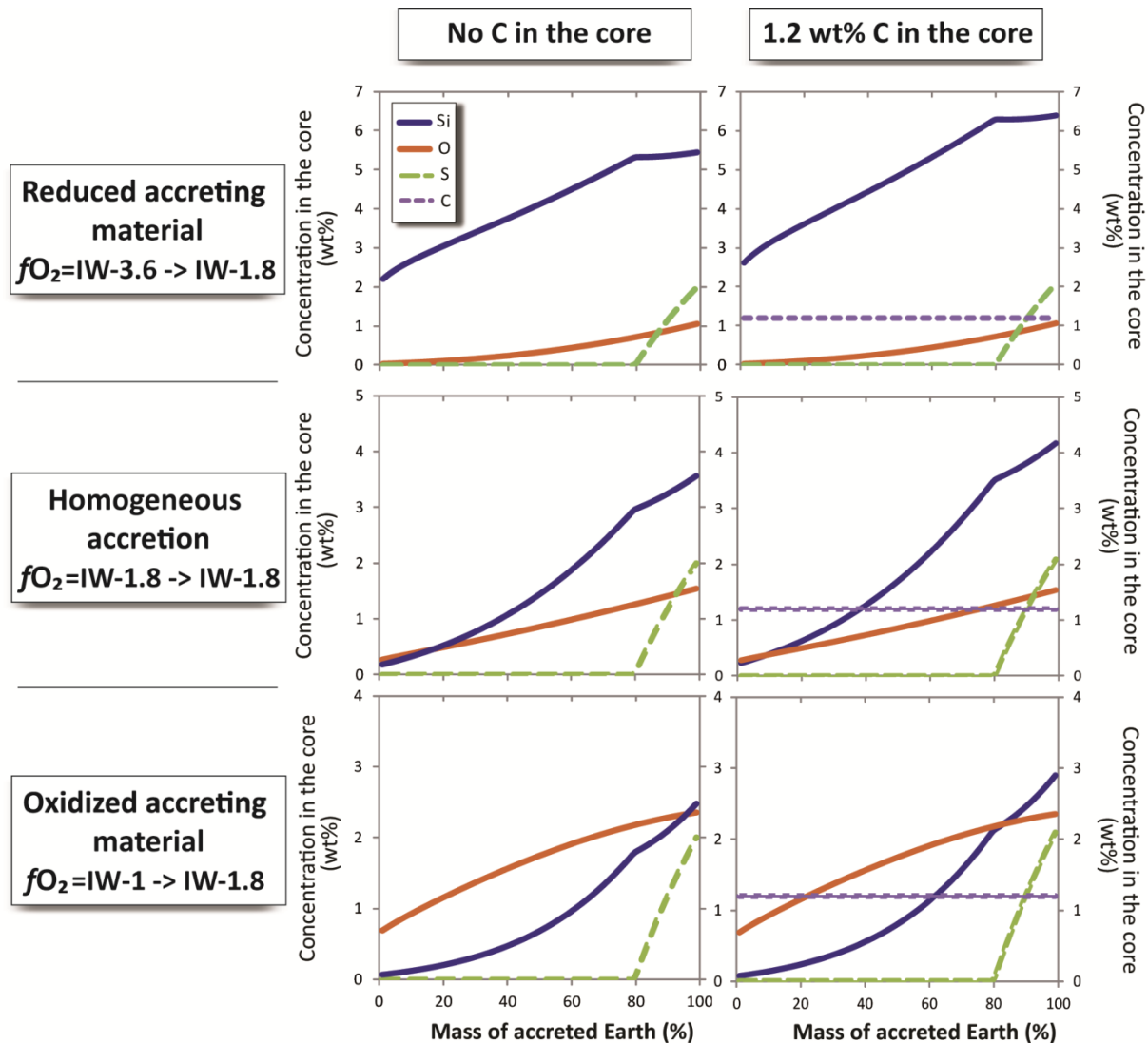
classical estimation of the light elements content based on seismological measurement of the core density deficit compared to pure Fe (Figure V 6). Because of the estimated bulk 0.65 wt% sulphur accreted in Earth and its relative highly siderophile behavior, all  $fO_2$  models yield S concentration of 2 wt% in the core in agreement with the geochemical estimations (Allègre et al. 1995; Palme and O'Neill 2003; Boujibar et al. 2014). Oxygen concentration of the core ranges between 1 to 2.4 wt%, depending on the considered oxygen fugacity model. This relatively low O-content is in agreement with recent measurements of density and sound velocity in the Fe-S-O system (Huang et al. 2011). On the other hand, Si content of the core is found to be largely dependent on the evolution of the  $fO_2$  during accretion. Model (A) of initial Earth's accretion at very reducing conditions yields Si, O and S core concentrations of 5.5 to 7 wt%, 1 wt%, and 2 wt%, respectively. Model with constant oxygen fugacity yields 4 to 4.5 wt% Si, 1.5 wt% O and 2 wt% S, whereas an Earth made of oxidized material would have a core composed of 2.6 to 3 wt% Si, 2.4 wt% O and 2 wt% S. As expected, more Si, or more O, are found in the core when considering more reducing or more oxidizing conditions for the Earth's accretion, respectively.



**Figure V 6** Chemical compositions of the Earth's core obtained for models where S is accreted continuously along accretion. Calculations are operated for the three considered oxygen fugacity paths (see Figure V 5) and for a C-free core (left) and a core containing 1.2 wt% C (right). Sulfur concentrations of the core are obtained from Boujibar et al. (2014) and Si and O contents from the thermodynamic models of the present study.

When volatiles are added at the final stages of accretion, the total amounts of light elements in the core (7 to 11 wt%) are found similar to that obtained with their progressive accretion (Figure V 7). Difference between the two types of models resides in a slight decrease of the Si concentration acquired by the core. The model of Earth built with reduced materials yields a core

with 5.4 to 6.4 wt% Si, 1 wt% O and 2 wt% S. The model of constant oxygen fugacity leads to 3.5 to 4 wt% Si, 1.5 wt% O and 2 wt% S, whereas the model of Earth accreted with oxidized material yields 2.5 to 3 wt% Si, 2.4 wt% O and 2 wt% S.



**Figure V 7** Chemical compositions of the Earth's core obtained for models of late accretion of S at the last 20 % of accretion. Calculations are operated for the three considered oxygen fugacity paths (see Figure V 5) and for a C-free core (left) and a core containing 1.2 wt% C (right). Sulfur concentrations of the core are obtained from Boujibar et al. (2014) and Si and O contents from the thermodynamic models of the present study.

In all these models, we fixed the sulfur content of the core to 2 wt% because of the hypothesis of fixed bulk sulfur budget in Earth to 0.65 wt%. Thermodynamic models show that the presence of S in the core affects the Si partitioning between core and mantle (see above). In order to evaluate this effect, Si concentration of the core has been calculated with the presence of 6 wt% S, as suggested by the comparison of the geophysical data with the density and bulk moduli of Fe-alloys at high pressure and temperature (Morard et al. 2013). The Si content of the core is lowered to values of  $5 \pm 0.4$  wt%,  $3.5 \pm 0.3$  and  $2.3 \pm 0.2$  wt% in the models of reducing conditions (A), constant oxygen fugacity (B) and oxidized conditions (C) respectively.

## **5. Implications for the terrestrial building material**

Our calculations show a maximum O-content in the core of 2.5 wt%, even in the hypothesis of Earth accreted from oxidized meteoritic materials, in agreement with previous study (Ricolleau et al. 2011). A maximum O dissolution in liquid Fe of  $\sim 2.4$  wt% is reached at the latest conditions of core-mantle equilibration (50 GPa, 3300 K and  $f_{O_2} \sim IW-1.8$ ). The chondrites are known to have different oxidation states that can be expressed by their bulk O concentrations. The only chondrites that have the same range of O concentration than the bulk Earth (30 to 32 wt% O) are enstatite chondrites. The accretion of Earth with ordinary or carbonaceous chondrites, that contain 35 wt% to 46 wt% O, can only be possible with the sequestration of 3.5 to 8 wt% O or 5.5 to 19 wt% O respectively. Hence the amplitude of O dissolution in the core, found with our models (1 to 2.4 wt%) is insufficient to explain the contrast between the terrestrial oxidation state (with a large Fe-rich core and 8 wt% FeO in the mantle) with that of oxidized meteorites. Hence, Earth and Mars could not be accreted from a similar chondritic material with the same oxidation state as proposed previously (Rubie et al. 2004; Siebert et al. 2013) with the use of enhanced O partitioning coefficients. On the contrary, Earth has likely accreted more reduced meteoritic material than Mars.

On the other hand, our model shows that Earth accretion with reduced material leads to 5.4 to 7 wt% silicon in the core, in agreement with the cosmochemical studies (Allègre et al. 1995;

McDonough 2003; Javoy et al. 2010). Accreting the Earth with an oxidized model yields a lower Si-content in the core, of 2.5 to 3 wt% Si. This value would hardly explain the super chondritic Mg/Si observed for the bulk silicate Earth (BSE), as 5 wt% Si are needed to increase the Mg/Si ratio of the carbonaceous chondrites to that observed in the BSE. On these bases, our model suggest that the most likely nature of the Earth's forming building block are mainly reduced, such as enstatite chondrites, rather than more oxidized material such as carbonaceous chondrites. However the Mg/Si ratio of enstatite chondrites being the lowest of all chondrites, other processes must be invoked to explain the actual high Mg/Si ratio of BSE, such as a collisional erosion of a SiO<sub>2</sub>-rich crust during Earth's accretion (Boujibar et al. submitted).

### **3. Synthèse**

Plusieurs études expérimentales, géophysiques et cosmochimiques s'accordent à considérer la présence de plusieurs éléments légers dans le noyau terrestre externe (par exemple S, O, Si et C). Dans le cadre de cette étude, nous avons examiné le rôle des interactions chimiques entre les éléments légers sur leur partage entre métal et silicate liquides. Des modèles thermodynamiques de partage de Si et O ont été construits sur la base de données expérimentales précédemment publiées. Les résultats montrent que (i) les concentrations en Si et O augmentent avec la pression (P) et la température (T) dans les gammes de P-T caractéristiques de la ségrégation du noyau terrestre, (ii) Si et O deviennent de plus en plus sidérophiles en conditions réduites et oxydantes respectivement, (iii) S, C et Si ont peu d'effet sur le coefficient de partage de l'oxygène et (iv) Si devient plus sidérophile avec la diminution du taux de soufre et l'augmentation des concentrations en O et C.

Des modèles de ségrégation du noyau ont ensuite été développés pour quantifier l'évolution des éléments légers dans le noyau au cours de l'accrétion, pour différents scénarii d'évolution de la fugacité d'oxygène. Il en résulte que la concentration maximale d'O acquise par le noyau est limitée à 2.4 wt%, même pour un modèle d'accrétion où la fugacité d'oxygène est relativement élevée (IW-1 à IW-1.8). Cette valeur est inférieure à la valeur minimale de 3.5 wt% O nécessaire dans le noyau pour expliquer le contraste de redox entre les météorites oxydées et celui de la Terre actuelle (caractérisée par la présence de 8 wt% FeO dans le manteau et d'un noyau de masse équivalente à 32 % la masse totale de la Terre). La Terre et Mars peuvent donc difficilement être construits avec un même matériau chondritique comme il a été précédemment suggéré.

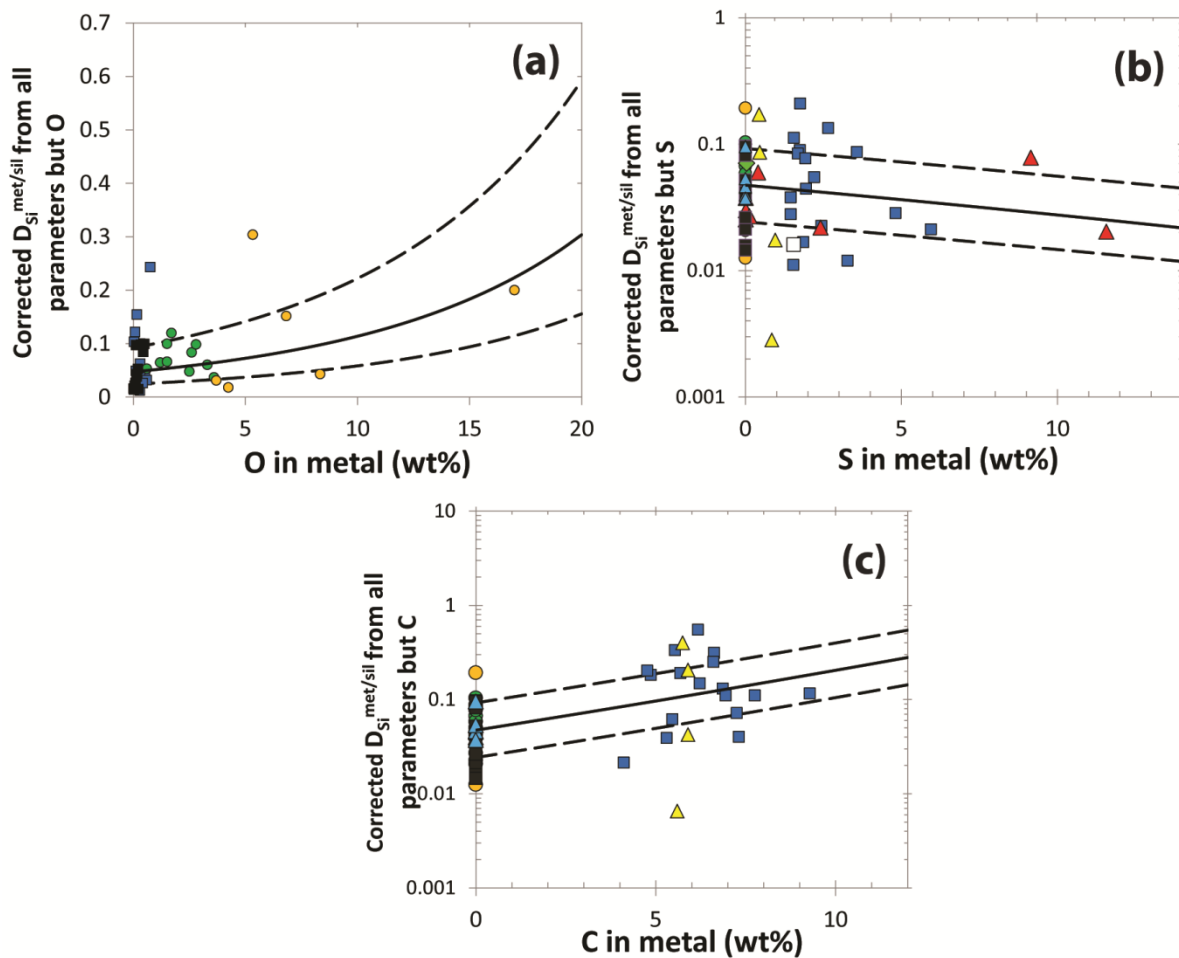
D'autre part, si l'on considère 2 wt% S et 0 à 1.2 wt% C dans le noyau, comme il a été précédemment inféré à partir des études géochimiques, l'accrétion de météorites oxydées aurait limité la concentration de Si dans le noyau à 2.5 - 3 wt%, contrairement à 5.5 – 7 wt% Si avec l'accrétion de météorites réduites. Par conséquent, la Terre doit avoir été principalement formée de matériaux réduits, pour expliquer le rapport super-chondritique Mg/Si de la Terre silicatée. Pour un modèle de Terre formée avec des matériaux réduits lors des premières étapes de

l'accrétion, le noyau terrestre serait composé de 1 wt% O et 5.5 to 7 wt% Si avec les 0 à 1.2 wt% C et 2 wt% S, contraints par la géochimie.



## 4. Perspectives

Afin de contraindre de manière plus précise l'effet des interactions chimiques entre les éléments légers sur leur partage entre métal et silicate, il serait intéressant d'affiner la base de données expérimentales, notamment en effectuant des expériences qui permettent de s'affranchir de certains paramètres, par exemple en restant à une pression et une température constantes ou à une fugacité d'oxygène constante, et tester le rôle de la présence de chaque élément un à un. En effet lors de cette étude, nous avons utilisé des données issues de nombreuses études réalisées dans des conditions différentes et dans le cas de Si, avec un nombre important de variables affectant son coefficient de partage.



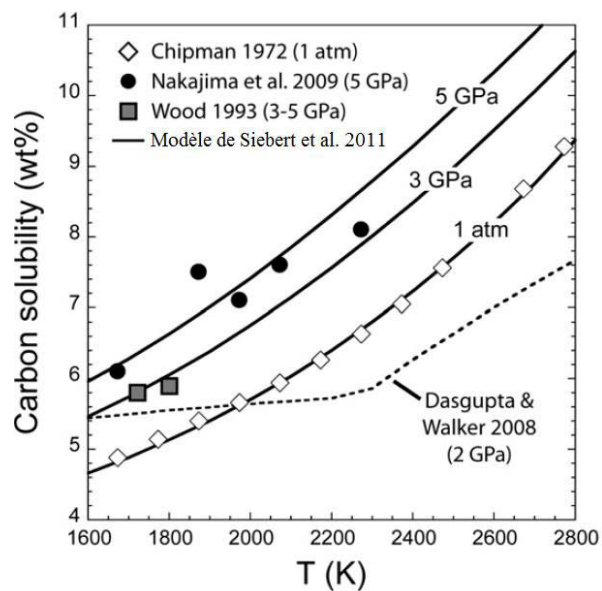
**Figure V 8** Evolution du coefficient de partage de Si entre métal et silicate avec les concentrations en oxygène (a), soufre (b) et carbone (c) dans les métaux. Les valeurs expérimentales sont corrigées des autres paramètres les courbes en trait plein représentent le modèle (Eq. 11) et les courbes en pointillons correspondent aux erreurs sur les différents paramètres considérés du modèle. Les calculs sont réalisés avec  $P=40$  GPa,  $T=3000$  °C,  $fO_2=IW-1.8$ ,  $X_O^{metal} = X_S^{metal} = X_C^{metal} = 0$  wt%, excepté quand l'un des paramètres est une variable. Les symboles sont les mêmes que dans la Figure V 3.

## La

Figure V 8 montre l'effet de chaque élément léger (O, S et C) sur le partage du Si entre métal et silicate, à travers les données expérimentales corrigées des effets des autres paramètres (P, T et  $fO_2$ ), ainsi que celui prédit par le modèle (courbes noires) et l'erreur associée au paramètre considéré (courbes en pointillés). Cette figure montre des erreurs non négligeables sur les différentes interactions chimiques. Pour déterminer de manière plus précise, le rôle de l'O, il est nécessaire d'effectuer des expériences à très hautes pression et température et à des fugacités d'oxygène élevées, pour permettre l'entrée simultanée de l'O et du Si, qui ne peuvent être présents simultanément dans les alliages de fer, qu'à très hautes P-T. Pour affiner la paramétrisation du rôle du soufre, des expériences à des conditions moyennes de P-T sont nécessaires, mais avec des concentrations de S de départ supérieures à celles de la présente étude (>1.6 wt% S dans les matériaux de départ), tout en prenant soin de choisir des pressions et températures qui limitent l'immiscibilité des liquides riches en S et riches en Si (Figure IV 2).

Enfin la présence de carbone dans nos expériences et celles de Berthet et al. (2009), est liée à la solubilisation du C issu des capsules en graphite/diamant dans les alliages de fer liquides. Pour ces échantillons, les concentrations de C dans les métaux étaient donc limitées à une gamme comprise entre 4 et 9 wt%. Pour déterminer de manière plus précise son impact sur le partage de Si, des expériences doivent être réalisées avec des capsules différentes que les capsules en graphite/diamant tout en ajoutant directement du C aux matériaux de départ, afin avoir des concentrations en C dans les métaux intermédiaires entre 0 et 5 wt%. Les modèles thermodynamiques montrent que la solubilité du C dans les alliages de fer liquides augmentait avec la pression et la température (Figure V 9) (Wood 1993; Dasgupta and Walker 2008; Nakajima et al. 2009; Siebert et al. 2011; Dasgupta et al. 2013). Des expériences à hautes P-T

permettraient donc potentiellement d'avoir des concentrations en C supérieures à 9 wt% et donc d'affiner la paramétrisation du rôle du C sur le partage de Si.



**Figure V 9** Solubilité du carbone dans les métaux riches en fer en fonction de la pression et de la température. Les courbes noires sont les modèles calculés par Siebert et al. (2011), les symboles et la courbe en pointillés correspondent à des données expérimentales (Siebert et al. 2011).

# Chapitre VI

Incorporation du fer dans la  
bridgmanite lors de la  
cristallisation de l'océan  
magmatique



## **Chapitre VI**

# **Incorporation du Fe dans la bridgmanite lors de la cristallisation de l'océan magmatique**

---

### **1. Présentation générale**

La cristallisation de l'océan magmatique fait également partie de l'un des événements majeurs qui a conduit à la composition chimique actuelle du manteau terrestre. Il a été précédemment montré à partir du partage des éléments sidérophiles entre manteau et noyau (voir section 7.1.2 Chapitre I), que la base de l'océan magmatique était localisée à une profondeur moyenne équivalente à 50% celle de la limite manteau-noyau (Siebert et al. 2013). Le calcul de la pression régnant à la base de cet océan magmatique au cours de l'accrétion (voir Annexe 5) indique qu'à partir du moment où la Terre a atteint ~30% de sa masse actuelle, la base de l'océan magmatique était dominée par des équilibres chimiques entre métal liquide, bridgmanite (pérovskite magnésienne) et silicate liquide. D'autre part, la bridgmanite  $\text{Al}-(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$  est la phase majeure de la Terre silicatée et constitue 80% de la masse du manteau terrestre. Il est donc important de bien contraindre les équilibres entre bridgmanite, silicate liquide et métal liquide.

Des études antérieures ont suggéré que la bridgmanite pouvait incorporer du  $\text{Fe}^{3+}$  dans sa structure malgré des conditions réductrices et donc que sa cristallisation lors du refroidissement de l'océan magmatique contribuerait à l'augmentation de la fugacité d'oxygène du manteau (voir section 6.2.3.3 Chapitre I) (Wade and Wood 2005; Wood et al. 2006). En effet, il a été précédemment montré que le mécanisme prédominant de l'insertion du  $\text{Fe}^{3+}$  dans la bridmanite

Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> était sa substitution couplée avec l'Al dans les sites dodécaédrique et octaédrique de Mg et Si respectivement (Lauterbach et al. 2000; Andraut 2007). Ce mécanisme de substitution (A), considéré majoritaire, fait partie des deux types de substitution des cations trivalents dans la bridgmanite, qui peuvent être exprimées avec la notation Kröger-Vink (Kröger and Vink 1956) par:



Des études ont ensuite montré que l'augmentation de l'Al ou du rapport Fe/(Fe+Mg) favorisait l'entrée du Fe<sup>3+</sup> dans la bridgmanite (Frost and Langenhorst 2002). A partir de ces observations, il a donc été suggéré que ces deux paramètres étaient les seuls paramètres contrôlant l'insertion du Fe<sup>3+</sup> dans la bridmanite et qu'elle était alors indépendante de la fugacité d'oxygène (Frost et al. 2004; Frost and McCammon 2008). De plus il a été proposé que cette substitution couplée de l'Al et du Fe<sup>3+</sup> pouvait forcer le Fe<sup>2+</sup> à dismuter en Fe<sup>0</sup> et Fe<sup>3+</sup> (réaction (7) Chapitre I), et ainsi permettre au manteau actuel de s'oxyder de manière intrinsèque après séquestration du Fe<sup>0</sup> dans le noyau (Frost et al. 2004; Wade and Wood 2005; Wood et al. 2006).

Toutes ces études ont cependant été réalisées dans des conditions d'oxydation proches des tampons IW et Re/ReO<sub>2</sub> (qui est plus oxydant que IW), donc à des fugacités d'oxygène relativement élevées par rapport aux conditions d'oxydation caractéristiques de la ségrégation du noyau (IW-4 à IW-1.5 maximum) (Javoy et al. 2010; Boujibar et al. submitted). D'autre part, de larges incertitudes persistent en ce qui concerne les relations entre la concentration de l'Al, le rapport Fe/(Fe+Mg), la fugacité d'oxygène et l'insertion du Fe<sup>3+</sup> dans la bridgmanite. En particulier, de récentes études ont montré que la présence de Fe<sup>3+</sup> dans la bridgmanite était dépendante de la nature de la capsule utilisée pour contenir les échantillons (Nakajima et al. 2012), et qu'à des fugacités d'oxygène élevées, aucune corrélation entre Al et Fe<sup>3+</sup> n'était observée (Hummer and Fei 2012).

Nous avons donc réalisé dans le cadre de cette étude, des expériences à la presse multi-enclumes, à des fugacités d'oxygène caractéristiques de la ségrégation du noyau terrestre (IW-1.5 à IW-2), dans le champ de stabilité de la bridgmanite (~24-25 GPa) à des températures comprises

entre le solidus et le liquidus des silicates. Nous avons ensuite mesuré la concentration de Fe<sup>3+</sup> dans la bridgmanite à l'aide de spectres XANES ainsi que la fugacité d'oxygène des échantillons grâce aux équilibres entre silicate et métal liquide. Les résultats de cette étude sont présentés sous forme d'un article en révision chez *American Mineralogist*.



## **2. Incorporation of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in bridgmanite (Mg-Perovskite) in the context of a crystallizing magma ocean**

*Article en révision chez American Mineralogist*

Asmaa BOUJIBAR<sup>1,2,\*</sup>, Nathalie BOLFAN CASANOVA<sup>1,2</sup>, Denis ANDRAULT<sup>1,2</sup>, Mohamed Ali BOUHIFD<sup>1,2</sup>, Nicolas TRCERA<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université Blaise Pascal, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France.

<sup>2</sup> CNRS, UMR 6524, IRD, R 163, 5 rue Kessler, F-63038 Clermont-Ferrand Cedex.

\* Corresponding author.

<sup>3</sup> Synchrotron SOLEIL, F-91192, Gif Sur Yvette, France

### **Abstract**

Using large volume press, samples with bridgmanites (Bg) in equilibrium with both a silicate melt and a liquid Fe-alloy were synthesized in order to replicate the early period of core-mantle segregation and magma ocean crystallization. We observe that the Fe partition coefficient between Bg and silicate melt ( $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}}$ ) varies strongly with the degree of partial melting (F). It is close to 1 at very low F and adopts a constant value of  $\sim 0.3$  for F values above 10 wt%. In the context of a partially molten mantle, larger F (closer to liquidus) should yield Fe-depleted Bg grains floating in the liquid mantle. In contrast, low F (closer to solidus) should yield buoyant pockets of silicate melt in the mostly-solid mantle.

We also determined the valence state of Fe in these Bg phases using X-Ray absorption near-edge spectroscopy (XANES). Combining our results with all available data sets, we show a redox state of Fe in Bg more complex than generally accepted. At our reducing oxygen fugacities ( $fO_2$ ) ranging from IW-1.5 and IW-2, the measured Fe<sup>3+</sup> content of Bg is found moderate ( $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe} = 21 \pm 4 \%$ ) and weakly correlated with Al-content. When  $fO_2$  is comprised between IW-1 and IW, this ratio is correlated with both Al-content and oxygen fugacity. When  $fO_2$

remains between IW and Re/ReO<sub>2</sub> buffers, Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratio becomes independent of  $fO_2$  and exclusively correlated with Al-content.

Due to the incompatibility of Fe in Bg and the variability of its partition coefficient with the degree of melting, fractional crystallization of the magma ocean can lead to important chemical heterogeneities that will be attenuated ultimately with mantle stirring. In addition, the relatively low Fe<sup>3+</sup>-contents found in Bg (21 %) at the reducing conditions (IW-2) prevailing during core segregation seem contradictory with the 50 % previously suggested for the actual Earth's lower mantle. This suggests the presence of 1.7 wt% Fe<sup>3+</sup> in the lower mantle, which reduces the difference with the value observed in the upper mantle (0.3 wt%). Reaching higher concentrations of trivalent Fe requires additional oxidation processes such as the late arrival of relatively oxidized material during the Earth accretion or interaction with oxidized subducting slabs.

**Keywords:** Bridgmanite, lower mantle, magma ocean, melting, partitioning, redox, ferric iron, XANES.

## **Introduction**

During the process of Earth accretion, as soon as the Earth achieved about 30% of its present-day mass, the floor of the magma ocean reached a pressure sufficient to enter the stability domain of bridgmanite (Al-bearing (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> with perovskite-type structure, Bg). As Bg represents 80% of the mass of the lower mantle, the phase relations between Bg and melt are key parameters in understanding the early, as well as the actual, mantle dynamics. As a matter of fact, two recent studies report contradictory results on the partitioning of Fe between Bg and melt at very high pressures, leading to an open controversy about the buoyancy of silicate melts potentially present today in the D''-layer sitting just above the core-mantle boundary (Andrault et al., 2012; Nomura et al., 2011). Concerning the early period when the Earth was partially molten, it is unclear how bridgmanite has controlled the redox conditions during magma ocean crystallization.

It has been proposed that Al-bearing silicate Bg displays a major ability to incorporate Fe<sup>3+</sup> even under reducing conditions (Lauterbach et al., 2000; McCammon, 1997). As point

defects can have strong effects on the physical and chemical properties, like electrical conductivity (Xu et al., 1998), trace element partitioning (Jackson et al., 2014; Liebske et al., 2005; Walter et al., 2004) and compressibility (Andrault et al., 2007), several studies have investigated the mechanism of Fe<sup>3+</sup> incorporation in Bg. The predominant mechanism of Fe<sup>3+</sup> insertion in Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> is the coupled substitution of Al for Mg and Si (Andrault et al., 2007; Frost and Langenhorst, 2002; Lauterbach et al., 2000) in their respective dodecahedral and octahedral sites.

Both the Al content and the Fe/(Fe+Mg) molar ratio of bridgmanite have been previously reported to enhance the solubility of Fe<sup>3+</sup> in Bg (Frost and Langenhorst, 2002; Lauterbach et al., 2000). On the other hand, the fact that Fe<sup>3+</sup> content in Al-bearing bridgmanite was found to be independent on capsule material (Re or Fe; i.e. more oxidizing or reducing conditions) suggests that the Fe<sup>3+</sup> incorporation could be independent of the  $fO_2$  (Frost et al., 2004; Frost and McCammon, 2008). This conclusion has been challenged by the report of a strong dependence of Fe<sup>3+</sup> incorporation in Al-free Bg with  $fO_2$  and nature of the capsule material (Nakajima et al., 2012). Moreover, it has been shown that with compositions equivalent to the bulk silicate Earth, the Fe<sup>2+</sup> in Bg disproportionates into Fe<sup>3+</sup> and Fe metal (Frost et al., 2004; Lauterbach et al., 2000). Such process implies that Bg acts as a “sink for ferric iron” (McCammon, 1997).

All these experimental studies were conducted in a limited range of  $fO_2$ , between 1 log unit below the iron/wüstite (IW-1) and the Re/ReO<sub>2</sub> buffer, (~IW+7, (Pownceby and O'Neill, 1994)). Such  $fO_2$  conditions contrast sharply with the highly reducing  $fO_2$ , potentially down to IW-4, prevailing during the two major events of the early Earth differentiation: core formation and crystallization of the magma ocean (Javoy et al., 2010; Wade and Wood, 2005). The aim of this study is to investigate the incorporation of iron in Bg and its redox state during magma ocean crystallization under reducing conditions. We also report on the partitioning of major elements (Mg, Si, Fe, Al) between Bg and melt as a function of the degree of partial melting. A major question that we want to address is the role of bridgmanite crystallization on the redox state of the primitive mantle. For this, we conducted a series of experiments using a multi-anvil press at 25 GPa and temperatures comprised between the solidus and the liquidus of the silicate, and at oxygen fugacities down to IW-2. We determined the chemical compositions of the different

phases using electron microprobe and the valence state of Fe using X-Ray absorption near-edge spectroscopy (XANES).

## **Methods**

### ***Sample syntheses***

Starting compositions consist of synthetic enstatite chondrites composed of 68 wt% silicate and 32 wt% metal with variable S and Si contents in the metal and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the silicate (Supplementary Table 1). The silicates were prepared by finely mixing dried ultra-pure oxides and carbonates (SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). The silicate mixtures were dried and decarbonated overnight at 1000°C. The metal powders were prepared by finely mixing ultra-pure Fe, Ni, Si, FeS, Co and Mn. The starting compositions, obtained by intimately mixing the silicates and the metals, were kept in a vacuum oven to avoid hydration.

Our syntheses were performed using graphite capsules that transform into diamond at high-pressures and high-temperatures. It follows a contamination of the metal by carbon that was estimated to vary from 6.5 to 13.3 wt% C as a function of the experimental conditions. We preferred the use of graphite compared to MgO capsule, because carbon does not react with the silicate melt, while its effect on the metal composition and thus on oxygen fugacity (see below), can be measured and calculated respectively. MgO capsule would have reacted with the silicate melt, making it impossible to infer the chemical fractionation at constant bulk composition. For instance, adding some MgO to a composition like that of enstatite chondrite yields disappearance of free SiO<sub>2</sub> and formation of olivine, which disables the study of the melting properties of this chondrite.

We performed experiments at 25 GPa and temperatures ranging from 1400 to 2300°C using the Kawai-type 1500-ton multi-anvil press of the Laboratoire Magmas et Volcans (Table 1). We used tungsten carbide cubes with 4 mm truncations, Cr-doped MgO octahedra of 10 mm length as pressure media and graphite capsules. The pressure calibration was previously described by (Boujibar et al., 2014). Heating and thermal insulation of the experimental charge were ensured by a LaCrO<sub>3</sub> furnace and a ZrO<sub>2</sub> sleeve, respectively. To protect the samples from La and Cr contamination, MgO sleeves were placed between the furnace and the capsule. We

disposed alumina cylinders on each side of the capsule to enhance the pressure. Temperature was measured in two reference experiments with a W<sub>5</sub>Re/W<sub>26</sub>Re thermocouple up to 2300°C. For these experiments, temperature was estimated using the relationship between electrical power and temperature obtained from the thermocouple-bearing experiments. For all the other experiments, we did not use thermocouple to avoid sample contamination by W and Re.

**Table 1** Experimental conditions and products.

Run	Temperature (°C)	Starting Material	Products	Time (min)	$fO_2$ (relative to IW)	Degree of melting*
#104	1900	EC-w/S-ISi	2 Pv - st - melt - Khol - met	60	-2.06	1.5
#108	1900	EC-hAl-w/oS	2 Pv - st - melt - met	130	-1.93	6.1
#122	2050	EC-w/oAl-w/oS	Pv - melt - met	120	-2.01	69
#103	1900	EC-w/S-hSi	2 Pv - maj - st - melt - met	60	-1.73	8.7
#129	1900	EC-w/oS	2 Pv - st - melt - met	180	-1.49	6.1

\* Degree of melting of the silicate phase, given in weight % and determined by mass balance calculations.

In our experiments, we conducted fractional crystallization, rather than sample partial melting, which yielded sufficiently large crystals of Bg (Tsuruta and Takahashi, 1998). After reaching the target pressure, we heated the samples above the liquidus temperature of the silicate fraction, then cooled rapidly (in less than one minute) to the target temperature comprised between the solidus and the liquidus, and maintained this temperature for 30 min to 3 h (Supplementary Fig. 1). This plateau was obtained by maintaining the electrical power constant, which is expected to induce a slow decrease of the temperature, due to the progressive degradation of the furnace efficiency. By using this method, we could increase the grain size in our charges and help segregation of the melt into pools large enough for electron probe microanalyses. As all charges have been completely molten at some point, we avoided the presence of relict solids, especially any metal inclusions within the Bg crystals or at their grain boundaries.

### **Chemical analyses**

Phase relations and chemical compositions (Tables 1-2 and Supplementary Table 2) were determined using the CAMECA SX100 electron probe micro-analyzer (EPMA) of the Laboratoire Magmas et Volcans. We used an accelerating voltage of 15 kV with a 2 to 20  $\mu\text{m}$  (defocused) electron beam. All phases were analyzed at 15 nA except the Bg that was analyzed at 2 nA to avoid amorphization. Standards were pure metals and silicates such as forsterite, wollastonite, corundum, albite, orthose, fayalite,  $\text{MnTiO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ZnS, Fe, Ni, Si, Mn and Co.

### **Oxygen fugacity**

We calculated the  $fO_2$  in our samples using the equilibrium between Fe metal and the silicate melt:



The  $fO_2$  is estimated relative to the Fe/FeO buffer ( $\Delta IW$ ) following the expression:

$$\Delta IW = 2 \log \left( \frac{X_{\text{FeO}}^{\text{sil}} \gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{X_{\text{Fe}}^{\text{met}} \gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}} \right) \quad (2)$$

where  $X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  are the mole fractions of FeO in the silicate melt and Fe in the metal, respectively. The activity coefficient of Fe in the metal ( $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}$ ) was derived from the online metal activity calculator provided by the University of Oxford (Wood et al., 2013). We considered an activity coefficient of FeO in the silicate melt ( $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ ) of 1.7, in agreement with previous experimental and thermodynamic estimations (O'Neill and Eggins, 2002).

**Table 2** Results of the pre-edge fitting of standards and Pv unknowns and compositions of the analyzed Pv.

	Sample	No. collected spectra	Total area	Centroid energy (eV)	Fe <sup>3+</sup> /ΣFe (%)	Atoms per three oxygens					ΣFe/(ΣFe+Mg)	
						Mg	Fe <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Al	Si		Total
		4 different										
Standards	Andradite	angles	0.079 (04)	7114.17 (16)	100							
	Siderite	4	0.066 (10)	7112.69 (06)	0							
	Bridgmanite*	8	0.110 (10)	7113.01 (05)	22							
	SC opx*	4	0.113 (09)	7112.85 (05)	5							
Bridgmanites	#104 Pv1	4	0.105 (04)	7112.92 (04)	14 ± 3	0.967	0.020	0.003	0.047	0.969	2.006	0.023
	#104 Pv2	1	0.167	7113.05	25	0.898	0.053	0.018	0.072	0.957	1.998	0.073
	#122	4	0.129 (03)	7113.02 (04)	22 ± 3	0.971	0.019	0.005	0.000	1.001	1.996	0.024
	#108	5	0.136 (19)	7113.06 (10)	24 ± 6	0.939	0.012	0.004	0.113	0.937	2.005	0.017
	#129 Pv1	3	0.105 (04)	7112.97 (07)	18 ± 5	0.938	0.018	0.004	0.042	0.987	1.990	0.024
	#129 Pv2	2	0.105 (00)	7113.04 (05)	22 ± 4	0.935	0.033	0.009	0.053	0.970	1.999	0.043

<sup>a</sup> numbers in parenthesis are standard deviation of the total areas and the centroid energies.

\* Standards measured by Mössbauer spectroscopy.

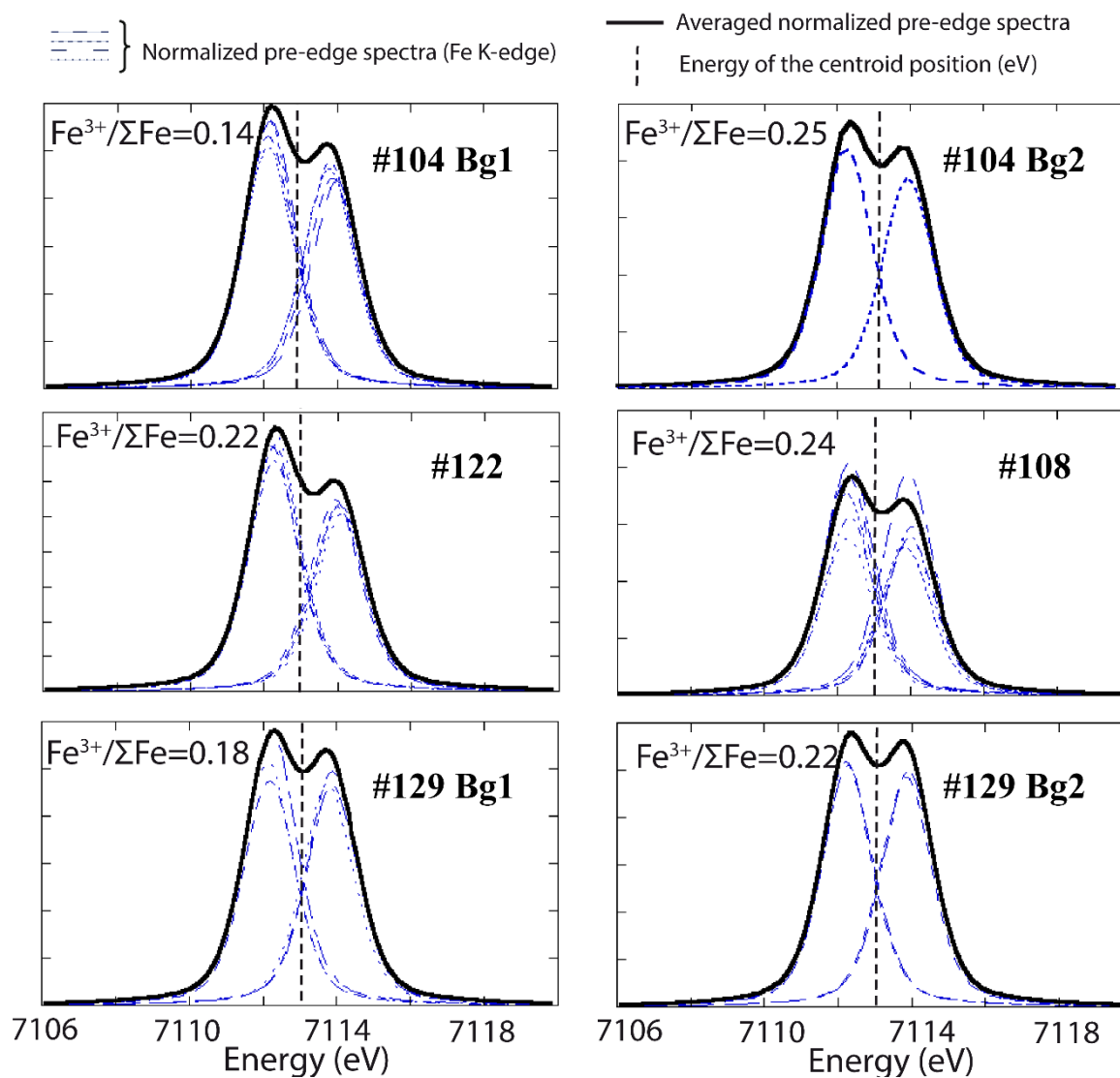
### **Measurement of the redox state of iron**

The valence of iron in Bg was investigated using XANES spectroscopy at LUCIA beamline of SOLEIL synchrotron operating with storage ring current and energy of 400 mA and 2.75 GeV, respectively. Spectra at the Fe K-edge were collected successfully in sample regions where different Bg phases are present; (i) the Fe-poor Bg in all analyzed samples, and (ii) the Fe-rich Bg for samples #104 and #129 (see below). Measurements were performed using the same experimental set-up as in our previous study on sulfur (Boujibar et al., 2014). XANES spectra were recorded with a total counting time of 9 min (corresponding to at least 3 successive acquisitions on the same sample area) at energies ranging from 7050 eV up to 7300 eV with step resolutions of 2, 0.1, 0.2, 0.5 and 1 eV for energy ranges of 7050-7106, 7106-7120, 7120-7150, 7150-7220 and 7220-7300 eV, respectively. The location of each analytical spot on the samples was controlled by prior chemical mapping using X-ray fluorescence. As XANES standards, we used a siderite powder (with 100%  $\text{Fe}^{2+}/\Sigma\text{Fe}$ ) and a single crystal of andradite garnet (containing 100%  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ ) to calibrate respectively pre-edge characteristics of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  end members in octahedral coordination. Standards of intermediate valences were a San Carlos orthopyroxene powder and a synthetic bridgmanite, which respective  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratios of 5 % and 22 % were previously determined by Mossbauer measurements (Courtesy of C. McCammon). The procedure is similar as that reported by Bolfan-Casanova et al. (2012) and (Wilke et al., 2001).

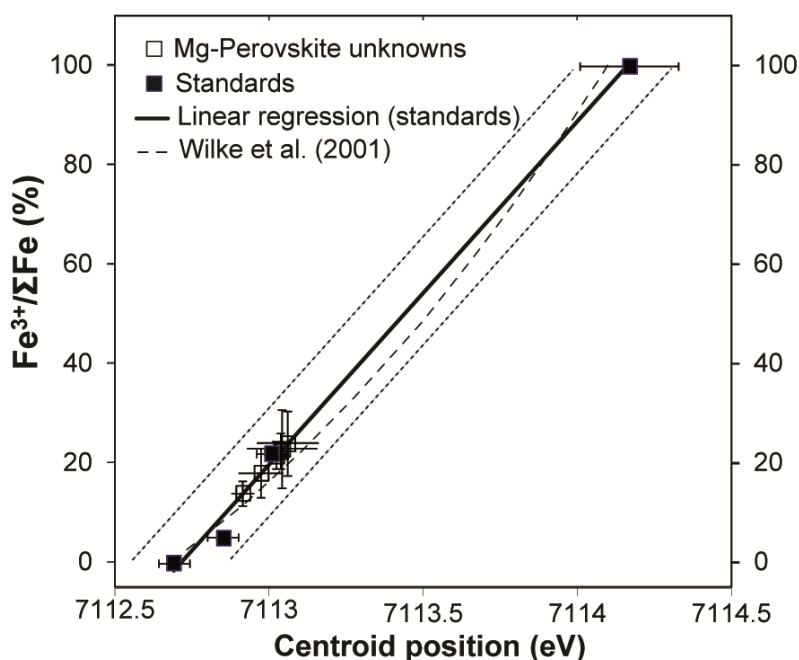
Then, the absorption edges were normalized using Athena software (Ravel and Newville, 2005). The pre-edge features were modeled using Peak-Fit Package (Jandel Scientific) between 7106 and 7120 eV using two peak-components with a fixed band width of 1.65 eV and a 50:50 Lorentz/Gaussian peak shape. Due to the limited energy resolution, only two components were extracted, instead of the three previously found for the  $\text{Fe}^{2+}$  in octahedral coordination ((Wilke et al., 2001); see also (Bolfan-Casanova et al., 2012)). An example of pre-edge fitting is shown in Supplementary Figure 2. The results of fitting for standards and samples are shown in Table 2. The centroid of each spectrum is calculated by summing each peak position weighted by its corresponding area fraction (see Supplementary Fig. 2). The resulting pre-edge centroid energy is calculated by averaging the centroids measured on different grains (Figure VI 1). The centroid position of the pre-edge of the standards are used to perform a standardization of  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  as a function of the centroid position, which is found close to the working line of (Wilke et al., 2001) (Figure VI 2). Uncertainty in standardization is linked to errors in determining the centroid position of the standards, in particular for andradite single crystal which centroid position varies with orientation relative to the X-ray beam. In contrast, the



standard deviation of the centroid position for the Bg phase, based on 8 different measurements performed on the Bg standard, is significantly lower than for andradite, due to a lower observed anisotropy of absorption.



**Figure VI 1** Comparison between iron pre-edge peaks fitted from the measurements performed using XANES on various Bg grains (dotted and dashed curves) and averaged pre-edge peaks (thick black curves). The vertical dotted lines show the energy position of the centroid.



**Figure VI 2** Calibration for  $Fe^{3+}/Fe_{total}$  (%) as a function of the centroid position of the pre-edge (eV). The obtained calibration line (thick black line) from the standards (closed squares) agrees well within error with the working curve of Wilke et al. (2001) (dashed curve). The horizontal error bar on the andradite standard was obtained as the standard deviation of the measurements made on different directions of the andradite single crystal. It defines the upper and lower limits (dotted lines) for the calibration. The errors on the  $Fe^{3+}$  determination (standard deviations) on the samples (shown as open squares) are lower than that of andradite, which suggest a weak anisotropy in perovskite.

## Results and discussion

### *Samples textures*

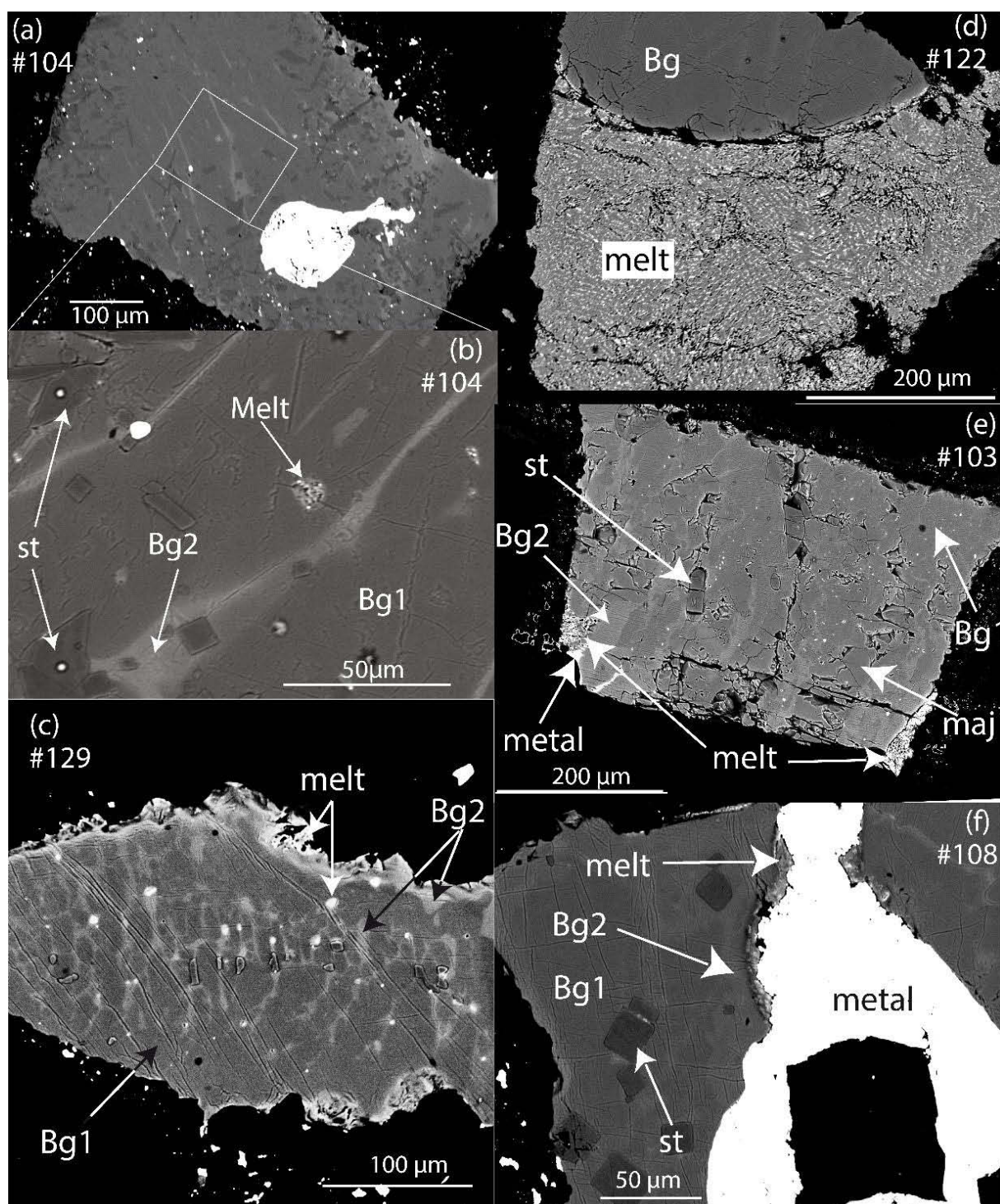
Our run products generally contain a liquid metal, silicate melt, stishovite and bridgmanites (Figure VI 3). Additional features specific to each experiment are the presence of (i) majorite in sample #103, caused by a slightly lower pressure in this experiment, (ii) liebermannite (K-hollandite) in sample #104 that is the solidus phase for our starting material, (iii) a single Bg phase (see below) and absence of stishovite for the Al-free sample (#122), which presents a higher degree of partial melting (69% of melting, as indicated by mass balance) than other samples. Detailed compositions of the coexisting phases and the phase proportions (determined by mass balance calculations) are presented in Supplementary Table 2.

Sample #103 shows clear domains of majoritic garnet and Fe-poor bridgmanite embedded in each other (Figure VI 3e) suggesting the simultaneous crystallization of both phases. In the sample #122, the silicate melt and bridgmanite are the only observed phases (stishovite is not found in the experimental charge) (Figure VI 3d), suggesting the early bridgmanite crystallization just after the experimental temperature is reduced below the liquidus. Based on these observations, the likely sequence of phase crystallization for the enstatite chondrite composition is: bridgmanite (and/or majorite at pressures lower than 25 GPa), stishovite and liebermannite (K-hollandite).

### ***Phase relations and Bg-melt partitioning***

All samples are characterized by the presence of two different Bg phases, except sample #122 (Figure VI 2d): a first Bg phase (Bg1) is present as large grains with Fe# of 1.7 to 2.4 ( $100 \cdot \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$ ), thus being relatively depleted in Fe compared to a second one (Bg2) located at the grain boundaries with a much higher Fe# up to 4.3 (Table 2). Both Bg phases present homogeneous chemical compositions and no significant chemical zoning. We note that similar type of biphasic composition is observed in magmatic olivines (Milman-Barris et al., 2008; Welsch et al., 2012), with a phosphorous-rich rim around grains relatively depleted in phosphorous. The presence of two different Bg phases in our samples denotes two steps of Bg crystallization from the melt in the course of our experiments: the abundant Fe-depleted Bg grains recorded the Bg-melt equilibrium when crossing the liquidus temperature (Supplementary Fig. 1). The Fe-enriched Bg rims crystallized at lower temperature on the plateau, when the furnace power was maintained constant for 1 to 3 hours.

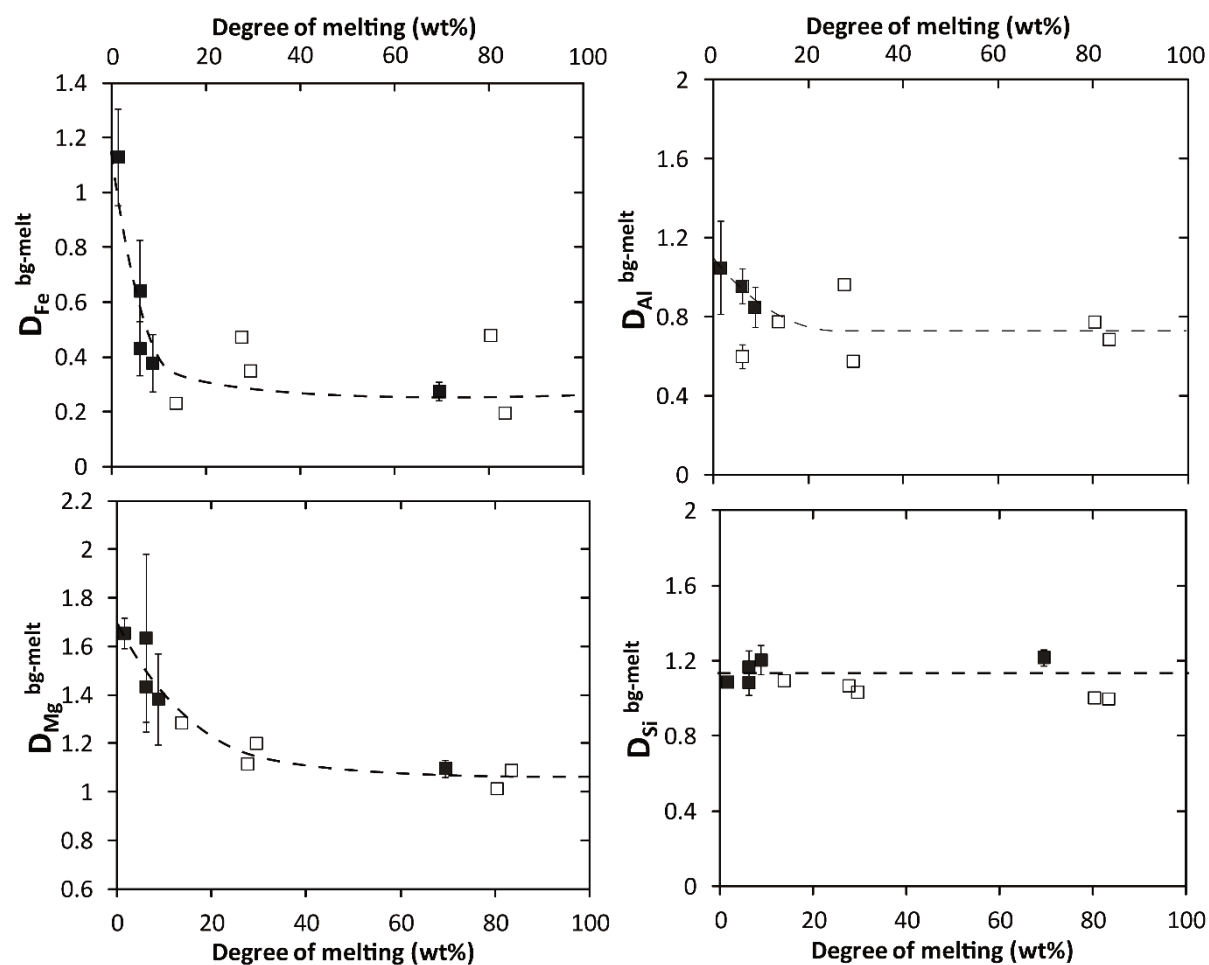
For the Fe-rich Bg phase (Bg2), the solid-liquid partition coefficients can be directly derived from chemical analyses of this Bg and the observed melt (Supplementary Table 2). In the case of Fe-poor Bg phase (Bg1), we need to retrieve the composition of the silicate melt from which the Bg1 grains crystallized at equilibrium. This primary liquid includes the “final” observed melt, as well as the “secondary” Bg2 and the other minor phases (e.g. liebermannite) that all crystallized later on the course of the experiments.



**Figure VI 3** Backscattered electron images of samples #104 (a-b), #129 (c), #122 (d), #103 (e) and #108 (f). The samples are composed of liquid metal coexisting with bridgmanite (Bg), stishovite (st) and silicate melt (melt). The Al-free sample #122 is free of stishovite. Majorite (Maj) and liebermannite (K-hollandite) are present in sample #103 and sample #104 respectively. Bg1 and Bg2 stand for the first (Fe-poor, dark grey) and second (Fe-rich, light grey) Bg phases that crystallized upon cooling (see Supplementary Fig. 1 and text).

The chemical composition of the primary melt can be calculated from the different components cited above, with all phases compositions weighted by their mass fraction in the sample (Supplementary Table 2). For sample #103, we did not include the majorite phase in the calculations of the melt composition, as the sample texture suggests that this phase crystallized simultaneously to Bg1. In all cases, the degree of partial melting (F) of the silicate fraction of the sample is determined from classical mass balance calculations (Albarède and Provost, 1977) (see Table 1).

The partitioning of Fe, Al, Mg and Si between bridgmanite and melt ( $D_i = C_i^{\text{Bg}} / C_i^{\text{melt}}$  with  $C_i$  the concentration in wt% of the element i) are calculated and plotted as a function of F (Figure VI 4). The F values reported in Figure VI 4 correspond either to the fractions of silicate melt directly observed through the sample texture and composition (represented by filled squares in Figure VI 4), or to the primary degree of melting (open squares), calculated by adding up the fractions of each phases crystallized after the Bg1 grains. The value of  $D_{\text{Si}}^{\text{Bg/melt}}$  appears independent of F (at 1.1 +/- 0.1), whereas the other three elements show a plateau only for F-values above 10-40%. More precisely,  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}} = 0.3 \pm 0.1$ ,  $D_{\text{Al}}^{\text{Bg/melt}} = 0.7 \pm 0.2$  and  $D_{\text{Mg}}^{\text{Bg/melt}} = 1.1 \pm 0.1$ , for F above ~10%, ~20% and ~40%, respectively. With decreasing the degree of partial melting, the Bg/melt Fe, Al and Mg partition coefficients increase significantly, attesting a much higher compatibility with the Bg-lattice. Close to the solidus temperature (for infinitely low F value), the partitioning coefficients are all above 1;  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}} = 1.1 \pm 0.1$ ,  $D_{\text{Al}}^{\text{Bg/melt}} = 1.1 \pm 0.2$ ,  $D_{\text{Mg}}^{\text{Bg/melt}} = 1.7 \pm 0.1$  and  $D_{\text{Si}}^{\text{Bg/melt}} = 1.1 \pm 0.1$ , which denotes the fact that the major and minor incompatible elements in this case are restricted to Ca, Na, and K.



**Figure VI 4** Change of the Fe, Al, Mg and Si partition coefficients between Bg and melt with the degree of partial melting. Full and open squares show partitioning coefficients derived from the composition of Fe-poor (Bg1) and Fe-rich (Bg2) Bg phases, respectively. The coexisting melts are those observed in the sample directly (filled squares), or a reconstruction based on the phases that recrystallized from the primary liquid upon cooling (open squares) (see Supplementary Figure 1 and text for more details).

At our experimental pressure of about 25 GPa, we thus find that Fe and Al behaviors change from compatible ( $D_{Fe}^{Bg/melt} = D_{Al}^{Bg/melt} = 1.1$ ) to largely incompatible ( $D_{Fe}^{Bg/melt} = 0.3$  and  $D_{Al}^{Bg/melt} = 0.7$ ) with increasing the degree of partial melting, whereas Mg and Si stay compatible at all temperatures. This observation is in agreement with the fact that the  $MgSiO_3$  end-member is the most refractory since Fe and Al are preferentially partitioned into the liquid with increasing temperature. This result could explain a recent controversy about the Fe-partitioning between Bg and silicate melt at P-T conditions of the lowermost mantle. The lower  $D_{Fe}^{Bg/melt}$  value of 0.2-0.3 (Nomura et al., 2011) or higher value of 0.5-0.6 (Andraut et

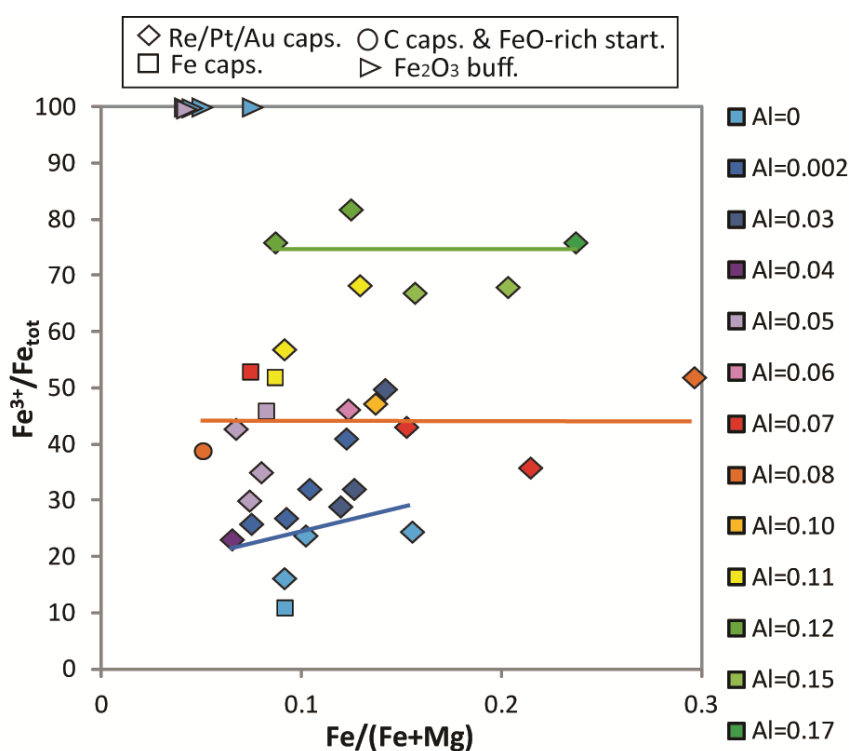
al., 2012) could be due to a difference in the experimental temperature, closer to liquidus or solidus, respectively.

### ***Incorporation of Fe<sup>3+</sup> in bridgmanite***

Three physical parameters control the redox state of Bg: the Fe number (Fe# = Fe/(Fe+Mg)), the Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratio, and the Fe<sup>3+</sup>-content per formula unit (Fe<sup>3+</sup>-pfu). Each parameter can vary with sample composition and experimental conditions:

(i) The Fe# can be determined using the electron microprobe. It is intrinsically linked to the  $fO_2$  when the Bg phase coexists with a metallic Fe-alloy, through the equilibrium  $FeO \Leftrightarrow Fe + 1/2 O_2$ . In the absence of a metallic Fe-alloy, the Fe# in Bg is much less dependent on the  $fO_2$  and its value becomes mostly constrained by the initial sample composition and by Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> partitioning between Bg and other oxide phases (such as ferropericlasite in the lower mantle, (Wood and Rubie, 1996)). Absence of a metallic phase can occur at a  $fO_2$  sufficiently higher than the IW buffer or after the segregation of the core is completed in the context of Earth's formation.

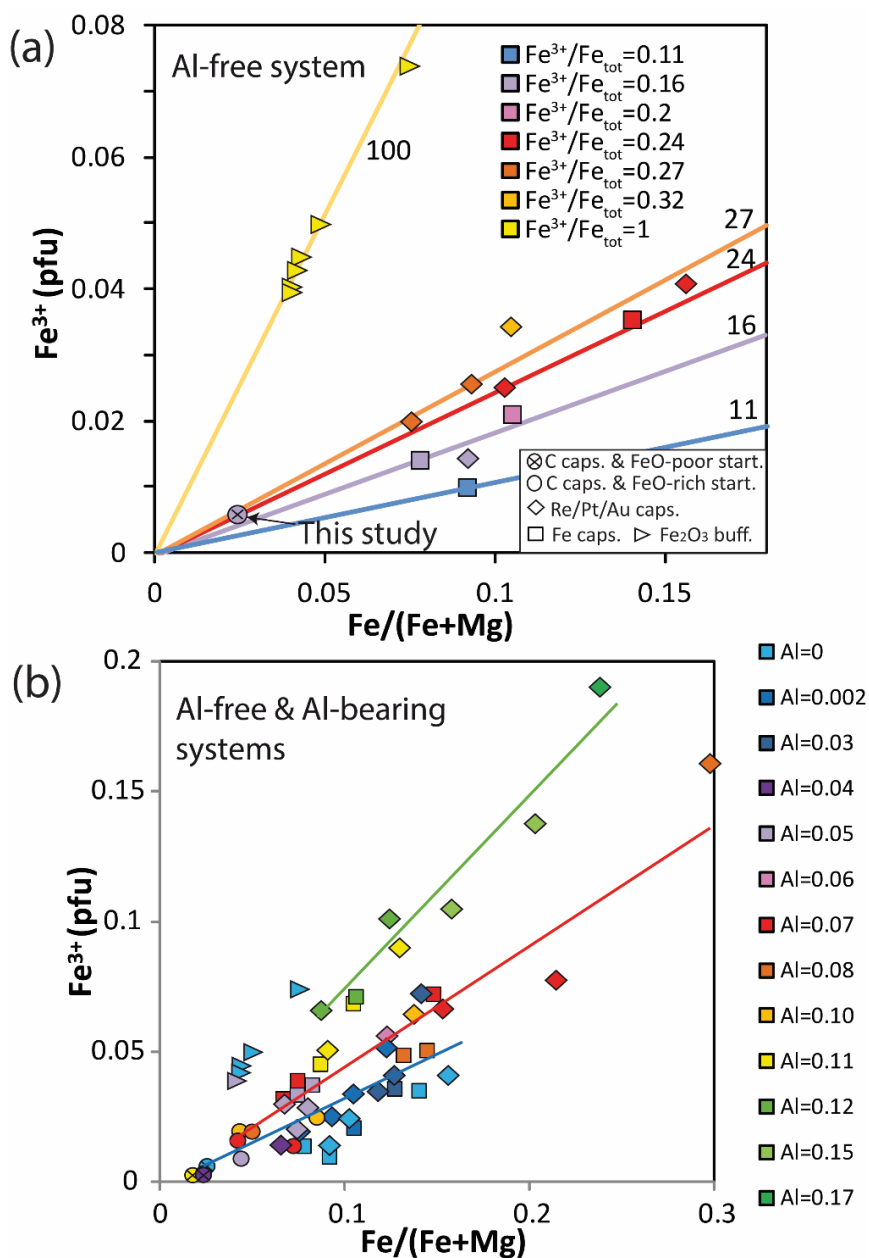
(ii) The Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratio can be determined by XANES or Mossbauer measurements. The Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratio is intrinsically linked to the  $fO_2$ , in a comparable manner than for any oxide phase. For Bg, this ratio is also strongly dependent on the Al-content, due to the well-known strong Fe<sup>3+</sup>-Al<sup>3+</sup> coupling (see below). Examination of previously published Bg compositions shows that there is no intrinsic structural control of the Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratio by the Fe#, at least when the Fe# is not itself linked to the  $fO_2$ , thus, when there is no Fe-metal (Figure VI 5). While the Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratios in our samples remain comprised between 14 and 25 %, ratios in previous studies range over a much broader interval from 11 to 82 %, and up to 100% when the starting material contains exclusively Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Andrault and Bolfan-Casanova, 2001; Hummer and Fei, 2012).



**Figure VI 5**  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio of Bg as a function of  $Fe\#$  and Al content (represented with colors) for the previous studies where iron metal is not present. The different symbols represent different redox conditions buffered through the capsule material and/or the composition of the sample (caps. = capsule, start= starting material, buff.= buffer). The triangles are samples containing Fe exclusively as  $Fe^{3+}$ . The colored lines are guidelines for different ranges of Al-contents (blue: Al=0 to 0.04, orange: Al=0.07 to 0.10 and green: Al=0.12 to 0.17) The plotted data are from (Frost and Langenhorst, 2002; Hummer and Fei, 2012; Lauterbach et al., 2000; McCammon et al., 2004; Saikia et al., 2009).

(iii) the  $Fe^{3+}$ -pfu can be calculated using the  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio and the  $Fe/(Fe+Mg)$  parameters:  $Fe^{3+}$ -pfu =  $(Fe^{3+}/\Sigma Fe) * Fe\#$  (Table 2). We report the  $Fe^{3+}$ -pfu as a function of the  $Fe\#$ , for Al-free (Figure VI 6a) and Al-bearing bridgmanites (Figure VI 6b), for our samples together with a number of previous studies (Frost and Langenhorst, 2002; Frost et al., 2004; Hummer and Fei, 2012; Lauterbach et al., 2000; McCammon et al., 2004; Saikia et al., 2009; Terasaki et al., 2007). We confirm the correlation already pointed out previously between  $Fe^{3+}$ -pfu and  $Fe\#$  for Bg (Frost et al., 2004), as well as for other mantle phases such as ferropicrinite (Jacobsen et al., 2002) and wadsleyite (Bolfan-Casanova et al., 2012; Frost and McCammon, 2009).

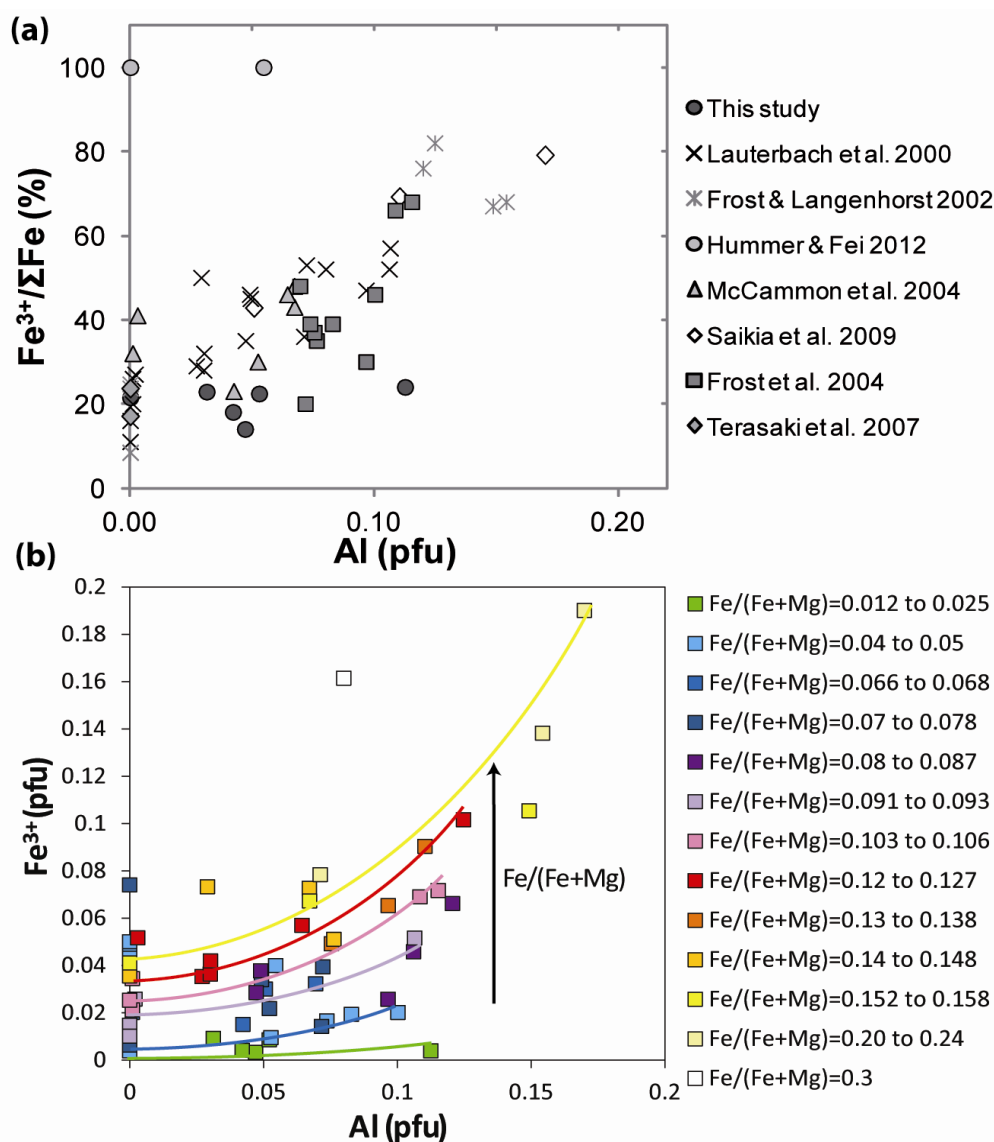




**Figure VI 6** Variations of the Fe<sup>3+</sup>-pfu in bridgmanites for the present and previous studies where iron metal is present or not, as a function of the Fe/(Fe+Mg) ratio for Al-free (a) and both Al-free and Al-bearing samples (b). The lines correspond to constant Fe<sup>3+</sup>/ΣFe in (a) (indicated as numbers) and to guidelines for constant Al-contents in Bg in (b) (blue: Al=0 to 0.05, red: Al=0.06 to 0.08 green: Al = 0.12 to 0.17). The symbols correspond to different redox conditions buffered through the capsule material and/or the composition of the sample (caps. = capsule, start= starting material, buff.= buffer). The triangles are samples containing Fe exclusively as Fe<sup>3+</sup>. Colors represent in (a) various Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratios and in (b) the Al content.

Previous studies based on Bg phases synthesized at relatively oxidizing conditions reported a major correlation between the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  and the Al-content (Frost and Langenhorst, 2002; Lauterbach et al., 2000) (Figure VI 7a). Interestingly, it appears that this correlation does not apply to our samples synthesized at reducing  $fO_2$  conditions between IW-1.5 to -2. Instead, they show a weak variation of  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  that remains at  $21 \pm 4\%$  (Figure VI 7a). When reporting the  $\text{Fe}^{3+}$ -pfu in the Bg as a function of Al-pfu, we observe an increased incorporation of  $\text{Fe}^{3+}$  (pfu) with increasing Fe# as already pointed out by (Nakajima et al., 2012) (Figure VI 7b). At Fe# below  $\sim 0.09$  (i.e. for Bg synthesized in reducing conditions), there is a weak correlation between  $\text{Fe}^{3+}$ -pfu and the Al content in Bg. At higher Fe#, we observe an increase of  $\text{Fe}^{3+}$ -pfu with increasing Al content at a constant Fe#, especially for Al-contents above 0.05 pfu.

We finally draw a schematic evolution of the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio as a function of the  $fO_2$ . For previous experiments, we recalculated the  $fO_2$  from the equilibria between liquid metal and silicate melt (see (Liebske, 2005) for experiments of (Frost et al., 2004)), as performed for our samples. Alternatively, for previous reports that do not contain any silicate melt (Terasaki et al., 2007), the  $fO_2$  was estimated solely from the O content in liquid metal using empirical relationships between O content of metal, P, T and  $fO_2$  from Ricolleau et al. (2011). Due to the lack of precise  $fO_2$ -calibrant in some previous studies, we assumed that  $fO_2$  is increasing progressively from IW-2 to the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (HM) buffer, when using metallic capsules of Fe, Re, Pt or Au, and when the experiments contained both Re and  $\text{ReO}_2$ .

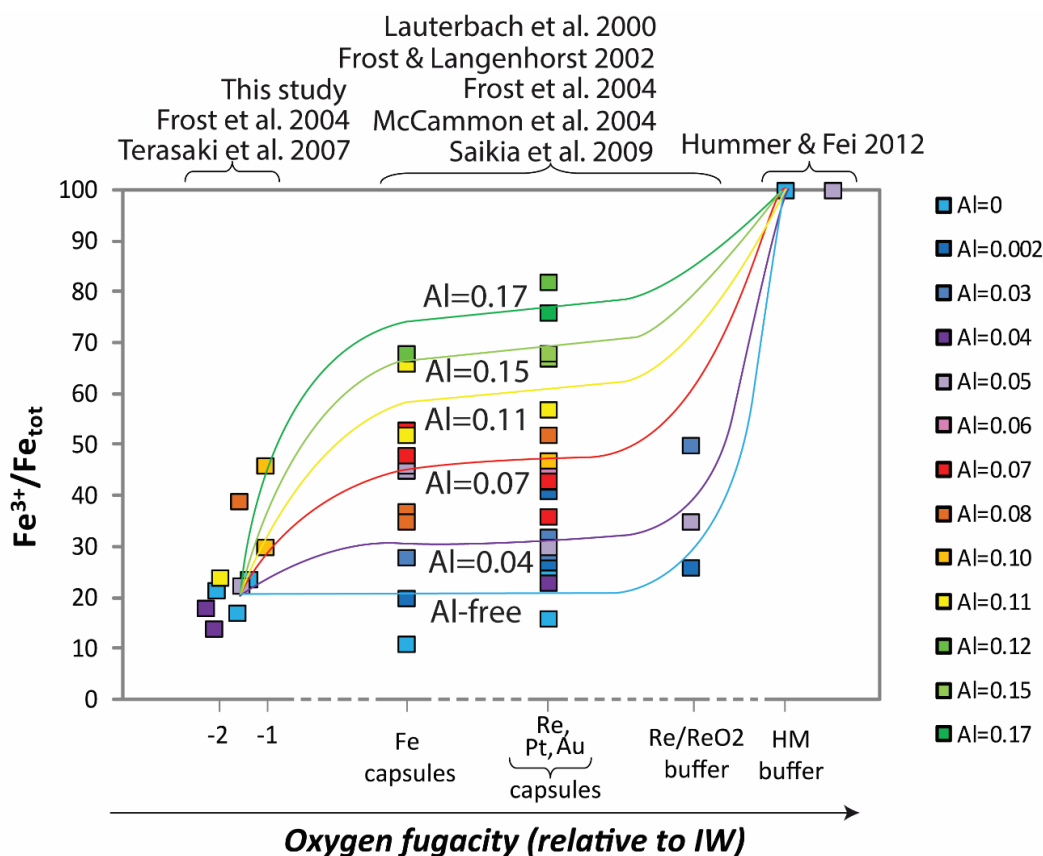


**Figure VI 7** (a)  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio as a function of the Al content in Bg of the present and previous studies (Frost and Langenhorst, 2002; Frost et al., 2004; Hummer and Fei, 2012; Lauterbach et al., 2000; McCammon et al., 2004; Saikia et al., 2009; Terasaki et al., 2007). (b)  $Fe^{3+}$ -pfu as a function of the Al content where the  $Fe/(Fe+Mg)$  ratio is represented with colors. The colored curves are guidelines for different ranges of  $Fe/(Fe+Mg)$  (with colors same as symbols).

It appears a general increase of the  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio with  $fO_2$ , in agreement with a previous report (Nakajima et al. 2012) (Figure VI 8). However, the  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  values are spread out between 10 and 82 % for  $fO_2$  conditions intermediate between the IW-2 and HM buffers. Drawing contours for constant Al-contents suggests that:

- (i) At IW-2 the  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio is independent of the Al-content,

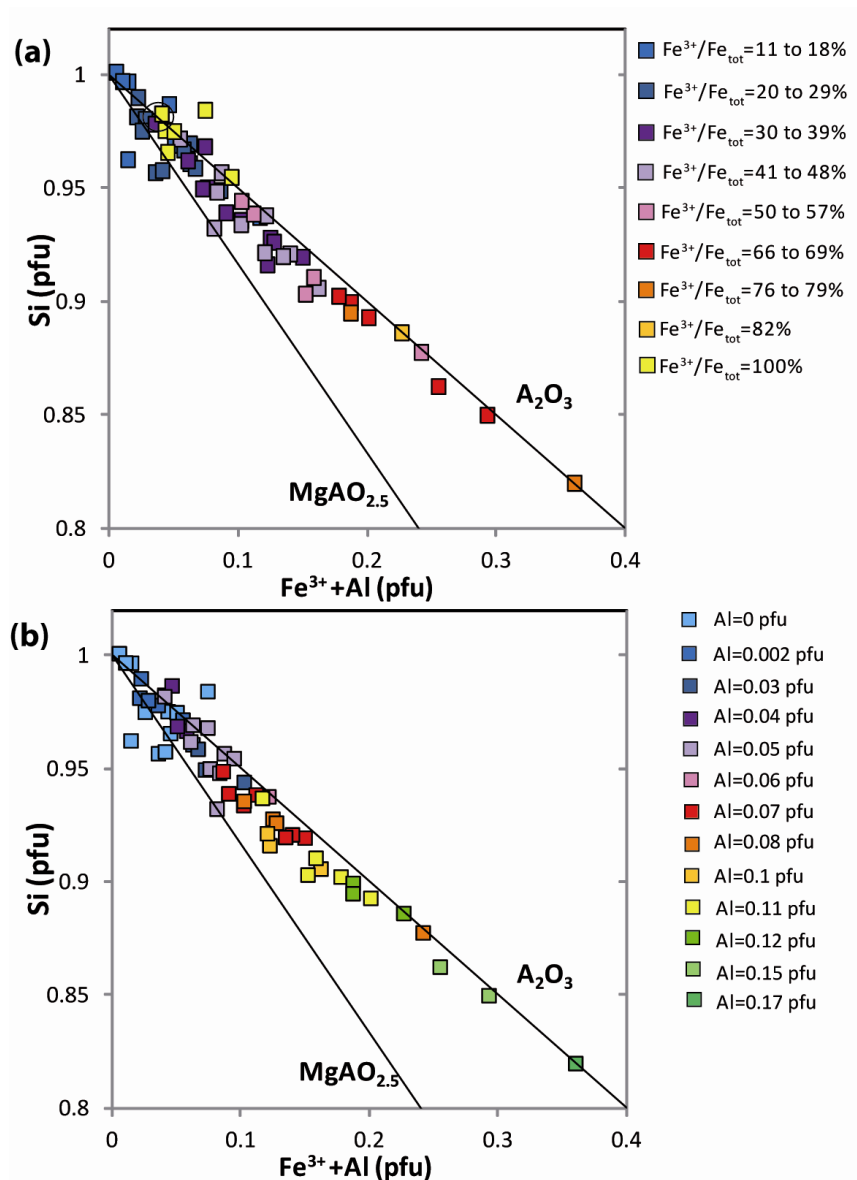
- (ii) Between IW-1.5 and IW-1, the  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio increases rapidly with the  $fO_2$  for Bg-phases with an Al-content higher than 0.1 pfu,
- (iii) The  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio is weakly correlated with the  $fO_2$  in samples with low Al-content ( $<0.05$  pfu) for  $fO_2$  below the Re/ReO<sub>2</sub> buffer,
- (iv) When  $fO_2$  is comprised between IW-1 and IW and when the Al-content in Bg is higher than 0.05, this ratio is correlated with both Al-content and oxygen fugacity,
- (v) When  $fO_2$  remains between IW and the Re/ReO<sub>2</sub> buffers,  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio becomes independent of  $fO_2$  and exclusively correlated with Al-content,
- (vi) The  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio increases significantly with the  $fO_2$  at conditions more oxidizing than the Re/ReO<sub>2</sub> buffer, especially for low Al-contents.



**Figure VI 8** Schematic relation between the  $Fe^{3+}/\Sigma Fe$  ratio and the  $fO_2$  calculated for the samples of the present study and of Terasaki et al. (2007) and Frost et al. (2004). The relative  $fO_2$  of the other studies was estimated from the capsule material and the use of Fe oxide exclusively as  $Fe_2O_3$  powder buffer (see text for more details). The colored curves are guidelines for different ranges of Al-contents (with colors same as symbols).

### ***Substitution mechanism of Fe<sup>3+</sup> in bridgmanite***

We now report the Si content in all Bg phases as a function of the combined Fe<sup>3+</sup>-pfu and Al contents (Figure VI 9). The linear trends expected for two types of substitution mechanisms are shown: (1) the MgAO<sub>2.5</sub> substitution where the trivalent cation A (Fe<sup>3+</sup> or Al) occupies the six-fold coordinated site of Si (charge-compensated by 1/2 oxygen vacancy); (2) the charge-coupled substitution A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, where A cation occupies both the eight-fold and the six-fold coordinated sites (Tschermack substitution). A large majority of the data points plots significantly below the A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> line, confirming that both substitution mechanisms coexist in the Bg-lattice at these moderate pressure conditions, in good agreement with previous studies (Andrault, 2007; Lauterbach et al., 2000; Richmond and Brodholt, 1998). A relatively high scattering is observed for the data set at low contents of trivalent cations. It cannot be totally attributed to the experimental errors. Instead, the scattering could suggest a relatively easy MgAO<sub>2.5</sub> substitution, as much as the amount of O defects remains small. At high concentration of trivalent defects, the coupled substitution is largely predominant. A systematic study performed using the laser-heated diamond anvil cell showed that the coupled substitution becomes even more predominant at higher pressures (Andrault, 2007).



**Figure VI 9** Si content in Bg-phases as a function of the total concentration in trivalent cations. The solid lines represent the two possible substitution mechanisms of Al and Fe<sup>3+</sup> in bridgmanite: charge coupled (A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) or with formation of O-vacancies (MgAO<sub>2.5</sub>). The different Bg phases are classified by their Fe<sup>3+</sup>/ΣFe ratio (a) and Al content (b).

## Implications for the crystallization of the magma ocean

### *Primordial chemical stratification in a crystallizing magma ocean*

By the end of the Earth's differentiation, the Earth's core and mantle are usually assumed to have equilibrated at a  $fO_2$  of IW-2. This  $fO_2$  results from the present-day FeO

content of the mantle (8 wt%) measured in mantle xenoliths and from the 85 wt% Fe of the core that is estimated from knowledge of the Earth's core density deficit (McDonough and Sun, 1995; Poirier, 1994). This concentration of 8 wt% FeO is usually attributed to the whole mantle, assuming a chemically homogeneous mantle. However, the primitive mantle could have been chemically stratified, due to the early crystallization of Bg.

If the homogeneous value of 8 wt% FeO measured in mantle xenoliths represents the bulk Earth's mantle composition, the crystallization of Bg could result in a residual magma ocean containing much more than 8 wt% FeO. For a fraction of 50% of the BSE being crystallized, mass balance calculations (using  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}} \sim 0.3$ ) yield FeO-contents in the magma ocean and solid mantle bridgmanite of ~12 wt% and 4 wt% FeO, respectively. This fraction of half the mantle mass being crystallized is derived from the depth of the magma ocean's floor where metal and silicate equilibrated, as constrained by the core-mantle distribution of siderophile elements (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012).

Alternatively, if we consider that the chemical composition of xenoliths is only representative of the upper part of the mantle, the observed 8 wt% FeO could correspond to the composition of the latest Fe-enriched magma ocean. Then, using a partition coefficient  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}} \sim 0.3$  suggests that the underlying solid mantle should contain 2.4 wt% FeO. This would result in a bulk mantle FeO value of ~5.2 wt%. In both cases, due to a  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}}$  value significantly different than 1, efficient mantle stirring would be needed to erase the chemical stratification induced by the Bg crystallization in the early magma ocean. Ultimately, 100% of the magma ocean will have recrystallized, but these values can serve to set the end members of FeO-content for the primitive mantle that mantle dynamics will tend to homogenize. We note that several geochemical and geophysical arguments were advanced to suggest the remaining presence of unmixed and primordial material in the deep mantle (Davaille, 1999; Farnetani and Samuel, 2005; Kellogg et al., 1999; Murakami et al., 2007). If these regions correspond to the solid or liquid fraction of the partially molten mantle, then their Fe-content would be lower or higher than 8 wt% Fe respectively.

Two other effects could induce heterogeneities in the mantle FeO-contents: (i) upon cooling, the progression of the crystallization front toward the planetary surface is expected to induce an enrichment in FeO of the melt, which in turn should induce a FeO-gradient in the crystallizing mantle with increasing content toward the surface. (ii) Another source of heterogeneity can be the variation of the  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}}$  partition coefficient with the degree of partial melting. Our results show that with decreasing the degree of melting, Fe becomes

compatible with a  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}}$  partition coefficient increasing up to 1.1. As partial melting can extend to high mantle depths (Andrault et al., 2011; Miller et al., 1991), the primitive mantle should have experienced a wide range of degrees of melting. It should result in a variable FeO-content in the Bg phase in equilibrium with the melt. In addition, due to a larger slope for the mantle melting curves (dT/dP) compared to the adiabatic temperature profiles, higher mantle depth should correspond to lower degree of partial melting (see (Andrault et al., 2011)). Thus, higher mantle depths are likely to involve higher  $D_{\text{Fe}}^{\text{Bg/melt}}$  partition coefficients, more FeO-content in the Bg, and thus a more buoyant residual melt.

### ***Effect of Bg crystallization on the $fO_2$ of the magma ocean***

The mantle content of siderophile elements indicates that about half of the magma ocean was crystallized when core-mantle segregation occurred (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012). This corresponds to a significant amount of bridgmanite crystallization. Thus, one should expect a FeO enrichment of the residual melt (see above). If droplets of metallic Fe-alloy are still present in the crystallizing mantle and the magma ocean is still in equilibrium with Fe-metal, this high FeO-content should naturally induce an increase in oxygen fugacity during the Earth's accretion (following Eq. 1), potentially up to IW-2, in agreement with previous  $fO_2$  models (Rubie et al., 2011; Wade and Wood, 2005).

If fractional crystallization of Bg occurs from the magma ocean after core segregation, i.e. without the presence of Fe-metal, then the situation would be different. Our Bg-phases synthesized at ~IW-2 contain a moderate  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of  $21\pm 4\%$ , which corresponds to ~0.5  $\text{Fe}^{3+}$  pfu. It is not much, but their crystallization should withdraw ferric iron from the melt, and hence should lead to a reduction of the silicate melt. This could induce a decrease of the melt's  $fO_2$ , even if its Fe# is eventually increased.

Finally, we note that the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  value of 21% observed for Bg in our study for an  $fO_2$  of ~IW-2 is significantly lower than the 50% previously suggested for the present-day pyrolitic lower mantle, based on more oxidizing experimental conditions (Frost and McCammon, 2008). Using the value of 21 %  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  established at the end of core mantle segregation, the resulting concentration of  $\text{Fe}^{3+}$  in the lower mantle becomes 1.7 wt%, which reduces the difference with the  $\text{Fe}^{3+}$ -content measured in the upper mantle (0.3 wt%) (Frost et al., 2004; McCammon, 2005). Achieving higher levels of  $\text{Fe}^{3+}$  would require additional



processes such as the late accretion of relatively oxidized meteoritic material, or mantle oxidation by subduction of oxidized slabs throughout geological times.

## References

- Albarède, F., and Provost, A. (1977) Petrological and geochemical mass-balance equations: an algorithm for least-square fitting and general error analysis. *Contribution IPGP N.S.*, 252, 309-326.
- Andrault, D. (2007) Properties of the Al-(MgFe)SiO<sub>3</sub> mantle perovskite. In E. Ohtani, Ed. *Advances in High-Pressure Mineralogy*, 421, p. 15-36. Geophysical Society of America.
- Andrault, D., and Bolfan-Casanova, N. (2001) High pressure phase transformations in the MgFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub> systems. *Physics and Chemistry of Minerals*, 28, 211-217.
- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Bouhifd, M.A., Guignot, N., and Kawamoto, T. (2007) The role of Al-defects on the equation of state of Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite. *Earth and Planetary Science Letters*, 263, 167-179.
- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Lo Nigro, G., Bouhifd, M.A., Garbarino, G., and Mezouar, M. (2011) Melting curve of the deep mantle applied to properties of early magma ocean and actual core-mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 304, 251-259.
- Andrault, D., Lo Nigro, G., Petitgirard, S., Devidal, J.L., Veronesi, G., Garbarino, G., and Mezouar, M. (2012) Solid-liquid iron partitioning in the deep Earth's mantle. *Nature*, 487, 354-357.
- Bolfan-Casanova, N., Muñoz, M., McCammon, C., Deloule, E., Férot, A., Demouchy, S., France, L., Andrault, D., and Pascarelli, S. (2012) Ferric iron and water incorporation in wadsleyite under hydrous and oxidizing conditions: a XANES, Mössbauer, and SIMS study. *American Mineralogist*, 97, 1483-1493.
- Bouhifd, M.A., and Jephcoat, A.P. (2011) Convergence of Ni and Co metal-silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon-oxygen solubility in iron melts at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters*, 307(3-4), 341-348.
- Boujibar, A., Andrault, D., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.-L., and Trcera, N. (2014) Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters*, 391(0), 42-54.
- Davaille, A. (1999) A simultaneous generation of hotspots and superswells by convection in a heterogeneous planetary mantle. *Nature*, 402, 756-760.
- Farnetani, C.G., and Samuel, H. (2005) Beyond the thermal plume paradigm. *Geophysical Research Letters*, 32(7).

- Frost, D.J., and Langenhorst, F. (2002) The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Fe-Mg partitioning between magnesiowüstite and magnesium silicate perovskite. *Earth & Planetary Science Letters*, 199, 227-241.
- Frost, D.J., Liebske, C., Langenhorst, F., McCammon, C.A., Tronnes, R.G., and Rubie, D.C. (2004) Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature*, 428, 409-412.
- Frost, D.J., and McCammon, C.A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 36, 389-420.
- Frost, D.J., and McCammon, C.A. (2009) The effect of oxygen fugacity on the olivine to wadsleyite transformation: Implications for remote sensing of mantle redox state at the 410 km seismic discontinuity. *American Mineralogist*, 94(7), 872-882.
- Hummer, D.R., and Fei, Y. (2012) Synthesis and crystal chemistry of Fe<sup>3+</sup>-bearing (Mg, Fe<sup>3+</sup>)(Si, Fe<sup>3+</sup>)O<sub>3</sub> perovskite. *American Mineralogist*, 97, 1915-1921.
- Jackson, C.R.M., Ziegler, L.B., Zhang, H., Jackson, M.G., and Stegman, D.R. (2014) A geochemical evaluation of potential magma ocean dynamics using a parameterized model for perovskite crystallization. *Earth and Planetary Science Letters*, 392(0), 154-165.
- Jacobsen, S.D., Reichmann, H.J., Spetzler, H.A., Mackwell, S.J., Smyth, J.R., Angel, R.J., and McCammon, C.A. (2002) Structure and elasticity of single-crystal (Mg,Fe)O and a new method of generating shear waves for gigahertz ultrasonic interferometry. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth*, 107(B2).
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andrault, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., and Jaupart, C. (2010) The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3-4), 259-268.
- Kellogg, L.H., Hager, B.H., and van der Hilst, R.D. (1999) Compositional Stratification in the Deep Mantle. *Science*, 283, 1881-1884.
- Lauterbach, S., McCammon, C.A., van Aken, P., Langenhorst, F., and Seifert, F. (2000) Mössbauer and ELNES spectroscopy of (Mg,Fe)(Si,Al)O<sub>3</sub> perovskite: a highly oxidized component of the lower mantle. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 138, 17-26.
- Liebske, C. (2005) Mantle melting at high pressure -Experimental constraints on magma ocean differentiation. Bayerisches GeoInstitut, p. 220. University of Bayreuth, Bayreuth.
- Liebske, C., Corgne, A., Frost, D.J., Rubie, D.C., and Wood, B.J. (2005) Compositional effects on element partitioning between Mg-silicate perovskite and silicate melts. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 149(113-128).
- McCammon, C. (2005) The paradox of mantle redox. *Science*, 308, 807-808.
- McCammon, C.A. (1997) Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle. *Nature*, 387, 694-696.
- McCammon, C.A., Lauterbach, S., Seifert, F., Langenhorst, F., and van Aken, P.A. (2004) Iron oxidation state in lower mantle mineral assemblages. I. Empirical relations

- derived from high-pressure experiments. *Earth & Planetary Science Letters*, 222, 435-449.
- McDonough, W.F., and Sun, S.S. (1995) The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223-253.
- Miller, G.H., Stolper, E.M., and Ahrens, T.J. (1991) The Equation of State of a Molten Komatiite 2. Application to Komatiite Petrogenesis and the Hadean Mantle. *Journal of Geophysical Research*, 96(B7), 11,849-11,864.
- Milman-Barris, M., Beckett, J., Baker, M., Hofmann, A., Morgan, Z., Crowley, M., Vielzeuf, D., and Stolper, E. (2008) Zoning of phosphorus in igneous olivine. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 155, 739-765.
- Murakami, M., Sinogeikin, S.V., Hellwig, H., Bass, J.D., and Li, J. (2007) Sound velocity of MgSiO<sub>3</sub> perovskite to Mbar pressure. *Earth and Planetary Science Letters*, 256(1-2), 47-54.
- Nakajima, Y., Frost, D.J., and Rubie, D.C. (2012) Ferrous iron partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase and the composition of perovskite in the Earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research*, 117, 1-12.
- Nomura, R., Ozawa, H., Tateno, S., Hirose, K., Hernlund, J.W., Muto, S., Ishii, H., and Hiraoka, N. (2011) Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle. *Nature*, 473(7346), 199-202.
- O'Neill, H.S.C., and Eggins, S.M. (2002) The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in silicate melts. *Chemical Geology*, 186(1-2), 151-181.
- Poirier, J.P. (1994) Light elements in the Earth's outer core: A critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 85, 319-337.
- Pownceby, M.I., and O'Neill, H.S.C. (1994) Thermodynamic data from redox reactions of high temperatures: IV, calibration of the Re-ReO<sub>2</sub> oxygen buffer from EMF and niO+Ni-Pd redox sensor measurements. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 118, 130-136.
- Ravel, B., and Newville, M. (2005) ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT. *Journal of Synchrotron Radiation*, 12(4), 537-541.
- Richmond, N.C., and Brodholt, J.P. (1998) Calculated role of aluminum in incorporation of ferric iron into magnesium silicate perovskite. *American Mineralogist*, 83, 947-951.
- Rubie, D.C., Frost, D.J., Mann, U., Asahara, Y., Nimmo, F., Tsuno, K., Kegler, P., Holzheid, A., and Palme, H. (2011) Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth & Planetary Science Letters*, 301, 31-42.
- Saikia, A., Boffa Ballaran, T., and Frost, D.J. (2009) The effect of Fe and Al substitution on the compressibility of MgSiO<sub>3</sub>-perovskite determined through single-crystal X-ray diffraction. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 173, 153-161.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., and Ryerson, F.J. (2012) Metal-silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth & Planetary Science Letters*, 321-322, 189-197.

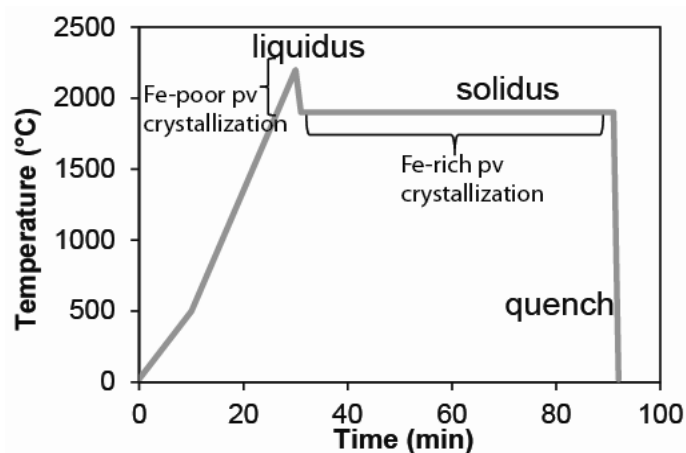
- Terasaki, H., Frost, D.J., Rubie, D.C., and Langenhorst, F. (2007) Interconnectivity of Fe–O–S liquid in polycrystalline silicate perovskite at lower mantle conditions. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 161, 170-176.
- Tsuruta, K., and Takahashi, E. (1998) Melting study of an alkali basalt JB-1 up to 12.5 GPa: behavior of potassium in the deep mantle. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 107, 119-130.
- Wade, J., and Wood, B.J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 236, 78-95.
- Walter, M.J., Nakamura, E., Trønnes, R.G., and Frost, D.J. (2004) Experimental constraints on crystallization differentiation in a deep magma ocean. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(20), 4267-4284.
- Welsch, B., Faure, F., Famin, V., Baronnet, A., and Bachèlery, P. (2012) Dendritic crystallization: a single process for all the textures of olivine in basalts? *Journal of Petrology*, 0, 1-36.
- Wilke, M., Farges, F., Petit, P.E., Brown, J.G.E., and Martin, F. (2001) Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86, 714-730.
- Wood, B.J., Li, J., and Shahar, A. (2013) Carbon in the Core: Its Influence on the Properties of Core and Mantle. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75, 231-250.
- Wood, B.J., and Rubie, D.C. (1996) The effect of alumina on phase transformations at the 660-kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments. *Science*, 273, 1522-1524.
- Xu, Y., McCammon, C.A., and Poe, B.T. (1998) The effect of alumina on the electrical conductivity of silicate perovskite. *Science*, 282, 922-924.

## Supplementary Material

**Supplementary Table 1** Chemical composition of the starting materials.

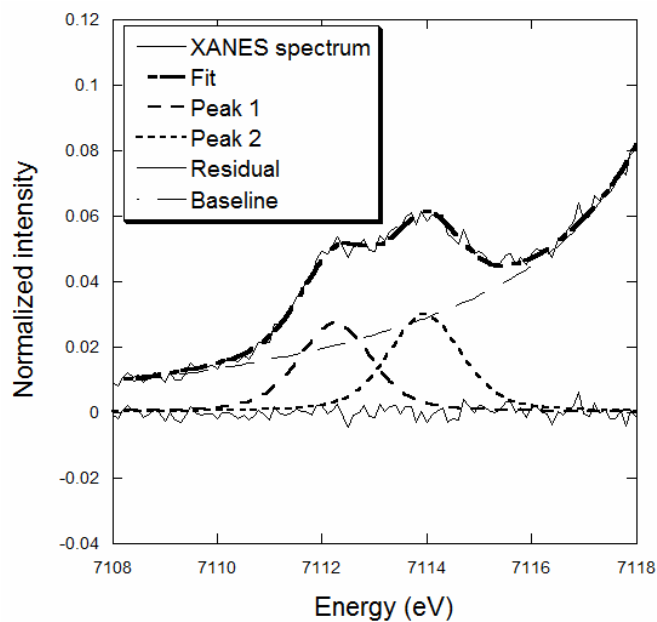
	EC-w/S-ISi	EC-w/S-hSi	EC-w/oS	EC-hAl-w/oS	EC-w/oAl-w/oS
<b>Silicate</b>					
SiO <sub>2</sub>	62	62	62	60.4	62
TiO <sub>2</sub>	0.21	0.21	0.21	0.2	0.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	2.6	2.6	5	0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.19	0.19	0.18	0.19
MgO	32.2	32.2	32.2	31.4	32.2
CaO	1.3	1.3	1.3	1.23	1.26
Na <sub>2</sub> O	1.4	1.4	1.4	1.4	1.42
K <sub>2</sub> O	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14
MnO	0.04	0.04	0.04	0.04	0
<b>Metal</b>					
Fe	86.7	85.3	90.4	90.4	90.4
Ni	5.1	5	5.3	5.3	5.3
Si	1.5	3	2.5	2.5	2.5
Mn	0.88	0.87	0.91	0.91	0.91
Cr	0.65	0.64	0.68	0.68	0.68
Co	0.22	0.22	0.23	0.23	0.23
S	5	5	0	0	0

EC : Enstatite Chondrite ; w/S : S-bearing ; w/oS : S-free ; lSi : low Si metal content ; hSi : high Si metal content; hAl : high Al content ; w/oAl : Al-free.



**Supplementary Figure 1** Typical temperature profile for our experiments (here run #104). The rapid quench after the first heating above the liquidus induces crystallization of a first Bg phase, which

*happens to be relatively depleted in Fe. A second Bg phase, relatively enriched in Fe, crystallizes on the plateau, due to a slight temperature decrease with time at constant electrical power.*



**Supplementary Figure 2** *Example of fitting of a XANES pre-edge spectrum of our bridgmanite sample. The baseline is obtained by modeling the low energy side of the edge as a Voigt peak. Two components with a 50:50 Lorentz/Gaussian peak shape and a fixed width of 1.65 eV are fitted for the pre-edge. The lower curve shows the residual of the fitting procedure.*

**Supplementary Table 2** Chemical compositions and phase proportions of the coexisting phases.

#104	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sup>a</sup>	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>x</sup>	S	Total
Fe-poor Mg-Pv (39) <sup>b</sup>	57.35	0.31	2.37	0.11	1.62	0.16	38.47	0.04	0.03	0.02	0.14	0.02	100.65
N=13 <sup>c</sup>	0.48	0.08	0.19	0.08	0.22	0.10	0.72	0.05	0.04	0.02	0.11	0.03	
Fe-rich Mg-Pv (18)	55.12	0.21	3.51	0.76	4.89	0.73	34.40	0.33	0.10	0.00	0.00	0.01	100.06
N=9	0.77	0.09	0.74	0.24	0.71	0.17	1.15	0.14	0.07	0.00	0.00	0.02	
Melt (1)	54.16	0.07	3.57	0.19	4.62	0.67	22.23	5.35	4.49	3.59	1.03	0.01	100.00
N=2	0.02	0.05	0.07	0.01	0.03	0.20	0.04	0.06	0.02	0.30	0.29	0.01	
Stishovite (9)	96.86	0.02	0.32	0.01	0.31	0.03	0.14	0.01	0.03	0.04	0.03	0.06	97.86
N=5	2.02	0.02	0.15	0.02	0.22	0.04	0.06	0.02	0.03	0.03	0.06	0.07	
K-Hollandite (1)	65.57	0.00	15.59	1.81	0.41	0.06	1.06	0.28	0.95	15.16	0.16	0.00	101.05
N=4	2.19	0.00	0.61	0.16	0.07	0.03	0.07	0.12	0.07	0.37	0.07	0.00	
	Fe	Si	Ni	S	Cr	Mn	Co	O	Total	C <sup>d</sup>			
Metal (32)	80.56	0.02	5.38	6.20	0.55	0.19	0.36	0.24	93.50	6.50			
N=6	0.78	0.01	0.46	0.62	0.07	0.03	0.04	0.05	1.21				
#122	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>x</sup>	Total	
Mg-Pv (22)	59.28	0.08	0.06	0.16	1.70	0.12	38.57	0.19	0.06	0.03	0.02	100.29	
N=12	0.82	0.07	0.05	0.13	0.18	0.10	0.67	0.07	0.07	0.04	0.03	1.34	
Melt (50)	48.60	0.02	0.08	2.80	6.20	0.29	35.16	1.08	0.92	0.13	2.86	98.15	
N=19	1.57	0.02	0.02	0.09	0.39	0.04	1.01	0.11	0.09	0.04	0.21	1.92	
	Fe	Si	Ni	S	Cr	Mn	Co	O	Total	C			
Metal (28)	77.38	0.01	9.08	0.40	2.69	0.07	0.24	0.41	90.27	9.73			
N=3	1.18	0.01	0.52	0.07	0.11	0.01	0.01	0.08	1.09				
#108	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>x</sup>	Total	
Melt (4)	49.30	0.00	8.94	0.55	6.17	1.67	23.87	5.17	2.28	0.29	2.91	100.00	
N=5	2.98	0.00	0.48	0.03	1.18	0.14	3.06	1.80	0.76	0.18	2.15		
Fe-poor Mg-Pv (23)	55.49	0.32	5.31	0.10	1.12	0.37	37.34	0.09	0.03	0.02	n.a.	100.25	
N=10	0.76	0.21	0.48	0.10	0.23	0.17	0.59	0.08	0.04	0.02		1.08	

*VI\_ Incorporation du Fe dans la bridgmanite lors de la cristallisation de l'océan magmatique*

Fe-rich Mg-Pv (23)	54.91	0.66	5.33	0.20	1.64	0.44	36.51	0.12	0.07	0.03	0.10		100.01
N=7	1.12	0.31	0.52	0.11	0.42	0.10	1.51	0.11	0.07	0.02	0.14		2.45
	Fe	Si	Ni	S	Cr	Mn	Co	O	Total	C			
Metal (31)	82.57	0.02	5.65	0.03	0.59	0.34	0.19	0.19	89.58	10.42			
N=6	0.62	0.00	0.92	0.02	0.07	0.04	0.02	0.18	0.66				
#129	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>x</sup>		Total
Fe-poor Mg-Pv (2)	58.73	0.13	2.13	0.09	1.66	0.27	38.00	0.06	0.05	0.03	n.a.		101.24
N=6	0.94	0.05	0.16	0.08	0.37	0.13	0.47	0.05	0.06	0.02			1.05
Fe-rich Mg-Pv (49)	59.64	0.11	2.76	0.40	3.09	0.61	38.28	0.35	0.17	0.25	n.a.		105.75
N=9	2.82	0.03	0.17	0.09	0.39	0.14	1.68	0.29	0.23	0.51			4.07
Melt (4)	48.15	0.06	3.06	0.24	7.41	1.22	21.55	4.01	3.78	7.46	0.65		97.62
N=2	2.69	0.05	0.12	0.03	0.16	0.04	2.49	0.08	0.05	1.60	0.45		3.31
	Fe	Si	Ni	S	Cr	Mn	Co	O	Total	C			
Metal (34)	79.91	0.13	4.77	0.02	0.53	0.25	0.17	0.87	86.65	13.35			
N=4	2.68	0.16	0.67	0.02	0.18	0.14	0.05	0.63	2.84				
#103	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MnO	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>x</sup>	S	Total
Fe-rich Mg-Pv (13)	57.34	0.49	2.29	0.78	1.88	0.39	36.56	0.10	0.02	0.04	n.a.	0.03	99.93
N=5	1.25	0.08	0.16	0.22	0.32	0.10	1.10	0.08	0.02	0.03		0.04	2.21
Fe-poor Mg-Pv (1)	58.18	0.24	2.33	0.13	1.31	0.25	37.44	0.07	0.03	0.02	n.a.	0.05	100.09
N=4	0.41	0.03	0.24	0.09	0.15	0.18	0.78	0.06	0.06	0.03		0.05	1.32
Melt (6)	47.57	0.01	2.69	1.68	4.97	1.03	26.42	1.73	1.16	0.49	9.69	0.00	97.45
N=7	2.96	0.01	0.26	0.87	1.10	0.49	3.48	0.51	0.59	0.25	2.96	0.01	1.52
Majorite (40)	57.70	0.02	2.26	0.51	1.88	0.24	36.45	0.02	0.03	0.01	0.03	0.01	99.18
N=6	1.14	0.02	0.08	0.06	0.05	0.04	1.07	0.02	0.02	0.01	0.04	0.01	2.24
Stishovite (9)	98.81	0.03	0.29	0.01	0.06	0.01	0.22	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	99.47
N=3	3.86	0.03	0.05	0.01	0.05	0.01	0.38	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	3.37
	Fe	Si	Ni	S	Cr	Mn	Co	O	Total	C			
Metal (31)	76.48	0.12	5.68	3.79	1.09	0.15	0.25	1.01	88.56	11.45			



N=5	3.00	0.06	0.80	1.81	0.09	0.03	0.03	0.57	2.67
-----	------	------	------	------	------	------	------	------	------

---

<sup>a</sup>: The FeO content corresponds in fact to the sum of FeO<sub>x</sub> in divalent and trivalent Fe oxides. <sup>b</sup>: Number in parentheses : phase proportion determined by mass balance calculations (wt%). <sup>c</sup> : Number of analyses. <sup>d</sup> : Concentration of C in metal determined by subtracting the total concentration of all the other elements to 100 wt%.<sup>x</sup> To avoid erroneous calculations of the partition coefficients, we initially removed the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content from the phase compositions and normalized compositions to 100%.

### 3. Synthèse

Nous avons synthétisé des bridgmanites à des fugacités d'oxygène relativement réduites (IW-2 à IW-1.2) caractéristiques de la ségrégation du noyau terrestre, en les équilibrant avec du métal riche en fer et à des températures légèrement comprises entre le solidus et le liquidus des silicates. Nous avons ensuite utilisé des spectres XANES acquis sur les bridgmanites pour déterminer leurs concentrations en  $\text{Fe}^{3+}$ . L'équilibre entre métal et silicate liquide a également permis d'estimer les fugacités d'oxygène ( $fO_2$ ) des échantillons. Les résultats montrent qu'aux conditions de la ségrégation du noyau (aux  $fO_2$  comprises entre IW-1.5 et IW-2), le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est faible ( $21 \pm 4\%$ ) et indépendant de la concentration en Al. D'autre part  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  augmente avec la concentration en Al uniquement à des fugacités d'oxygène supérieures à IW-1. Par ailleurs le rapport  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  est indépendant du rapport  $\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mg})$  mais augmente avec la fugacité d'oxygène et la concentration en Al quand la  $fO_2$  est comprise entre les tampons IW et HM.

Nous avons également montré que le coefficient de partage du fer entre bridgmanite et liquide silicaté varie avec le degré de fusion (F), lorsque F est inférieur à 10%. A très faible degré de fusion, le fer est compatible, puis il devient de plus en plus incompatible quand F augmente progressivement jusqu'à 10%, où le coefficient de partage du Fe entre bridgmanite et liquide ( $D_{\text{Fe}}^{\text{pv-liquide}}$ ) atteint 0.3. Ce comportement variable du fer pourrait résoudre les récentes controverses sur le partage du fer et la stabilité des liquides silicatés à la limite entre manteau et noyau.

D'autre part, le fer étant incompatible dans la bridgmanite, la présence d'un manteau solide à l'équilibre avec un océan magmatique, conduirait à une concentration en FeO de l'océan magmatique supérieure aux 8wt% mantelliques actuels. Ainsi, soit (i) l'océan magmatique était équilibré à des  $fO_2$  plus élevées, soit (ii) le manteau solide n'était pas à l'équilibre avec l'océan magmatique ou est issu de sa cristallisation totale, soit (iii) la dynamique du manteau a joué un rôle important lors de la cristallisation de l'océan magmatique. La cristallisation de bridgmanite ne permettant pas une augmentation de la concentration en FeO du manteau silicaté, d'autres mécanismes doivent être invoqués pour expliquer la présence de 8 wt% FeO dans le manteau terrestre, tels que l'accrétion de matériaux oxydés aux dernières étapes de formation de la Terre

ou l'échange d'oxygène entre manteau et noyau lors de l'incorporation du Si dans le noyau terrestre.

## 4. Perspectives

A travers cette étude, nous avons montré que la fugacité d'oxygène avait aussi un rôle sur l'incorporation du  $\text{Fe}^{3+}$  dans la bridgmanite, et principalement aux faibles  $fO_2$ . Néanmoins les précédentes études réalisées à des fugacités d'oxygène proches des tampons IW et Re/ReO<sub>2</sub> avaient constaté une augmentation du  $\text{Fe}^{3+}$  liée à l'augmentation de l'Al et indépendante de la fugacité d'oxygène. Il est donc très probable que la relation entre la  $fO_2$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$  soit dépendante du taux d'Al dans la bridgmanite aux  $fO_2$  supérieures à IW (**Error! Reference source not found.**).

Pour confirmer ce résultat, il serait nécessaire de réaliser des expériences, où la  $fO_2$  est bien contrainte, comme nous l'avons réalisé dans cette étude grâce à des équilibres entre métal liquide et silicate liquide ou grâce à l'analyse de l'oxygène dans le métal. Un calcul similaire de la  $fO_2$  peut être effectué en conditions réduites grâce à la concentration en Si dans le métal liquide. D'autre part, une étude récente a établi une relation entre la  $fO_2$  et la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  dans le ferropériclase (Otsuka et al. 2013). En mesurant le contenu en  $\text{Fe}^{3+}$  dans du ferropériclase équilibré avec de la bridgmanite, il serait alors possible d'estimer la fugacité d'oxygène des échantillons.

Par ailleurs, l'incorporation du  $\text{Fe}^{3+}$  dans la bridgmanite a très peu été explorée à des fugacités d'oxygène élevées. Une seule étude a été réalisée dans ces conditions (Hummer and Fei 2012) mais les bridgmanites étudiées avaient toutes 100% de  $\text{Fe}^{3+}$ . Un approfondissement serait alors nécessaire à des  $fO_2$  un peu plus réduites que cette dernière étude et des taux d'Al et de Fe variables, qui peuvent avoir des implications sur l'évolution d'un coin mantellique métasomaté, subduit dans les conditions du manteau inférieur (caractérisé par des  $fO_2$  élevées IW+5 à IW+7) (Malaspina et al. 2009). En effet la tomographie sismique met en évidence la présence de plaques subduites qui peuvent fréquemment atteindre le manteau inférieur (Figure I12 Chapitre I). Une récente étude d'un diamant naturel contenant des inclusions de ringwoodite a suggéré la présence

de quantité importante d'eau dans le manteau (Pearson et al. 2014). Il est donc nécessaire de déterminer l'incorporation du  $\text{Fe}^{3+}$  pour différents types de compositions dont celles caractéristiques des basaltes de rides. Pour cela, des expériences avec des taux d'Al très élevés ( $>0.15$  Al pfu) ainsi que des échantillons riches en fluides seraient tout aussi nécessaires. Nakajima et al. (2012) ont notamment prédit, à travers des modèles thermodynamiques, une diminution du  $\text{Fe}^{3+}$  dans la bridgmanite avec la concentration en Al lorsque celle-ci atteint les valeurs des basaltes MORB. Ces données pourraient mieux contraindre l'évolution de la fugacité d'oxygène avec (1) la subduction et avec (2) un apport météoritique tardif de matériel oxydé et riche en volatiles aux dernières étapes de l'accrétion.

D'autres paramètres restent à explorer tels que le rôle de la pression, la température et le rapport Mg/Si, qui sont susceptibles d'influer sur le type de substitution du  $\text{Fe}^{3+}$  dans la bridgmanite et donc sur la possible évolution de la  $fO_2$  lors de la cristallisation de la bridgmanite. En effet, d'une part, il a été montré précédemment que les températures élevées étaient plus favorables aux substitutions qui créent des lacunes d'oxygène que les basses températures et donc que le  $\text{Fe}^{3+}$  se substituait préférentiellement dans le site dodécaédrique du Mg (substitution B) (Navrotsky et al. 2003; Akber-Knutson and Bukowinsky 2004). A l'inverse il a été suggéré que les pressions élevées favorisaient les substitutions couplées (substitution A) (Brodholt 2000; Yamamoto et al. 2003; Andraut et al. 2007). D'autre part Hummer & Fei (2012) ont montré qu'avec un faible rapport Mg/Si, le  $\text{Fe}^{3+}$  pouvait aussi se substituer au Si dans son site octaédrique. La variation des types de substitution du  $\text{Fe}^{3+}$  avec les différents paramètres de P, T,  $fO_2$  et composition chimique reste donc encore à affiner.

Enfin pour modéliser de manière précise l'évolution de la fugacité d'oxygène du manteau lors de la cristallisation de l'océan magmatique, il est nécessaire de déterminer les relations de phases d'un manteau chondritique à pyrolitique partiellement fondu et de bien contraindre les partages des éléments majeurs entre les différentes phases cristallines et les liquides silicatés en fonction du degré de fusion. En effet, le système étudié dans le cadre de cette étude correspond au système  $\text{MgSiO}_3$ -  $\text{SiO}_2$  or le manteau pyrolitique est plus riche en MgO. Des systématiques dans le système  $\text{MgSiO}_3$ - MgO seraient donc nécessaire pour mieux contraindre les équilibres chimiques ayant lieu dans lors de la cristallisation de l'océan magmatique. Après avoir mis en

évidence le rôle des paramètres décrits plus hauts, il serait possible de modéliser l'évolution de la  $fO_2$  avec le refroidissement de l'océan magmatique ainsi que de prédire sa variabilité dans le manteau inférieur en fonction des différentes hétérogénéités susceptibles d'être présentes dans le manteau actuel.

# Chapitre VII

Oxydation intrinsèque des  
planètes en croissance et  
implications sur leurs liens  
de parenté avec les chondrites



## **Chapitre VII**

# **Oxydation intrinsèque des planètes en croissance et implications sur leurs liens de parenté avec les chondrites**

---

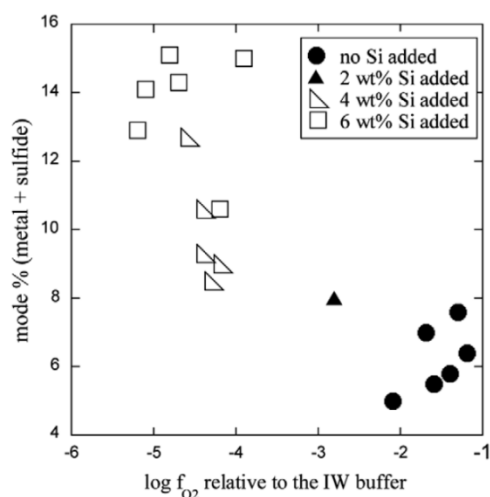
### **1. Présentation générale**

La nature des matériaux accrétés lors de la formation de la Terre reste encore incertaine. En effet des études antérieures basées sur le partage des éléments sidérophiles entre manteau et noyau avaient montré qu'une augmentation de la  $fO_2$  était nécessaire pour expliquer leurs concentrations dans le manteau actuel (Wade and Wood 2005; Wood et al. 2006). Une étude récente a néanmoins montré que des  $fO_2$  constantes ou diminuant avec la progression de l'accrétion étaient aussi envisageables (Siebert et al. 2013). Ces auteurs se sont cependant basés sur des échantillons très riches en FeO (18 à 32 wt% FeO) comparés aux valeurs du manteau actuel (8 wt%). D'autre part, dans cette même étude, le modèle où la fugacité d'oxygène diminue pendant l'accrétion, considère une concentration en FeO dans le manteau de 21 mol%. Il est difficile de trouver des chondrites possédant à la fois des concentrations aussi élevées de fer oxydé dans le silicate et du fer métallique en quantité équivalente à celle du noyau terrestre (qui représente 32% la masse de la Terre). En effet les chondrites possédant de telles quantités de FeO (chondrites carbonées) ne contiennent quasiment pas de phase métalliques, à l'inverse des études réalisées par Siebert et al. (2013).

En examinant les concentrations en FeO des fractions silicatées des échantillons portés à très hautes pression et température, en cellules à enclumes de diamant, on remarque systématiquement une augmentation du FeO : ~5.7 wt% FeO dans le matériel de départ à ~7.5 wt% FeO dans le silicate de hautes P-T (Bouhifd and Jephcoat 2011) et ~10 wt% FeO dans la



composition de départ à 18-32 wt% dans le silicate synthétisé (Siebert et al. 2013). La pression et la température ont donc probablement un effet positif sur l'évolution du FeO dans le manteau. D'autre part, en observant les compositions chimiques des expériences réalisées avec des types de chondrites différentes, on remarque bien une augmentation du FeO des silicates synthétisés à partir de chondrites carbonées ou ordinaires par rapport aux chondrites à enstatite. Il est également de coutume d'utiliser du Si métallique pour réduire la  $f_{O_2}$  des échantillons synthétisés. Il apparaît donc très probable que la concentration en  $Si^0$  et en FeO de départ influe sur la  $f_{O_2}$  des échantillons synthétisés à hautes P-T. Néanmoins les assemblages des expériences à la presse multi-enclumes sont connus pour ne pas être totalement hermétiques et que des échanges chimiques entre échantillons et assemblages sont souvent observés (voir section 2.5 Chapitre II). En particulier, pour préserver des fugacités d'oxygène réduites avec l'utilisation de chondrites à enstatite, l'ajout de poudre de  $Si^0$  aux échantillons de départ est souvent requis (Berthet et al. 2009; Cartier et al. 2014). Berthet et al. (2009) ont notamment observé une anticorrélation entre le taux de  $Si^0$  ajouté et la fugacité d'oxygène de leurs échantillons après l'expérience (Figure VII 1).



**Figure VII 1** Evolution de la  $f_{O_2}$  et de la proportion en métal des échantillons synthétisés en presse multi-enclumes, avec la concentration en Si métallique de départ (Berthet et al. 2009).

Dans ce chapitre, nous avons déterminé de manière empirique, grâce à des résultats d'expériences réalisées à l'aide de diverses méthodes expérimentales (four à une atmosphère, piston-cylindre, presse multi-enclume et cellules à enclumes de diamant), l'évolution de FeO dans les fractions silicatées liquides des échantillons avec P, T, les concentrations en FeO, Si et S

de départ ainsi que la concentration totale du Fe dans les matériaux de départ. Nous avons également pris soin de tenir compte des contaminations des échantillons par les assemblages. Nous avons ensuite appliqué ce modèle à la formation des planètes telluriques, afin d'extraire les liens de parenté entre chondrites et planètes. Cette étude est présentée sous forme d'un article qui est en révision dans la revue *Earth and Planetary Science Letters*.

## **2. Redox state of the terrestrial planets, new insights into their parental links with chondrites**

*Article en révision chez Earth and Planetary Science Letters*

Asmaa BOUJIBAR<sup>1</sup>, Denis ANDRAULT<sup>1</sup>,  
Nathalie BOLFAN-CASANOVA<sup>1</sup>, Mohamed Ali BOUHIFD<sup>1</sup>

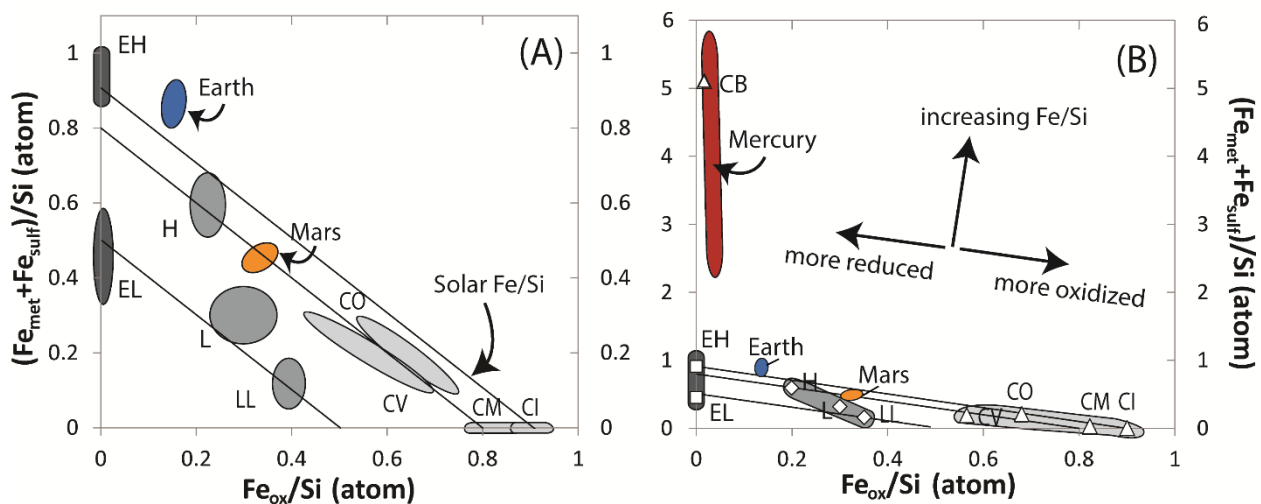
<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, CNRS UMR-6524, 5 Rue Kessler,  
63000 Clermont-Ferrand, France.

### **Abstract:**

The redox state of the terrestrial planets results from the chemical composition of building blocks, and internal chemical processes such as core-mantle segregation. Based on a large experimental data set of metal-silicate equilibria, we built an empirical model predicting the final iron oxide (FeO) concentration in planetary mantles from the redox state of the building blocks and the pressure and temperature conditions of core-mantle segregation. We show that significant amount of FeO can enter the mantles of the relatively large planetary bodies (Earth, Venus and Mars) even if the building blocks are initially reduced, due to higher temperatures of metal-silicate equilibration with increasing the planetary size. Still, the progressive increase of FeO-content of terrestrial planets and asteroids with distance from the Sun must be related to the accretion of chondrites formed at increasing oxygen fugacity: Bencubbine or enstatite chondrites for Mercury, 100% EL enstatite chondrites or 70-50% EH enstatite chondrites plus 30% to 50% of carbonaceous or ordinary chondrites for Earth and Venus, ordinary chondrites for Mars and carbonaceous chondrites for Vesta. These results suggest a sustained zoning of the oxygen fugacity of the proto-planetary disc. This redox gradient in the proto-planetary disk is in agreement with the radial decrease of the planetary core/mantle mass ratios and with the correspondences between planetary and chondritic Fe/Si ratios and isotopic compositions.

## 1. Introduction

The Fe oxide concentrations of planetary mantles are known to vary among the terrestrial planets. Its increase with heliocentric distance (<0.8 wt% to 3 wt% in Mercury, 8 wt% in Venus and Earth and 18 wt% in Mars) is accompanied with a decrease of the planetary core sizes. Chondrites exhibit also similar anti-correlation between the FeO in the silicate and Fe metal contents, which relation is at the basis of the Urey-Craig diagram (Figure. VII 1). Such property could be inherited from the initial distance to the Sun of the primitive material (Wanke and Dreibus, 1988). Based on the cosmic-ray exposure ages of chondrites and the spectral properties of asteroids, it was suggested that enstatite (EC), ordinary (OC) and carbonaceous (CC) chondrites come from E-type, S-type and C-type asteroids respectively, which are all located in the main asteroid belt. The recent cartography of this belt confirmed the compositional zoning with E-type, S-type and C-type asteroids located by a majority at distances from the Sun of <2.1 UA, <2.5 UA and >2.5 UA, respectively (DeMeo and Carry, 2014). This could evidence the remnant of the increase of fO<sub>2</sub> with heliocentric distance, within the inner solar system materials, which is observed in both terrestrial planets and chondrites.



**Figure VII 1** The Urey-Craig diagram (Urey and Craig, 1953) comparing the proportion of oxidized and total bulk Fe in chondritic meteorites and planets. Frame A is a zoom of frame B.

*EH and EL = Enstatite chondrites, H, L and LL = Ordinary chondrites, CI, CO, CM, CV and CB = Carbonaceous Chondrites. The plotted lines correspond to constant Fe/Si ratios, from oxidized to reduced material (right to left). The chemical compositions of the planets are derived from (Allègre et al., 1995; Dreibus and Wänke, 1985; Kilburn and Wood, 1997; Li and Agee, 2001; McDonough and Sun, 1995; Wanke and Dreibus, 1988).*

In addition to the oxidation state, planets and chondrites have also heterogeneous Fe/Si ratios that range from ~0.5 in EL, L and LL chondrites to ~5 in the metal-rich Mercury and Bencubbinite chondrites (CB, Figure VII 1). By considering 2-7 wt% Si in Earth's core as derived from geophysical or geochemical constraints (Allègre et al., 1995; Badro et al., 2014), Earth, EH and CI chondrites are the only known planetary or chondritic objects presenting a solar Fe/Si ratio of ~0.9 (Lodders, 2003) (Figure VII 1A). Several explanations were attempted to explain the Fe-rich matter of Mercury. It includes an erosion of its silicate mantle through energetic impacts, the evaporation of its surface due to the high temperatures prevailing with such proximity to the early Sun and the condensation of Fe-rich materials at high nebular pressures and temperatures (Benz et al., 2007).

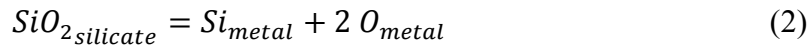
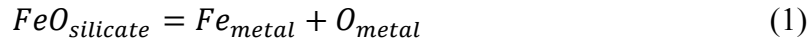
The parental relationship between planets and chondrites remains a source of vigorous debate (Burbine and O'Brien, 2004; Righter et al., 2006). Each planet has a specific position in the Urey-Craig diagram, independently of the chondrites (Figure VII 1). Nevertheless, similarities can be noted between planets and specific chondrites for their bulk O-content and Fe/Si ratios: between EH chondrites and the Earth (with 29-30 wt% O and Fe/Si of 0.9-1), between H and Mars (with 34-35 wt% O and Fe/Si of 0.8), and between CB and Mercury. For Earth, the additional isotopic similarities with EC are exceptional: except silicon and tungsten that can fractionate during core segregation (Fitoussi and Bourdon, 2012), all the other elements whose isotopic compositions have been investigated in EC are equivalent to that of the terrestrial samples (O, N, Cr, Ni, Ca, Mo, Ru, Ti, Sr and Os). However, the planetary mantles and the chondrites exhibit major differences in redox state, with higher FeO-content in planetary mantles (8 wt% in Earth and 18 wt% in Mars) in comparison to the silicates of the related chondrites (0-3 wt% FeO in EC and 14 wt% in H). These discrepancies could arise for different reasons: (i) the accretion of various types of chondrites; (ii) the accretion of embryos with a composition different than all known chondrites or (iii) a change during planetary growth of the oxygen

fugacity through variations of the chemical equilibria occurring during core segregation (e.g. Wood et al., 2006).

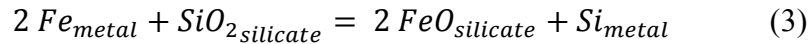
In this article, we use previously published data of metal-silicate equilibria to determine an empirical relationship between the final FeO content of the silicate melt, pressure, temperature and chemical composition of the bulk material. We then use this parameterization to investigate the evolution of the FeO concentration of planetary mantles throughout the accretion for different building blocks.

## 2. The role of Si and O metal-silicate partitioning

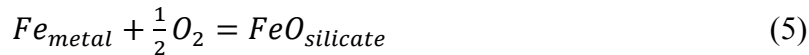
In order to model the change of FeO-content in the mantle during the core segregation process, we need to take into account of the exchange between metal and silicate of three major components, Si, Fe and O. This can occur through the direct insertion of SiO<sub>2</sub> and/or FeO from the silicate into the metal:



The FeO content of a planetary mantle can also evolve through an exchange of O between SiO<sub>2</sub> and Fe:

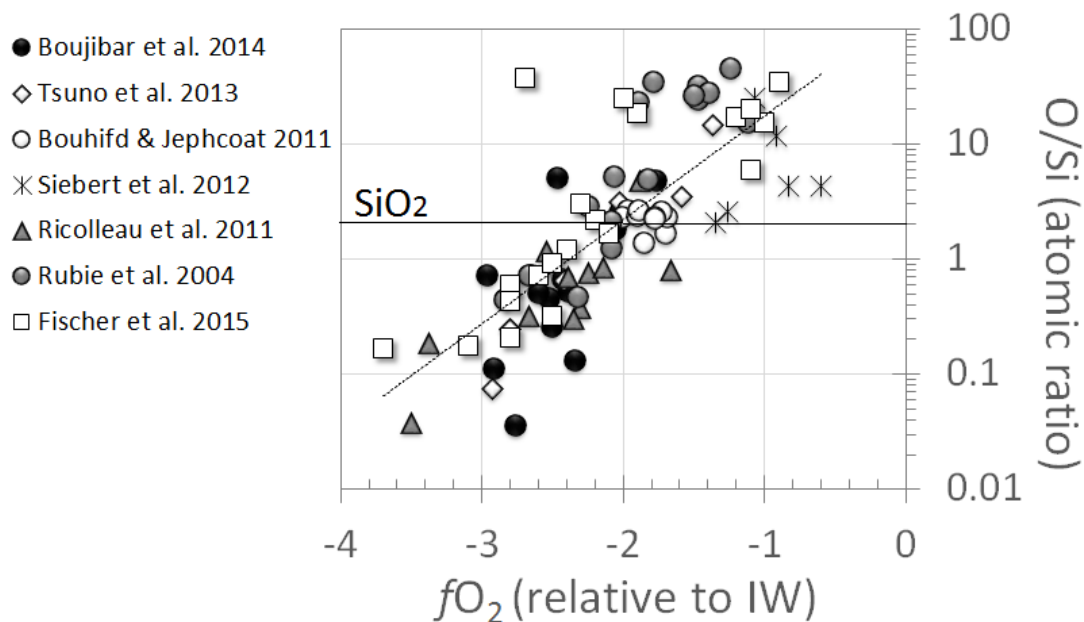


This exchange reaction is the result of the combination of the reduction of SiO<sub>2silicate</sub> and oxidation of Fe<sub>metal</sub>:



Varying the redox state of the starting material together with pressure (P) and temperature (T) affects the final relative O to Si partitioning into the metal (Figure VII 2) as well as the SiO<sub>2</sub> and FeO concentrations in the silicate. In particular, reactions (1) and (3) enable the decrease, or the increase, of FeO in the silicate and have been invoked to explain the present-day FeO content in the Earth's mantle based on the accretion of oxidized chondritic material (Rubie et al., 2004; Siebert et al., 2013), or of reduced chondrites (Javoy et al., 2010), respectively. We note that the silicate melt could undergo other oxidation processes, increasing its Fe<sup>3+</sup>-content for example. Still, we believe that this effect should remain marginal for the silicate melt at redox conditions

typical of the magma oceans of the terrestrial planets. Indeed, at an oxygen fugacity lower than IW, less than 4% of the total Fe-content is present in the silicate melt as  $\text{Fe}^{3+}$  (O'Neill et al., 2006). Here we also neglect the effect of water on reactions (1) to (5), which has never been previously systematically investigated.



**Figure VII 2** Change of the atomic O/Si ratio in the liquid metals equilibrated with silicate melts at various conditions of pressure and temperature and as a function the oxygen fugacity. The plotted data are from (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Boujibar et al., 2014; Fischer et al., 2015; Ricolleau et al., 2011; Rubie et al., 2004; Siebert et al., 2012; Tsuno et al., 2013). The dashed line is the exponential regression of all data (for a guideline only). The horizontal line represents the O/Si value of 2, where  $\text{SiO}_2$  dissolves congruently in the metal. The O/Si ratio appears lower, or higher, than the value of 2, for  $f\text{O}_2$  lower, or higher, than IW-2.

The oxygen fugacity ( $f\text{O}_2$ ) is generally calculated from reaction (5). It requires to take into account of the activity of Fe in the metal, which is itself dependent on the concentrations of all the light elements present in the metal. For instance, recent studies show that S was likely present during core segregation (Boujibar et al., 2014; Labidi et al., 2013; Savage et al., 2015) and is known to interact with the light elements and modify Si partitioning between metal and silicate (Boujibar et al., 2014; Kilburn and Wood, 1997; Li et al., 2015). Si and O can also interact with each other and have interdependent partition coefficients (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Ricolleau

et al., 2011; Tsuno et al., 2013). As the structure of the Fe alloy and the partitioning of the elements vary with P and T, the specific role in the metal of each light element (i.e. each interaction parameter hence each activity coefficient) is also likely to vary with pressure P and temperature T. This makes difficult the accurate determination of the effect of P and T on the thermodynamic properties of the Fe-alloy.

On the other hand, the activity coefficient of FeO in the silicate melt ( $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{Silic}}$ ) is generally fixed to  $\sim 1.7$  (O'Neill and Eggins, 2002), neglecting the combined effects of P, T and chemical composition on the silicate melt network. As a matter of fact, the role of the chemical composition is usually measured at very low pressure (Wood and Wade, 2013), while the increase of pressure is known to change the silicate melt network (e.g. (Sanloup et al., 2013)). One should therefore expect a modification of the relationships between the activity coefficient of FeO and the chemical composition of the silicate melt at higher pressures. In this work, we worry that this assumption is unjustified for addressing the FeO-concentration in the planetary mantles during the accretion. Assuming a constant value for  $\gamma_{\text{FeO}}$  is equivalent to making a major assumption on  $\text{FeO}_{\text{silicate}}$  value itself, due to the basic definition of the FeO chemical activity ( $a_{\text{FeO}}^{\text{Silicate}} = \gamma_{\text{FeO}}^{\text{Silicate}} * x_{\text{FeO}_{\text{Silicate}}}$ ).

Therefore, instead, we develop an original approach based on mass balance calculations and on the relationship between the chemical composition of the starting material and the redox state of the final equilibrated samples. We extract an empirical relation that predicts directly the FeO-content of a silicate melt equilibrating with a liquid metal as a function of P, T and parameters that define the redox state of the starting material: the starting concentrations of FeO,  $\text{Si}_{\text{metal}}$  and bulk elemental Fe and S (bulk Fe-content  $\text{Fe}_{\text{bulk}} = \text{Fe}_{\text{silicate}} + \text{Fe}_{\text{metal}}$  and bulk S-content  $\text{S}_{\text{bulk}} = \text{S}_{\text{silicate}} + \text{S}_{\text{metal}}$ ). With this empirical relation, each experiment is treated directly as a microcosm of an accretion event, which is intrinsically a powerful simplification of the entire process. This provides the most direct relationship between experiments and accreting planets.

### **3. Previous reports on phase relations between liquid metal and silicate melt**

There is a growing experimental database on the liquid-metal/silicate-melt equilibrium for a variety of sample compositions, using piston-cylinder, multi-anvil press apparatus (MA) and diamond anvil cells (DAC). We selected the experiments performed at pressures comprised between 1 bar and 52 GPa, at temperatures close or higher to the samples' liquidus and with



starting compositions equivalent to EC (Indarch EH4) (Berthet et al., 2009), OC (Homestead L5), CC (Allende CV3) (Li and Agee, 2001) and various synthetic planetary-like compositions (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Boujibar et al., 2014; Corgne et al., 2008; Kilburn and Wood, 1997; Mann et al., 2009; Richter et al., 2015; Tsuno et al., 2013; Tuff et al., 2011). It includes experimental charges containing sulfur, as this element could potentially interact with the other light elements and modify their metal-silicate partitioning (Boujibar et al., 2014; Kilburn and Wood, 1997). We added to this data set another sample of super-liquidus metal-silicate equilibrated at 5 GPa and 1800°C, with a log  $f_{O_2}$  of IW-2.62, starting from a composition equivalent to E-HS from (Boujibar et al., 2014) but without any sulfur (see Supplementary Material for more details).

At this point, we should emphasize that our empirical model can work only if the bulk sample composition is well constrained. In high pressure apparatuses, the experimental charge could be partially permeable to oxygen. It results that the final bulk composition of the sample may be slightly different from the starting material. To overcome these effects, we recalculated the final sample compositions for all available experimental data, based on the published chemical compositions of the recovered phases. Fractions of metal and silicate phases are retrieved using all major elements that do mass balance: we excluded O, Mg or C when using MgO or graphite capsules respectively, S and alkali elements that can be lost by volatilization (see Supplementary Material for more details). The difference between the O-contents of the starting material and the final charges is then used to correct the chemical composition of the starting material. Again, we assume a negligible amount of the redox defects (mostly  $Fe^{3+}$ ) in the silicate phases.

In practice, the correction made to the initial sample composition (see Supplementary Table S1) is operated by considering an addition or loss of FeO in the silicate phase and a loss or addition of Si in the metal, for gain, or loss, of oxygen by the sample charge, respectively. Also, we recalculate the sample composition (when necessary) by considering either Si in the metal, or FeO in the silicate, but not both. Indeed, when metal and silicate equilibrate at low pressure and temperature,  $Si_{metal}$  and  $FeO_{silicate}$  cannot coexist due to the high difference in oxygen fugacity between the two buffers Si/SiO<sub>2</sub> and IW. This is observed in both experimental data (e. g. (Berthet et al., 2009; Gessmann et al., 2001; McCoy et al., 1999)) and chondrites, the occurrence of both components ( $Si_{metal}$  and  $FeO_{silicate}$ ) being rare in natural samples and limited to unequilibrated chondrites (e.g. (Weisberg and Kimura, 2012)). By making this correction, the

parameterization uses starting compositions analogue to chondrites. These corrections can only be done for experiments using starting material of known fractions of metal and silicate. In the literature there are three DAC datasets of liquid metal-liquid silicate equilibria (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Fischer et al., 2015; Siebert et al., 2012). Both studies of Siebert et al. (2012) and Fischer et al. (2015) use starting materials corresponding to random fractions of metal foil and silicate glass or silicate powder. In contrast Bouhifd & Jephcoat (2011) use a chondritic powder of known bulk composition with known fractions of metal and silicate. Therefore we only use the data of Bouhifd and Jephcoat (2011) and avoid the other ones that disable the mass balance calculation.

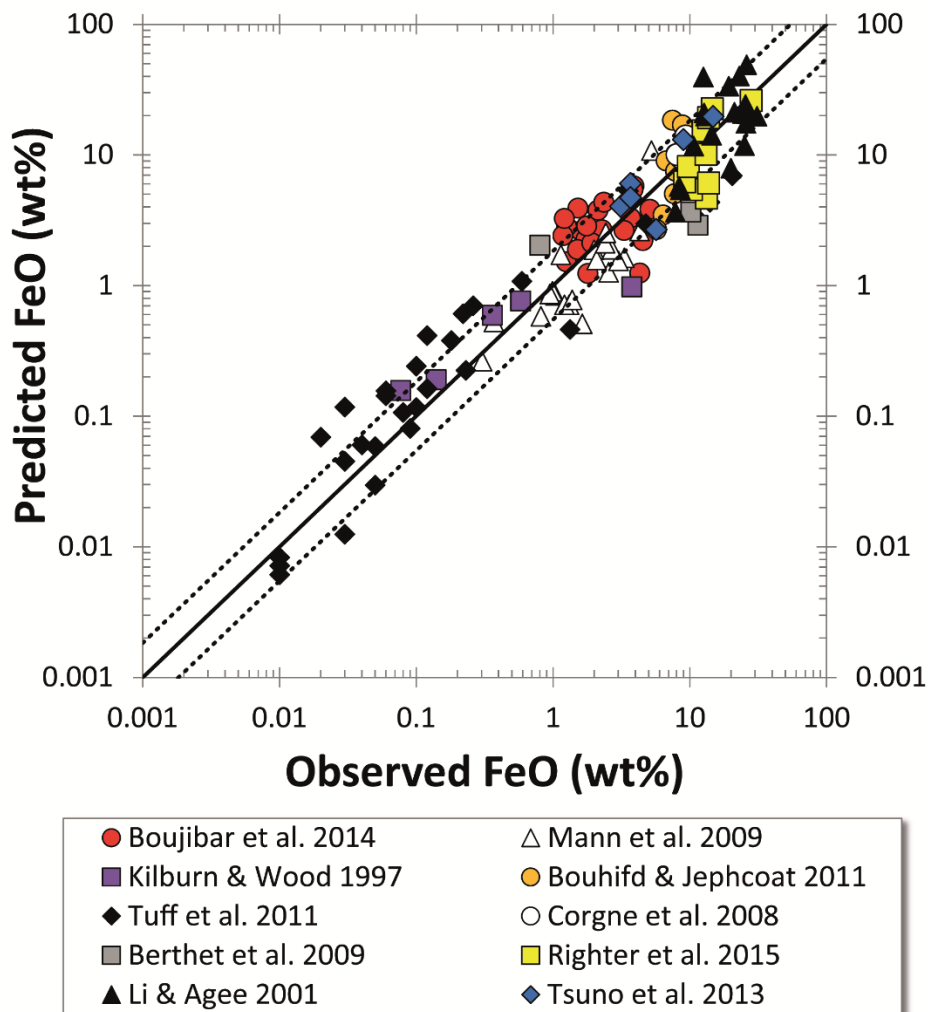
#### 4. The empirical law

The relation that we used for the multi-variable regression of the experimental data sets describes the final FeO-content (wt%) in the silicate melt ( $FeO_{final}^{silicate}$ ) as a function of experimental pressure (P) and temperature (T) and the starting composition. The latter is defined by the Si-content in the metal ( $Si_{start}^{met}$ ), FeO-content in the silicate phase ( $FeO_{start}^{silicate}$ ), bulk S-content ( $S_{start}^{bulk}$ ) and bulk Fe-content ( $Fe_{start}^{bulk}$ ) (wt%):

$$\log FeO_{final}^{silicate\ melt} = A + B \times P + C \times P^2 + \frac{D}{T} + E * \log(1 - Si_{start}^{met}) + F * \log(1 - FeO_{start}^{silicate}) + G * \log(Fe_{start}^{bulk}) + H * \log(1 - S_{start}^{bulk}) + I \times P \times \log(1 - S_{start}^{bulk})$$

[6]

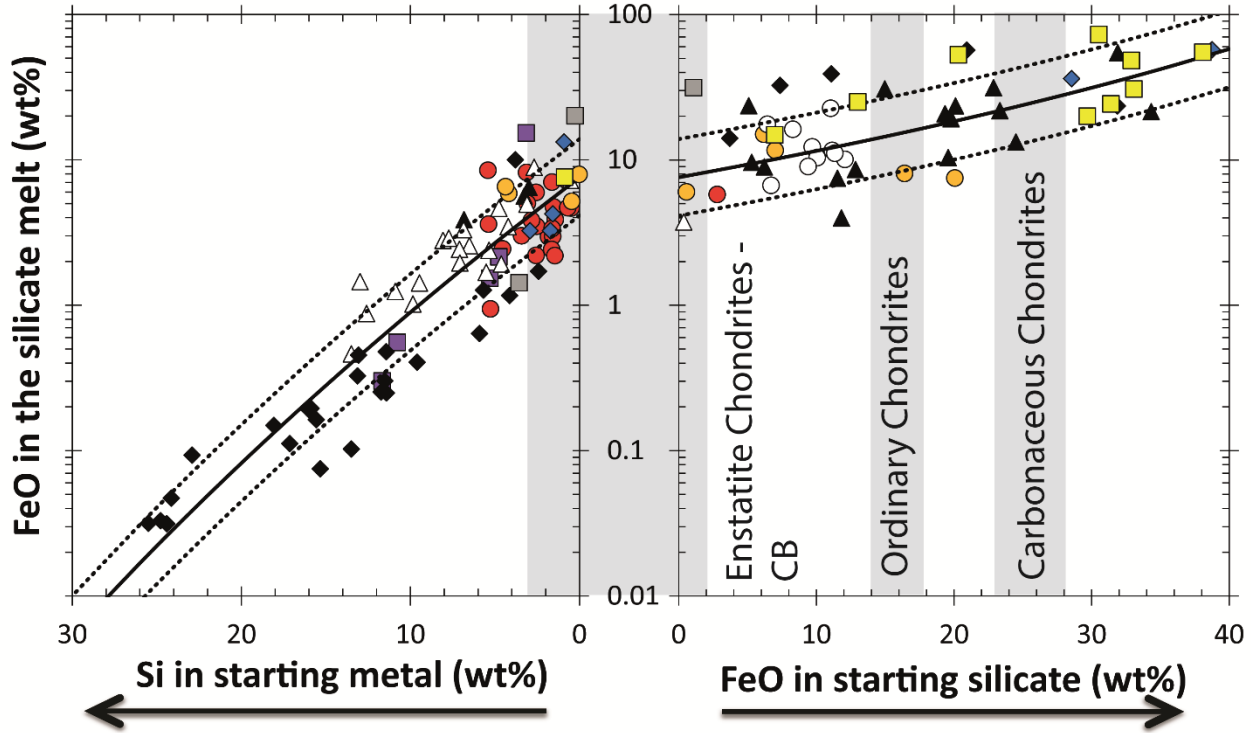
with A=5.846 ±0.059, B=0.003 ±0.0045, C= 0.00043 ±0.00015, D=-5761 ±128 , E=20.29 ±1.64 , F=-3.98 ±0.98 , G=-1.7531 ±0.0403, H=-10.367 ±5.8 , I=0.645 ±0.542.



**Figure VII 3** Comparison between the observed and the predicted FeO concentrations from Eq. [6]. The plotted data are from Berthet et al., 2009; Bouhifd and Jephcoat, 2011; Boujibar et al., 2014; Corgne et al., 2008; Kilburn and Wood, 1997; Li and Agee, 2001; Mann et al., 2009; Righter et al., 2015; Tsuno et al., 2013; Tuff et al., 2011. The solid and dotted lines represent the 1:1 correspondence and the  $\sigma$  error of our regression ( $\sigma=0.263$ ), respectively.

The pertinence of the empirical law Eq. (6) is attested by the quite good agreement between the experimental and recalculated FeO-contents (using Eq. (6)) over the 4 orders of magnitude of FeO-contents spanned for a variety of experimental conditions (Figure VII 3). Then, to examine the role of the redox state, we use Eq. (6) to correct all experimental FeO values for their differences in experimental P, T, and Fe- and S-contents compared to arbitrary conditions fixed at 25 GPa, 2700 K, 32 wt% bulk Fe and with no sulfur. After the corrections to these experimental

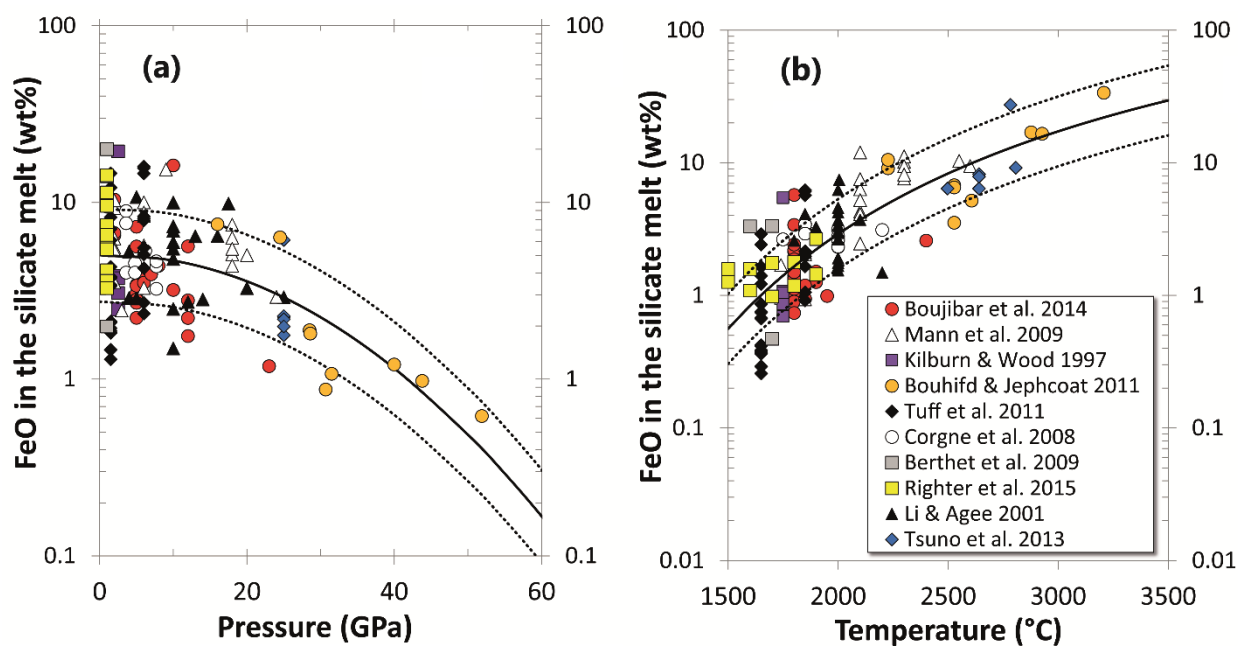
conditions, the data set shows the increase of  $FeO_{\text{silicate}}$  with (i) decreasing  $Si_{\text{metal}}$  (from 0.9 to 5 wt% when  $Si_{\text{start}}^{\text{met}}$  decreases from 10 to 2 wt%) and (ii) with increasing  $FeO_{\text{start}}^{\text{Silicate}}$  ( $FeO_{\text{Final}}^{\text{Silicate melt}}$  increases from 9 to 24 wt% when  $FeO_{\text{start}}^{\text{Silicate}}$  increases from 5 to 25 wt%) (Figure VII 4). This is in agreement with the usual addition of  $Si_{\text{metal}}$  or  $FeO_{\text{silicate}}$  (with the presence of  $Fe_{\text{metal}}$ ) to the starting material in order to favor the experimental synthesis of more reduced or oxidized samples, respectively.



**Figure VII 4** *FeO content of silicate melts equilibrated with liquid metals as a function of the initial contents of Si and FeO in the starting metals and silicates respectively. Using Eq. [6], we corrected the previous experimental data sets for their difference of experimental pressure to 25 GPa, temperature to 2700 K, bulk Fe-content to 32 wt% and bulk S-content to 0 wt%. Symbols are the same as in Figure VII 3. The black solid line corresponds to our empirical law (Eq. [6]). The black dashed lines show the  $\sigma$  error of the regression ( $\sigma=0.263$ ). The grey areas represent the composition ranges of enstatite, ordinary and carbonaceous chondrites.*

We also model the effect of P and T on  $FeO_{\text{Final}}^{\text{Silicate melt}}$ , using the same data set corrected using Eq. (6) for a bulk Fe content of 32 wt%, a sulphur content of 0.65 wt% and for a reference temperature of 2273 K (Figure VII 5A), or a reference pressure of 25 GPa (Figure VII 5B). It

appears that  $FeO_{Final}^{Silicate\ melt}$  decreases by more than one order of magnitude when pressure increases from 1 bar to 60 GPa, or increases by one order of magnitude and a half when temperature increases from 1773 K to 3773 K. In addition, negative parameter H and positive parameter I are compatible with the fact that the presence of S increases the concentration of FeO in the melt. This is due to the dissolution of S as FeS in the silicate melt that is known to enhance its FeO-content (Boujibar et al., 2014; Malavergne et al., 2014). At high pressure, S becomes more siderophile, so the partitioning of FeS into the silicate melt decreases (e.g. Boujibar et al., 2014). On the other hand the negative value of G points out that higher fraction of metal induces lower the final FeO in the silicate melt.



**Figure VII 5** FeO content of silicate melts equilibrated with liquid metals as a function of (A) pressure and (B) temperature. The experimental values of previous data sets are corrected for their temperature differences to (A) 2275 K or pressure difference to (B) 25 GPa. The bulk Fe and S contents are corrected to 32 wt% and 0.65 wt%. Symbols are the same as in Figure VII 3. The black solid line corresponds to our empirical law (Eq. [6]). The black dashed lines show the  $\sigma$  error of the regression ( $\sigma=0.263$ ).

## **5. Continuous core-mantle segregation**

On the course of the planetary accretion, the metal-silicate equilibrium occurs repeatedly at a depth just above the floor of the magma ocean. Thus the equilibrium conditions of P and T vary with the size of the proto-planet. We consider a model of continuous accretion by steps of 1 wt%, where the P and T of equilibration increase with the planetary size (comparable as in Boujibar et al., 2014). We assume an equilibration between metal and silicate phases at the base of the magma ocean. Indeed, a recent study showed that although the metal may emulsify, it only equilibrates with a fraction of the magma ocean volume (Deguen et al., 2014). After the fraction of metal is equilibrated with the silicate melt, in proportions equivalent to each considered chondrite, it is integrated to the growing core that does not re-equilibrate with the mantle at next accretion steps. For the Earth, and also for Venus that shares with the Earth comparable geophysical characteristics, we assume that the metal-silicate equilibrium occurs at a magma ocean floor sitting at 50% the depth of core-mantle boundary (CMB), based on the partition of siderophile elements (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Fischer et al., 2015; Siebert et al., 2012). For Mars, we consider a depth of metal-silicate equilibrium at 33% the CMB, as assessed from the partitioning of siderophile elements in Martian samples (Righter and Chabot, 2011). With the absence of Mercurian samples, we assume an almost total melting of the planet during its core segregation, due to its likely position close to the young hot Sun and thus a depth of metal-silicate equilibrium equal to that of the CMB. We also assume a completely molten mantle for asteroid 4 Vesta, as indicated by the budget of siderophile elements in HED meteorites (Righter and Drake, 1997). In all cases, internal pressures are calculated based on the planetary size and density and, at each depth, we assume that the magma ocean temperature is equivalent to the liquidus of chondrites (Andrault et al., 2011).

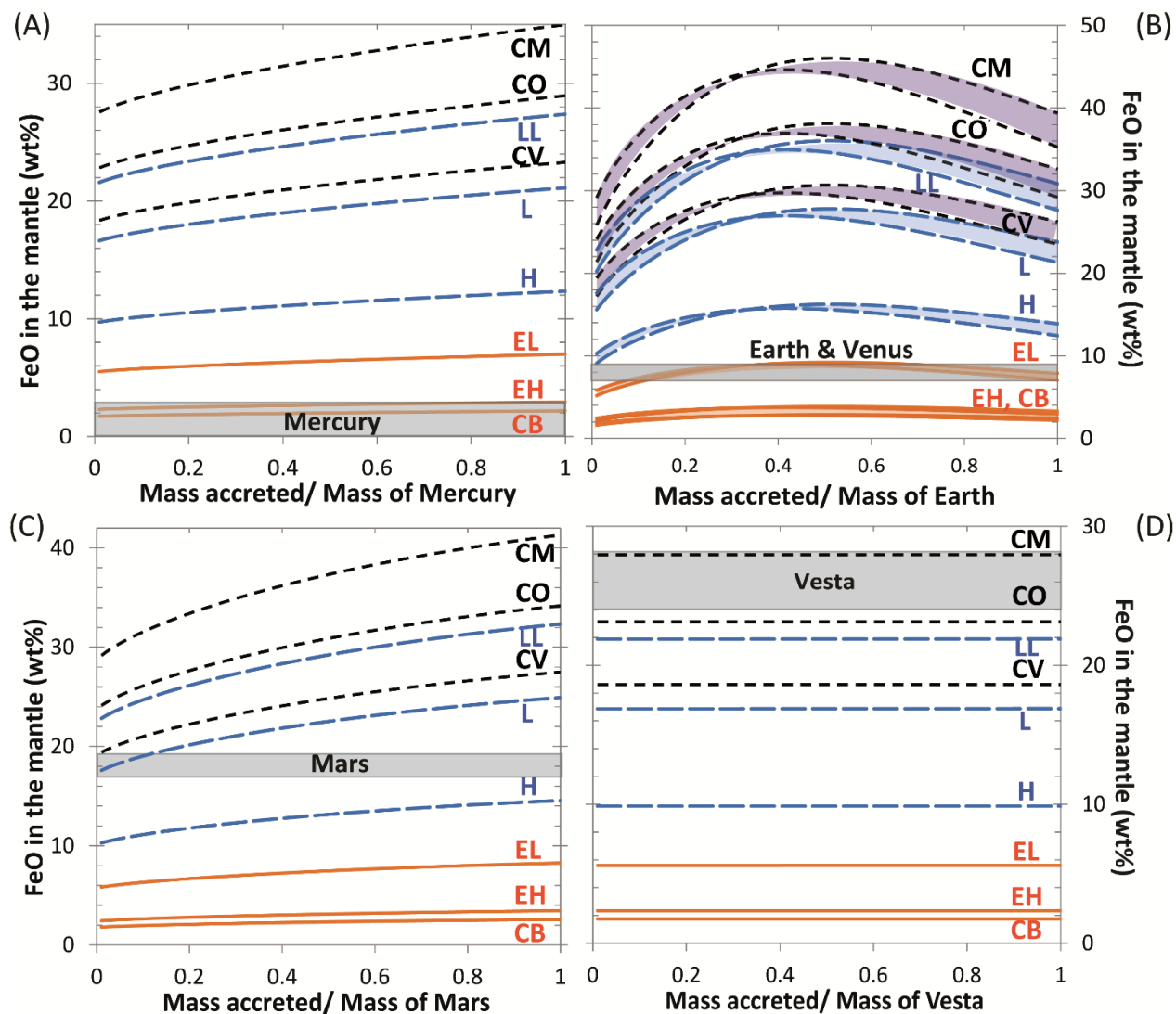
The bulk sulfur concentration of the planets remains open to discussion. The Earth geochemical models suggest 2 wt% S in the core (Palme and O'Neill, 2003), which translate into 0.65 wt% of the planetary mass. However, experimental measurements of the elastic properties show that S is a necessary ingredient to the outer core, for a concentration potentially up to ~6 wt% (Morard et al., 2013). Thus, for the Earth and also for Venus, we performed our calculations for two different S-contents of 0.65 and 2 wt%. There is much less constraints on the S-content in other planets and asteroids: we used the values of 3, 2.7 and 3 wt% proposed for Mars, Mercury

and Vesta, respectively, based on the average FeS layer of Mercury (Hauck II et al., 2013), on cosmochemical estimations for Mars (Sanloup et al., 1999) and for the HED parent body (Boesenberg and Delaney, 1997).

## **6. Implications for the genetic relations between chondrites and planets**

Based on these assumptions, we calculate the FeO concentration expected for the mantles of Earth, Venus, Mars, Mercury and Vesta, assuming for their building blocks a variety of chemical compositions typical of chondritic materials: CM, CO, CV, LL, L, H, EL, EH, CB (Table S3). It is interesting to note that for each terrestrial planet, the final FeO contents of the mantles are correlated with (i) the redox state of the building blocks, and (ii) their bulk Fe content ( $=\text{Fe}_{\text{metal}}+\text{Fe}_{\text{silicate}}$ ) (Figure VII 6). For example, the EH and EL chondrites have relatively similar redox state (no FeO and 3 or 1 wt% Si for EH and EL respectively). However, because EL are Fe-depleted, the resulting FeO after their accretion yields much high FeO content than the EH. This also explains why for all terrestrial planets (the 4 diagrams of Figure VII 6), the Fe-depleted LL ordinary chondrites (see Figure VII 1) leads also to higher concentrations of FeO than the CV carbonaceous chondrites (that are more oxidized).

Each planet shows a specific evolution of its mantle FeO with degree of accretion, due to its specific final size and estimated S-content. For the small asteroids such as Vesta, the mantle FeO remains basically constant along the accretion, due to weak changes of internal P and T. Vesta's actual mantle FeO-concentration is in agreement with building blocks made of oxidized chondrites like CM (Figure VII 6D). On the other hand, the low FeO value of the Mercurian mantle can only be achieved with reduced building blocks such as EH or CB chondrites (Figure VII 6A). For Mars, the estimated 18 wt% FeO of its mantle can be reached with the accretion of ordinary chondrites with a redox state intermediate between H and L chondrites. (Figure VII 6C). However, the redox state for the Martian mantle could also result from the accretion of a mix of oxidized and reduced chondrites, such as EC and CC. Typical chondrites that would yield the Martian FeO content would have 14 to 18 wt% FeO. Both Mercury and Mars also present similar Fe/Si ratios than the CB and H chondrites, respectively (**Error! Reference source not found.1**).



**Figure VII 6** Models of continuous accretion for different chondritic precursors for the P-T-sulfur-content typical of the different terrestrial planets and asteroid ((A) Mercury, (B) Earth & Venus, (C) Mars and (D) Vesta). The resulting FeO content of the planetary and asteroidal mantles are shown as a function of the mass accreted relative to the final planetary mass. The orange solid, blue dashed and black dotted lines represent accretion of CB and enstatite (EH and EL), ordinary (H, L and LL) and carbonaceous chondrites (CM, CO and CV), respectively. The grey areas correspond to the observed or estimated FeO-mantle concentrations. For Earth (B), the results are reported for a range of sulfur budget of Earth (colored areas) comprised between 0.65 wt% (the curves with the highest final FeO at 100% accretion) and 2 wt% (the curves with the lowest final FeO at 100% accretion).



For the relatively big planets like Earth and Venus, the mantle FeO content increases then decreases during the accretion (Figure VII 6B). This behavior suggests the dominant effect of temperature (Figure VII 5B) or pressure (Figure VII 5A) at lower or higher depths respectively. This complex evolution of the FeO-mantle content is induced by a first higher Si incorporation in the core (compared to O, which affects Eq. (3)), followed by a higher incorporation of O in the metallic core at very high depths (Frost et al., 2008; Wood et al., 2006). We find minor effects of sulfur concentration on the final FeO content of the mantle within the expected range of bulk terrestrial sulfur abundance (0.65 to 2 wt%). The accretion of OC or CC yields too high FeO contents of 12-31 wt% or 22-40 wt%, respectively. Our model shows that the accretion of EL enstatite chondrites can lead to the actual Earth's mantle FeO concentration of 8 wt% (Figure VII 6B). Alternatively, the Earth could have been built with mixing components, in agreement with a heterogeneous accretion of Earth (Rubie et al., 2011; Wänke and Dreibus, 1988), composed of 70% or 50% EH with the addition of 30% CC or 50% OC respectively. Using the same calculations than in Figure VII 6, we find that chondrites having 0-4 wt% FeO in the silicate and 0-1 wt% Si in the metal yield the correct terrestrial FeO concentration.

## 7. Compositions of planetary cores

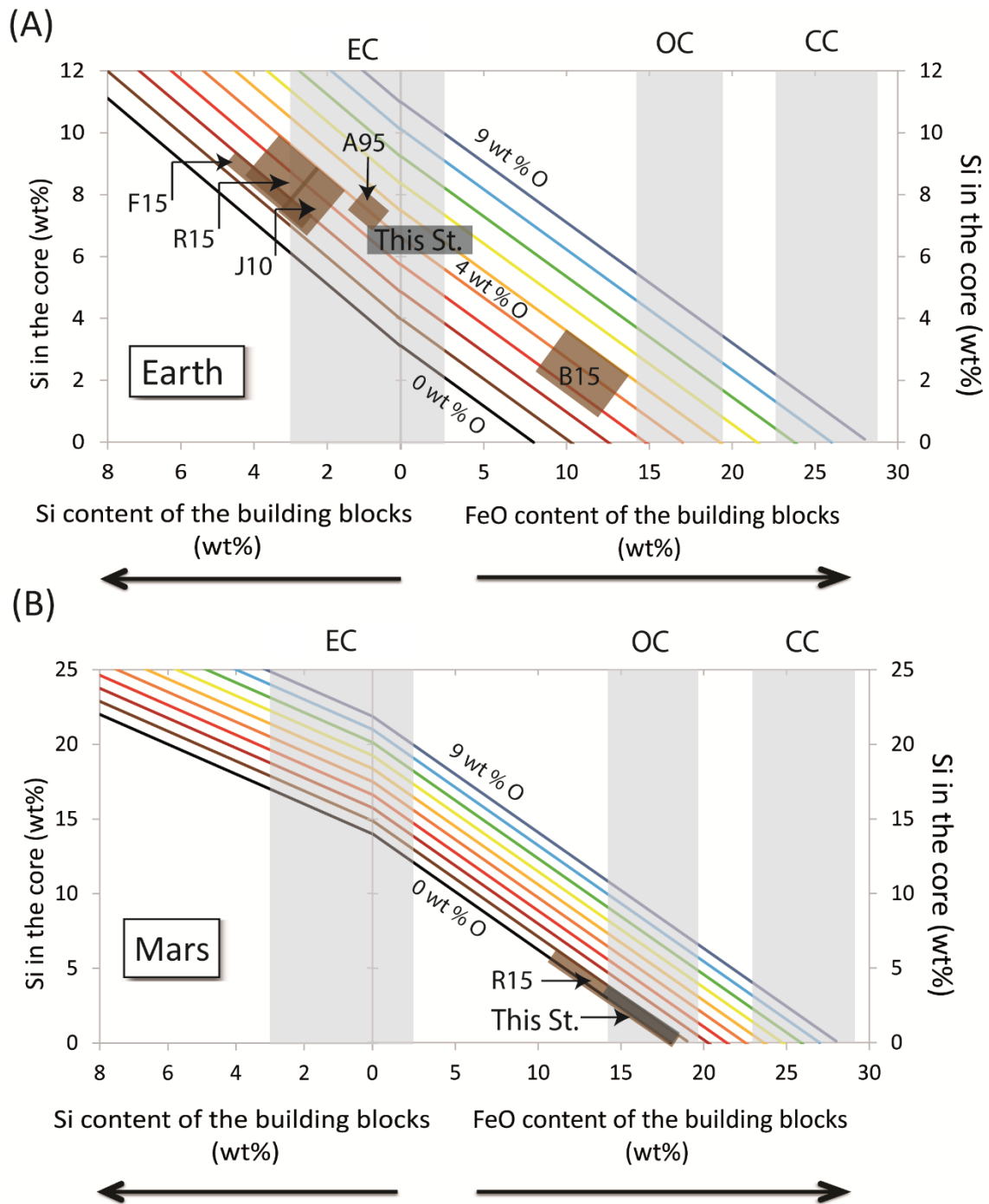
Based on Eq. (1) to (3), we can estimate the Si and O concentrations in the cores of Earth and Mars, once the composition of the building blocks is fixed (see Figure VII 7). Equilibrium (1) indicates that each mole of O dissolved in the core implies one mole of FeO lost from the mantle. On the other hand, each mole of Si entering the metal leads to two moles of FeO added to the mantle (Eq. 3). By assuming that the Earth's and Mars' cores represent one third and one fifth of the planets' masses, respectively, the relative changes of the mantles' FeO and cores' Si and O contents are constrained as follow:

$$(FeO_{final}^{Earth} - FeO_{start}^{Earth}) * 2/3 = (2 * Si_{final}^{Earth} - O_{final}^{Earth}) * 1/3 \quad [7]$$

$$(FeO_{final}^{Mars} - FeO_{start}^{Mars}) * 0.8 = (2 * Si_{final}^{Mars} - O_{final}^{Mars}) * 0.2 \quad [8]$$

with  $FeO_{final}$  and  $FeO_{start}$  standing for the final and starting molar fractions of FeO in the mantle respectively, and  $Si_{final}$  and  $O_{final}$  the molar fractions of Si and O in the core respectively. We note that these equations are not based on our empirical relation, but simply on mass balance considerations for material exchange between metal and silicate. For an accretion

with reduced starting material already having  $Si_{\text{metal}}$  (such as enstatite chondrites), the final Si in the core will include this starting  $Si_{\text{metal}}$ .



**Figure VII 7** Si and O contents of the Earth's (A) and Mars' (B) cores calculated as a function of the FeO concentration of the impactors using Eq. [7] and [8]. The O-concentrations of the planetary cores remain constant in each of the slanted lines (that represent different O-content increasing from 0 to 9

wt%). The vertical grey bands represent chondritic building blocks: enstatite (EC), ordinary (OC) and carbonaceous (CC) chondrites. The dark grey boxes annotated by "This St." represent our preferred compositions of the cores resulting from the empirical model that can generate the actual FeO concentrations in both planetary mantles, based on Eq. [6] (see Figure VII 6 and text). The small brown boxes show other published core compositions for comparison (F15: Fischer et al., 2015; R15: Rubie et al., 2015; B15: Badro et al., 2015; J10: Javoy et al., 2010; A95: Allegre et al., 1995).

We calculate that raising the Earth's mantle FeO-content from 0-4 wt% (see above) to its present-day value of 8 wt% FeO implies an insertion into the core of 1.6-3 wt% Si (see Figure VII 7A, line with 0wt% O in the core). Then, the additional dissolution of O in the liquid metal should increase the Si content in the core even more. This would be in agreement with experimental studies showing an increasing O and Si partitioning into the metal with pressure (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Takafuji et al., 2005). For the Earth, the presence of 3-5 wt% O in the core would yield a Si core content of 6-7 wt%, a value compatible with the geochemical estimates (Allègre et al., 1995; Javoy et al., 2010). This O-content in the core is close to the 7.5 wt% O required in the outer core to explain the density jump at the inner core/outer core boundary (Alfè et al., 2002). Concerning Mars, increasing its mantle FeO-content from 14-18 wt% (see above) to its present-day concentration of 18 wt% yields 0 to 4 wt% Si with 0 to 1 wt% O in its core (Figure VII 7B), which is in agreement with the recent results of Rubie et al. (2015).

In fact, one can recalculate the chemical composition of the core for any initial building material, to evaluate how realistic each chondritic model is, based on the final concentrations of Si and O in the core. For instance, (Allègre et al., 1995) previously proposed that Earth was accreted with CO or CM carbonaceous chondrites, based on correlations of elemental ratios. They derived a terrestrial core composition with 7.3 wt% Si and 4 wt% O, which is unrealistic with CO and CM building blocks. Indeed, mass balance calculations (Eq. 7 and 8) show that starting from carbonaceous chondrites and reaching 8 wt% FeO in the mantle yields high concentrations of O in the core (>7 wt% O) (see Figure VII 7A). In addition, increasing the Si-content of the core to 7.3 wt% as proposed by (Allègre et al., 1995) would imply the presence of 14.5-17.5 wt% O, which is higher than the Earth's core density deficit. Moreover, using our empirical relation, we infer that accreting Earth with carbonaceous chondrites and getting the right FeO-concentration in the mantle would need an equilibration of core and mantle at a

pressure of  $\sim 75$  GPa and  $\sim 3600^\circ\text{C}$ , which are much higher than those suggested by the abundances of the moderately siderophile elements in the Earth's mantle ( $\sim 50$  GPa and  $\sim 3000^\circ\text{C}$ ) (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Fischer et al., 2015; Siebert et al., 2012). In Figure VII 7, we also show the Earth's core compositions proposed in the literature for comparison. It shows that those proposed by (Allègre et al., 1995) (see above), (Javoy et al., 2010) (8 wt% Si and 2.5 wt% O), (Rubie et al., 2015) (7.7-9 wt% Si and 2.6-3.9 wt% O) and (Fischer et al., 2015) (8.5 wt% Si and 1.5 wt% O) are in agreement with building blocks with a redox state equivalent to enstatite chondrites or even more reduced for (Fischer et al., 2015) and some of the results of (Rubie et al., 2015), whereas the amount of Si and O suggested by (Badro et al., 2015) (2-3.6 wt% Si and 2.7-5 wt% O) are compatible with an accretion of Earth with material intermediate between enstatite and ordinary chondrites. The results of our empirical model suggest intermediate core compositions comprised between those proposed by Badro et al. (2015) and all others shown in Figure VII 7.

## **8. Conclusion**

In this study, we show that internal self-oxidation (i.e. increase of FeO-content) of Earth's and Mars' mantles occurs naturally with increasing the size of the proto-planet (Figure VII 6). This effect is principally due to the increase of temperature for the metal-silicate equilibration (Figure VII 5). Accordingly, reduced chondritic material can still yield significant FeO concentration in the planetary mantles, through the dissolution of more Si than O (initially in the form of  $\text{SiO}_2$  in the mantle) in the planetary cores. In addition to giving a quantitative explanation of the contrast between the redox state of chondrites and planets, we remark that the Earth and Mars present both similar Fe/Si ratios and bulk O content with EH and H chondrites, respectively (**Error! Reference source not found.**1). Thus the core sizes are compatible with the proposed parent bodies' compositions. These two parental relationships are in agreement with the stable isotopic compositions suggesting a majority of non-carbonaceous chondrites as building material of the terrestrial planets (Warren, 2011). Concerning eventual compositional mismatch between the current planetary compositions and building blocks (for Mg/Si ratio or volatile elements, for examples), they could remain difficult to resolve by only considering the effects of core segregation during the planetary differentiation (Burbine and O'Brien, 2004). In a recent study, we showed that other processes such as the collisional erosion of differentiated crusts could have

affected significantly the final chemical composition of the entire planet (Boujibar et al., 2015). Accreting Earth with EL chondrites that have a lower Fe/Si would be an agreement with this model, as it implies the loss of part of the mantle and a relative increase of the core's size. Nevertheless, our study strongly supports an O zoning of the solar nebula during planet formation with more reduced planetary embryos closer to the Sun. Hence, despite possible radial mixing by the end of planetary accretion, our results imply a sustained zoning of the oxygen fugacity in the solar nebula and proto-planetary disk.

## **Supplementary material**

### **Details of the corrections on starting compositions**

In order to constrain the bulk composition of the samples after contamination by the assembly, we performed mass balance calculations based on the compositions of the starting material and the final compositions of each phases in the recovered samples. Mass balance calculations are performed by reducing the residues between normalized observed and calculated concentrations of all major elements that are not expected to mass balance. These elements are the O, that can be lost or added from the assembly, Mg or C depending on the capsule component (MgO or graphite respectively) and the volatile elements present in the starting powders (S, Na, K...). Mass balance calculations are performed by reducing the residues between normalized observed and calculated concentrations of all major elements but O, Mg/C when using MgO/C capsules respectively, S and alkali elements that can be lost by volatilization. During the synthesis of the starting powders, the starting mixtures are intimately mixed, therefore anything that went out is an infinitesimal fraction of the entire mixture. So even if there is an effect of loss of powder, the elemental ratios between non-volatile elements (Al, Mg, Ca, Si, Fe, Ni...) and those that do not constitute the capsule are the most preserved in the final sample. Some of these elements can diffuse in the capsule but here we assume that this remains marginal for the determination of the bulk composition. We thus can extract the fractions of metal and silicate by using a regression that reduces the differences between the initial and final normalized sums of concentrations of these elements. The normalization extracts the effect of dilution by gain or loss of other material. The

resulted fractions of metal and silicate enable then the calculation of the bulk composition, which gives how much O is added or lost from the initial mixture. The latter is used to correct the actual initial FeO in the silicate and Si in the metal (Table S1). When using oxide capsules as MgO, the calculation of the amount of O that oxidized Simetal or Femetal takes also into account of the O introduced through the dilution with the oxide from the capsule (O linked to MgO).

**Table S1** Starting concentrations (wt%) of FeO in the silicate and Si in the metal before (published) and after (corrected) taking into account the sample contamination by the assemblies. This contamination is estimated by mass balance calculation based on the chemical analysis of the recovered samples (see text). Our empirical model (Eq. [6]) is adjusted using the corrected starting sample compositions.

	Published starting		Corrected starting		Published starting		Corrected starting		Published starting		Corrected starting			
	FeO	Si	FeO	Si	FeO	Si	FeO	Si	FeO	Si	FeO	Si		
<b>Boujibar et al. 2014</b>					<b>Mann et al. 2009</b>					<b>Corgne et al. 2008</b>				
#1131	0	1.5	0	1.4	P1-19	7.6	8	0	5.5	MA43	7.5	0	9.7	0
#1118	0	1.5	0	4.5	P1-21	7.6	4.5	0	3.1	PR214	7.2	0	10.1	0
#1112	0	1.5	0	1.8	CDF1-5	7.6	8	0	4.2	PR217	7.2	0	6.7	0
#1129	0	1.5	2.8	0	C15-9	7.0	8	0	6.8	PR225	7.2	0	11.2	0
#1139	0	1.5	0	1.6	CDF1-2	7.6	4.5	0	0.5	PCR2	7.5	0	11.0	0
#1145	0	1.5	0	3.1	C15-10	7.0	4.5	0	2.7	PR275	7.2	0	6.4	0
#1147	0	1.5	0	1.8	V307	6.8	4	0	13.5	PR295	7.2	0	8.3	0
#1138	0	1.3	0	2.6	CDF1-1	7.6	16.5	0.4	0	PR215	7.2	0	12.1	0
#1132	0	1.3	0	0.5	V312	7.6	8	0	4.6	PR262	7.2	0	11.3	0
#1124	0	1.5	0	5.4	V346	7.0	8	0	9.9	PR298	7.2	0	9.4	0
#1152	0	3	0	1.6	V366	7.0	8	0	10.9					
#1148	0	1.5	0	1.5	V365	7.0	4.5	0	8.1	<b>Bouhfid &amp; Jephcoat 2011</b>				
#1126	0	1.5	0	1.6	V367	7.0	8	0	12.6	16 GPa	3.8	0	0	4.2
#1130	0	1.5	0	0.8	V397	6.8	8	0	13.0	24.5 GPa	3.8	0	0	4.4
#1120	0	1.5	0	2.5	Z442	7.6	8	0	6.5	28.5 GPa	3.8	0	0.6	0
#1144	0	1.3	0	0.7	Z469	7.0	8	0	7.7	30.7 GPa	3.8	0	20.1	0
#1115	0	1.5	0	3.4	Z474	7.0	4.5	0	4.8	43.8 GPa	3.8	0	7.0	0
#1119	0	1.5	0	2.8	Z551	7.0	7	0	7.1	31.5 GPa	3.7	0	16.4	0
#1121	0	1.5	0	5.4	Z448	7.6	8	0	7.1	40 GPa	3.7	0	0	0.02
#1123	0	1.5	0	3.1	H2333	7.6	16.5	0	9.5	51.9 GPa	3.7	0	6.2	0
#1003	0	1.5	0	2.6	S3658	7.6	8	0	5.4					
#1005	0	1.5	0	1.6						<b>Righter et al. 2015</b>				
#989	0	1.5	0	1.4	<b>Berthet et al. 2009</b>					HSEqp-14	12.2	0	20.3	0
#26	0	1.5	0	5.3	175	0	0	1.1	0	HSEqp-9	12.2	0	13.0	0

VII\_ Oxydation intrinsèque des planètes en croissance et liens de parenté avec les chondrites

						<b>153</b>	0	0	0	0.3	<b>HSEqp-10</b>	12.2	0	7.0	0
<b>Kilburn &amp; Wood 1997</b>						<b>212</b>	0	6	0	3.6	<b>HSEqp-13</b>	12.2	0	0	0.9
<b>MKX2</b>	11.4	0	0	4.4							<b>HSEqp-7</b>	12.2	0	30.5	0
<b>MKX1</b>	7.2	1.2	0	6.5		<b>Tsuno et al. 2013</b>					<b>HSEqp-5</b>	12.2	0	32.9	0
<b>MKX</b>	7.2	6.2	0	14.4		<b>H2870</b>	0	0	0	10.2	<b>HSEqp-4</b>	12.2	0	33.1	0
<b>MK15</b>	7.2	1.3	0	7.1		<b>H2875</b>	0	0	0	12.5	<b>HSEqp-8</b>	12.2	0	31.4	0
<b>MK12a</b>	7.2	6.7	0	13.7		<b>H2881</b>	0	0	0	12.0	<b>HSEqp-2</b>	12.2	0	38.1	0
						<b>H2949</b>	13.5	0	12.5	0	<b>HSEqp-3</b>	12.2	0	29.7	0
<b>Tuff et al. 2011</b>						<b>H2956</b>	0	0	0	1.5					
<b>935</b>	0	27.4	0	22.9		<b>H2968</b>	13.5	0	11.6	0					
<b>936</b>	0	20.0	0	16.0											
<b>BW1015</b>	0	8.1	0	5.9		<b>Li &amp; Agee 2001</b>									
<b>BW1027</b>	0	1.0	0	2.4		<b>256A8</b>	27.2	0	24.5	0					
<b>BW1029</b>	0	15.5	0	11.4		<b>265A8</b>	27.2	0	19.8	0					
<b>BW1030</b>	0	0	0	3.8		<b>128A8</b>	27.2	0	31.9	0					
<b>BW1031</b>	57.6	0	31.9	0		<b>141A8</b>	27.2	0	15.0	0					
<b>BW1033</b>	0	13.5	0	11.7		<b>276A8</b>	27.2	0	22.9	0					
<b>BW1034</b>	0	19.3	0	17.1		<b>284A8</b>	27.2	0	20.1	0					
<b>BW1035</b>	0	18.3	0	15.6		<b>255A8</b>	27.2	0	19.3	0					
<b>BW1037</b>	0	18.3	0	15.3		<b>244A6</b>	27.2	0	5.1	0					
<b>BW1038</b>	0	13.5	0	11.4		<b>487A8</b>	27.2	0	11.8	0					
<b>BW1039</b>	0	18.2	0	13.5		<b>494A8</b>	27.2	0	34.3	0					
<b>BW1041</b>	0	27.8	0	24.4		<b>532A3</b>	27.2	0	23.3	0					
<b>BW1042</b>	0	27.8	0	24.8		<b>565A8</b>	13.6	0	0	6.8					
<b>BW1044</b>	0	27.8	0	25.5		<b>566A8</b>	13.6	0	5.3	0					
<b>JT1008</b>	0	16.6	0	13.1		<b>562A6</b>	13.6	0	0	3.3					
<b>JT1011</b>	0	12.5	0	9.6		<b>552A6</b>	13.6	0	0	3.0					
<b>JT1012</b>	0	7.2	0	4.1		<b>477A8</b>	27.2	0	19.6	0					
<b>C11</b>	0	12.5	0	11.5		<b>508A6</b>	27.2	0	11.5	0					
<b>C12</b>	0	20.4	0	18.1		<b>482A6</b>	27.2	0	12.8	0					
<b>C17</b>	0	7.16	0	5.7		<b>515A6</b>	27.2	0	6.2	0					
<b>C18</b>	14	0	3.7	0.0		<b>516A8</b>	27.2	0	4.2	0					
<b>C19</b>	13.6	0	7.4	0.0											
<b>C20</b>	13.6	0	11.1	0.0											
<b>C21</b>	13.6	0	20.9	0.0											
<b>C22</b>	0	26.4	0	24.1											
<b>C54</b>	0	15.5	0	13.1											
<b>C56</b>	0	15.5	0	15.9											

## Information on the additional non published experiment #1131

We added to the fitted data a sample of super-liquidus metal-silicate synthesized at the same conditions then in Boujibar et al. (2014), at 5 GPa 1800°C with a heating duration of 5 min. The calculated  $\log fO_2$  is IW-2.62 (as in Boujibar et al. (2014)). The starting composition and final compositions of equilibrated silicate melt and liquid metal are given below in Table S2. The experimental and analytical procedures are given in Boujibar et al. (2014)

**Table S2** Starting composition and final composition of experiment #1131 (wt%).

	Starting composition (wt%)	Equilibrated sample (wt%)
<i>Silicate</i>		
SiO <sub>2</sub>	62	64.30 ± 0.6
MgO	32.2	26.15 ± 0.37
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.6	3.84 ± 0.07
CaO	1.3	1.36 ± 0.05
TiO <sub>2</sub>	0.2	0.32 ± 0.03
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2	0.16 ± 0.04
Na <sub>2</sub> O	1.4	1.22 ± 0.05
K <sub>2</sub> O	0.1	0.21 ± 0.02
MnO	0.04	0.34 ± 0.03
FeO <sup>a</sup>	0	1.83 ± 0.18
Tot	100.0	99.74 ± 0.95
<i>Metal</i>		
Fe	91.3	84.9 ± 0.37
Ni	5.4	5.23 ± 0.16
Si	1.5	1.65 ± 0.12
Cr	0.7	0.69 ± 0.03
Co	0.2	0.00
Mn	0.9	0.00
O	0	0.06 ± 0.13
C <sup>b</sup>	0	7.47
Tot	100.0	92.66 ± 0.37

The silicate/metal fractions of the starting mixture is 0.62/0.38. a: FeO represents the total iron in the

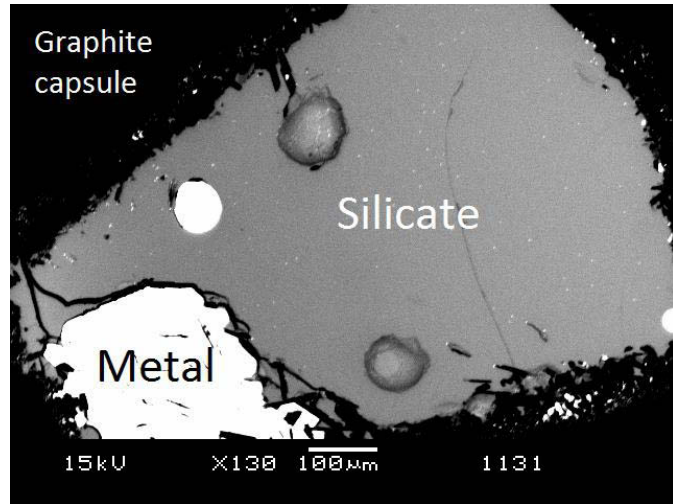


Fig. S1 Backscattered image of sample #1131 showing the two segregated liquid metal and silicate melt embedded in a graphite capsule.



silicate calculated as FeO. b: The carbon concentration corresponds to the difference between 100% and the sum of concentrations of all elements in the metal.

**Table S3** Concentrations of Fe<sub>bulk</sub> (contained in metal, silicate and sulfide phases), FeO in the silicate phase and Si in the metal phase.

	CM	CO	CV	H	L	LL	EH	EL	CB
<b>Fe bulk (wt%)</b>	22.1	24.3	23.6	26.5	21.7	19.4	30.3	23.4	54.0
<b>FeO silicate (wt%)</b>	28.0	23.6	26.7	13.6	17.6	19.0	0	0	2.5
<b>Si metal (wt%)</b>	0	0	0	0	0	0	3	1	0

The values for CM, CO, CV, H, L and LL are averages of the data from Jarosewich (1999), those for EH and EL are from Wasson & Kallemeyn (1988) and Savage & Moynier (2013) and the data of CB are from Malavergne et al. (2010).

## Additional details on the correction on FeO and Si starting concentrations

The aim of this study is to determine a relation between the measured FeO content of the silicate melt and the parameters that can control the final oxygen fugacity including the FeO and the Si content of the starting silicate and metal phases. First, samples run at high pressure and high temperature usually interact with the assembly. The bulk starting oxygen content can then be changed during the experiment. On the other hand, in order to apply the model to planetary formation, we consider that like chondrites, the starting materials should have either Si in metal or FeO in the silicate, but not both. Hence, two corrections have to be made: (i) the increase or decrease of starting oxygen content and (ii) the decrease or increase of Si or FeO of the starting composition.

All starting materials of the data set used in our regression are composed of a fraction of silicate ( $f_{sil}$ ) and a fraction of metal ( $f_{met}$ ).

We first calculate silicate and metal fractions ( $f_{sil}$  and  $f_{met}$ ) of the samples at the end of the experiments with mass balance calculations. We find the final oxygen concentration  $X_{O\ bulk}^{final}$  that is calculated using:

$$X_{O\ bulk}^{final} = X_{O\ sil}^{final} * f_{sil} + X_{O\ met}^{final} * f_{met}$$

If  $X_{O\ bulk}^{final} > X_{O\ bulk}^{start}$  or  $X_{O\ bulk}^{final} < X_{O\ bulk}^{start}$ , with  $X_{O\ bulk}^{start}$  the O content of the starting composition, the interactions of the sample with the assembly yielded the addition or the loss of O in the starting composition respectively.

After interactions with the assembly, the real starting Si content in the metals and FeO in the silicate,  $X_{Si\ metal}^{start\ real}$  and  $X_{FeO\ silicate}^{start\ real}$  respectively, are calculated based on the Si and FeO concentrations of the starting material before interaction with the assembly,  $X_{Si\ metal}^{start\ apparent}$  and  $X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent}$  respectively. Corrections will depend on  $\Delta O = X_{O\ bulk}^{final} - X_{O\ bulk}^{start}$  (wt%)

❖ If  $\Delta O > 0$ , additional O oxidizes  $Si^{metal}$  so:

- If  $f_{met}^{start} X_{Si\ metal}^{start\ apparent} < \frac{\Delta O}{16*2} * 28$ , all starting  $Si^{metal}$  has been oxidized, the remaining O after Si oxidation will oxidize  $Fe^{metal}$ . Then,

$$X_{Si\ metal}^{start\ real} = 0 \text{ and}$$

$$X_{FeO\ silicate}^{start\ real} = X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} + \left( \frac{\Delta O}{16} - f_{met}^{start} * X_{Si\ metal}^{start\ apparent} * \frac{2}{28} \right) * \frac{(56+16)}{f_{sil}^{start}}$$

- If  $f_{met}^{start} X_{Si\ metal}^{start\ apparent} > \frac{\Delta O}{16*2} * 28$ , there is still some  $Si^{metal}$  AND some  $FeO^{silicate}$

The O from FeO oxidizes Si until there is no more  $Si^{metal}$  and/or  $FeO^{silicate}$

- Either  $X_{Si\ metal}^{start\ real} = X_{Si\ metal}^{start\ apparent} - \left( \frac{\Delta O * 28}{16 * 2} \right) / f_{met}^{start} - 28 * \frac{f_{sil}^{start} * X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent}}{2 * (56+16)} / f_{met}^{start}$

$$\text{And } X_{FeO\ silicate}^{start\ real} = 0$$

- Or if this  $X_{Si\ metal}^{start\ real} < 0$ ,  $Si^{metal}$  has been all oxidized  $Fe^{metal}$  can still be oxidized too so  $X_{Si\ metal}^{start\ real} = 0$  and

$$X_{FeO\ silicate}^{start\ real} = X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} - \left( \frac{f_{met}^{start} * X_{Si\ metal}^{start\ apparent}}{28} - \frac{\Delta O}{16*2} \right) * 2 * \frac{(56+16)}{f_{sil}^{start}}$$

❖ If  $\Delta O < 0$  and  $X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} = 0$ ,

$$X_{Si\ metal}^{start\ real} = X_{Si\ metal}^{start\ apparent} - \left( \frac{\Delta O * 28}{16} \right) / f_{met}^{start} \text{ and } X_{FeO\ silicate}^{start\ real} = 0$$

❖ If  $\Delta O < 0$  and  $X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} \geq 0$

The sample is reduced by the assembly, FeO must decrease:

- If  $X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} < -\frac{\Delta O}{16} * (56+16) / f_{sil}^{start}$ , then  $X_{FeO\ silicate}^{start\ real} = 0$  and Si will increase because the sample is still getting reduced so:

$$X_{Si\ metal}^{start\ real} = X_{Si\ metal}^{start\ apparent} - \left( \frac{f_{sil}^{start} * X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent}}{56+16} + \frac{\Delta O}{16} \right) * \frac{28}{2} / f_{met}^{start}$$

- If  $X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} > -\frac{\Delta O}{16} * (56+16) / f_{sil}^{start}$ , there is still some FeO<sup>silicate</sup> ( $= X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} + \frac{\Delta O}{16} * (56+16) / f_{sil}^{start}$ ) and some Si<sup>metal</sup>. The additional FeO will oxidize Si<sup>metal</sup>, so

- If  $X_{Si\ metal}^{start\ apparent} - \left( \frac{f_{sil}^{start} * X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent}}{56+16} + \frac{\Delta O}{16} \right) * \frac{28}{2} / f_{met}^{start} > 0$  then there is still some Si<sub>metal</sub> but no more FeO:

$$X_{FeO\ silicate}^{start\ real} = 0 \text{ and}$$

$$X_{Si\ metal}^{start\ real} = X_{Si\ metal}^{start\ apparent} - \left( \frac{f_{sil}^{start} * X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent}}{56+16} + \frac{\Delta O}{16} \right) * \frac{28}{2} / f_{met}^{start}$$

- If  $X_{Si\ metal}^{start\ apparent} - \left( \frac{f_{sil}^{start} * X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent}}{56+16} + \frac{\Delta O}{16} \right) * \frac{28}{2} / f_{met}^{start} < 0$  there is no more Si but FeO is still present:

$$X_{Si\ metal}^{start\ real} = 0 \text{ and}$$

$$X_{FeO\ silicate}^{start\ real} = X_{FeO\ silicate}^{start\ apparent} + \frac{\Delta O}{16} * (56+16) / f_{sil}^{start} - \frac{f_{met}^{start} * X_{Si\ metal}^{start\ apparent}}{28} * 2 * (56+16) / f_{sil}^{start}$$

## References:

- Alfè, D., Gillan, M.J., Price, G.D., 2002. Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining ab initio and seismic data. *Earth and Planetary Science Letters* 195, 91-98.
- Allègre, C.J., Poirier, J.P., Humler, E., Hofmann, A.W., 1995. The chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 134, 515-526.
- Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Lo Nigro, G., Bouhifd, M.A., Garbarino, G., Mezouar, M., 2011. Melting curve of the deep mantle applied to properties of early magma ocean and actual core-mantle boundary. *Earth and Planetary Science Letters* 304, 251-259.
- Badro, J., Brodholt, J.P., Piet, H., Siebert, J., Ryerson, F.J., 2015. Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 1-5.
- Badro, J., Côté, A.S., Brodholt, J.P., 2014. A seismologically consistent compositional model of Earth's core. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111, 7542-7545.
- Benz, W., Anic, A., Horner, J., Whitby, J.A., 2007. The origin of Mercury. *Space Sci. Rev.* 132, 189.
- Berthet, S., Malavergne, V., Righter, K., 2009. Melting of the Indarch meteorite (EH4 chondrite) at 1 GPa and variable oxygen fugacity: Implications for early planetary differentiation processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6402-6420.
- Boesenberg, J.S., Delaney, J.S., 1997. A model composition of the basaltic achondrite planetoid. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 3205-3225.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., 2011. Convergence of Ni and Co metal-silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon-oxygen solubility in iron melts at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters* 307, 341-348.
- Boujibar, A., Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Bouhifd, M.A., Monteux, J., 2015. Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion. *Nature Communications* 6.
- Boujibar, A., Andrault, D., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.-L., Trcera, N., 2014. Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters* 391, 42-54.
- Burbine, T.H., O'Brien, K.M., 2004. Determining the possible building blocks of the Earth and Mars. *Meteoritics & Planetary Science* 39, 667-681.
- Corgne, A., Wood, B.J., Fei, Y., 2008. C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2409-2416.
- Deguen, R., Landeau, M., Olson, P., 2014. Turbulent metal-silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 391, 274-287.
- DeMeo, F.E., Carry, B., 2014. Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature* 505, 629-634.

- Dreibus, G., Wänke, H., 1985. Mars, a volatile-rich planet. *Meteoritics* 20, 367-381.
- Fischer, R.A., Nakajima, Y., Campbell, A.J., Frost, D.J., Harries, D., Langenhorst, F., Miyajima, N., Pollok, K., Rubie, D.C., 2015. High pressure metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 167, 177-194.
- Fitoussi, C., Bourdon, B., 2012. Silicon isotope evidence against an Enstatite Chondrite Earth. *Science* 335, 1480.
- Frost, D.J., Mann, U., Asahara, Y., Rubie, D.C., 2008. The redox state of the mantle during and just after core formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* 366, 4315-4337.
- 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 and Planetary Science Letters* 184, 367-376.
- Hauck II, S.A., Margot, J.-L., Solomon, S.C., Phillips, R.J., Johnson, C.A., Lemoine, F.G., Mazarico, E., McCoy, T.J., Padovan, S., Peale, S., Perry, M.E., Smith, D.E., Zuber, M.T., 2013. The curious case of Mercury's internal structure. *JGR: Planets* 118, 1-17.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andrault, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., Jaupart, C., 2010. The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 259-268.
- Kilburn, M.R., Wood, B.J., 1997. Metal-silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. *Earth and Planetary Science Letters* 152, 139-148.
- Labidi, J., Cartigny, P., Moreira, M., 2013. Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle. *Nature* 501, 208-211.
- Li, J., Agee, C.B., 2001. Element partitioning constraints on the light element composition of the Earth's core. *Geophysical Research Letters* 28, 81-84.
- Li, Y., Dasgupta, R., Tsuno, K., 2015. The effects of sulfur, silicon, water, and oxygen fugacity on carbon solubility and partitioning in Fe-rich alloy and silicate melt systems at 3GPa and 1600°C: Implications for core–mantle differentiation and degassing of magma oceans and reduced planetary mantles. *Earth & Planetary Science Letters* 415, 54-66.
- Lodders, K., 2003. Solar System abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal* 591, 1220-1247.
- Malavergne, V., Cordier, P., Righter, K., Brunet, F., Zanda, B., Addad, A., Smith, T., Bureau, H., Surble, S., Raepsaet, C., Charon, E., Hewins, R.H., 2014. How Mercury can be the most reduced terrestrial planet and still store iron in its mantle. *Earth and Planetary Science Letters* 394, 186-197.
- Mann, U., Frost, D.J., Rubie, D.C., 2009. Evidence for high-pressure core-mantle differentiation from the metal–silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7360-7386.
- McCoy, T., Dickinson, T.L., Lofgren, G., 1999. Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration. *Meteoritics & Planetary Science* 34, 735-746.

- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223-253.
- Morard, G., Siebert, J., Andrault, D., Guignot, N., Garbarino, G., Guyot, F., Antonangeli, D., 2013. The Earth's core composition from high pressure density measurements of liquid iron alloys. *Earth and Planetary Science Letters* 373, 169-178.
- O'Neill, H.S.C., Berry, A.J., McCammon, C., Kasthuri, D.J., Campbell, S.J., Foran, G., 2006. An experimental determination of the effect of pressure on the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of an anhydrous silicate melt to 3.0 GPa. *American Mineralogist* 91, 404-412.
- O'Neill, H.S.C., Eggins, S.M., 2002. The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in silicate melts. *Chemical Geology* 186, 151-181.
- Palme, H., O'Neill, H.S.C., 2003. Cosmochemical estimates of mantle composition. *Treatise Geochemistry* 2, 1-38.
- Ricolleau, A., Fei, Y., Corgne, A., Siebert, J., Badro, J., 2011. Oxygen and silicon contents of Earth's core from high pressure metal-silicate partitioning experiments. *Earth & Planetary Science Letters* 310, 409-421.
- Righter, K., Chabot, N.L., 2011. Moderately and slightly siderophile element constraints on the depth and extent of melting in early Mars. *Meteoritics & Planetary Science* 46, 157-176.
- Righter, K., Danielson, L.R., Pando, K.M., Williams, J., Humayun, M., Hervig, R.L., Sharp, T.G., 2015. Highly siderophile element (HSE) abundances in the mantle of Mars are due to core formation at high pressure and temperature. *Meteoritics & Planetary Science*, 1-28.
- Righter, K., Drake, M.J., 1997. A magma ocean on Vesta: Core formation and petrogenesis of eucrites and diogenites. *Meteoritics & Planetary Science* 32, 929-944.
- Righter, K., Drake, M.J., Scott, E., 2006. Compositional relationships between meteorites and terrestrial planets. *Meteorites and the early solar system II* 943, 803-828.
- Rubie, D.C., Frost, D.J., Mann, U., Asahara, Y., Nimmo, F., Tsuno, K., Kegler, P., Holzheid, A., Palme, H., 2011. Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. *Earth & Planetary Science Letters* 301, 31-42.
- Rubie, D.C., Gessmann, C.K., Frost, D.J., 2004. Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars. *Nature* 429, 58-62.
- Rubie, D.C., Jacobson, S.A., Morbidelli, A., O'Brien, D.P., Young, E.D., de Vries, J., Nimmo, F., Palme, H., Frost, D.J., 2015. Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water. *Icarus* 248, 89-108.
- Sanloup, C., Drewitt, J.W.E., Konopkova, Z., Dalladay-Simpson, P., Morton, D.M., Rai, N., van Westrenen, W., Morgenroth, W., 2013. Structural change in molten basalt at deep mantle conditions. *Nature* 503, 104-107.
- Sanloup, C., Jambon, A., Gillet, P., 1999. Simple chondritic model of Mars. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 112, 43-54.

- Savage, P.S., Moynier, F., Chen, H., Shofner, G., Siebert, J., Badro, J., Puchtel, I.S., 2015. Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. *Geochemical Perspectives Letters* I, 53-64.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., Ryerson, F.J., 2012. Metal-silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth & Planetary Science Letters* 321-322, 189-197.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., Ryerson, F.J., 2013. Terrestrial accretion under oxidizing conditions. *Science* 339, 1194-1197.
- Takafuji, N., Hirose, K., Mitome, M., Bando, Y., 2005. Solubilities of O and Si in liquid iron in equilibrium with (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and the light elements in the core. *Geophysical Research Letters* 32, L06313.
- Tsuno, K., Frost, D.J., Rubie, D.C., 2013. Simultaneous partitioning of silicon and oxygen into the Earth's core during early Earth differentiation. *Geophysical Research Letters* 40, 66-71.
- Tuff, J., Wood, B.J., Wade, J., 2011. The effect of Si on metal-silicate partitioning of siderophile elements and implications for the conditions of core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 673-690.
- Urey, H.C., Craig, H., 1953. The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 36-82.
- Wänke, H., Dreibus, G., 1988. Chemical accretion of terrestrial planets. *Philosophical Transaction of the Royal Society of London* A325, 545-557.
- Warren, P.H., 2011. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth & Planetary Science Letters* 311, 93-100.
- Weisberg, M.K., Kimura, M., 2012. The unequilibrated enstatite chondrites. *Chemie der Erde* 72, 101-115.
- Wood, B.J., Wade, J., 2013. Activities and volatilities of trace components in silicate melts: a novel use of metal-silicate partitioning data. *Contr. Mineral. and Petrol.* 166, 911-922.
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825-832.

### **3. Synthèse**

En examinant les compositions chimiques d'un nombre important d'expériences synthétisées en four à une atmosphère, au piston cylindre, à la presse multi-enclumes et en cellules à enclumes de diamant, nous avons déterminé de manière empirique la relation entre la concentration en FeO des silicates liquides en équilibre avec du métal liquide avec la pression, la température et la composition chimique des matériaux de départ. Ces données expérimentales rassemblent de larges gammes de conditions de pression, température et fugacité d'oxygène (1 bar à 74 GPa, 1500 à 4130 °C et IW-6.6 à IW+0.4). Nous avons alors montré que le FeO augmentait avec la température, la concentration de FeO et de soufre de départ et qu'il diminuait avec la pression et la concentration de Si<sup>0</sup> et de fer total de départ.

Nous avons utilisé ces résultats pour calculer l'évolution de FeO des manteaux planétaires en considérant les planètes accrétées à partir de matériaux chondritiques et en considérant des modèles d'accrétion continue, où les pressions et températures d'équilibre évoluent avec la taille des planètes. Nous avons appliqué ces modèles à Mercure, Terre, Mars et l'astéroïde Vesta, tout en prenant en compte des pressions et températures d'équilibre en accord avec celles contraintes à partir des concentrations en éléments sidérophiles des manteaux de Mars, Terre, et Vesta ainsi qu'une planète totalement fondue dans le cas de Mercure. Pour chaque planète, nous avons recherché la concentration en FeO de leurs manteaux silicatés en faisant varier le matériel chondritique de départ.

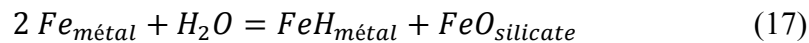
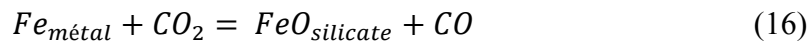
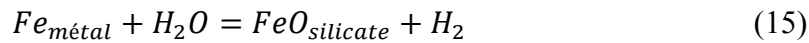
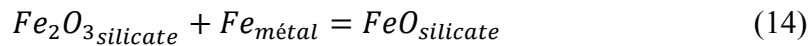
Les modèles montrent que pour les corps planétaires de taille réduite, tels que les astéroïdes et en particulier Vesta, la concentration en FeO du manteau reste constante au cours de l'accrétion, tandis que pour les planètes de taille importante telles que la Terre et Vénus, elle augmente puis diminue progressivement au cours de leur croissance. Ainsi, Mercure, Terre, Mars et Vesta peuvent acquérir leurs concentrations en FeO en accrétant du matériel chondritique aux conditions d'oxydation équivalentes à celles : des chondrites à enstatite ou chondrites CB pour Mercure, des chondrites à enstatite et 0 à 30% de chondrites ordinaires ou carbonées pour la Terre, des chondrites ordinaires pour Mars et des chondrites carbonées pour Vesta. Ceci suggère que l'augmentation de la concentration en fer oxydé des planètes telluriques du système solaire avec la distance héliocentrique (~2 wt% pour Mercure, 8 wt% sur Terre et Vénus et 18 wt% sur Mars) traduit une zonation en fugacité d'oxygène de la région interne du disque protoplanétaire.



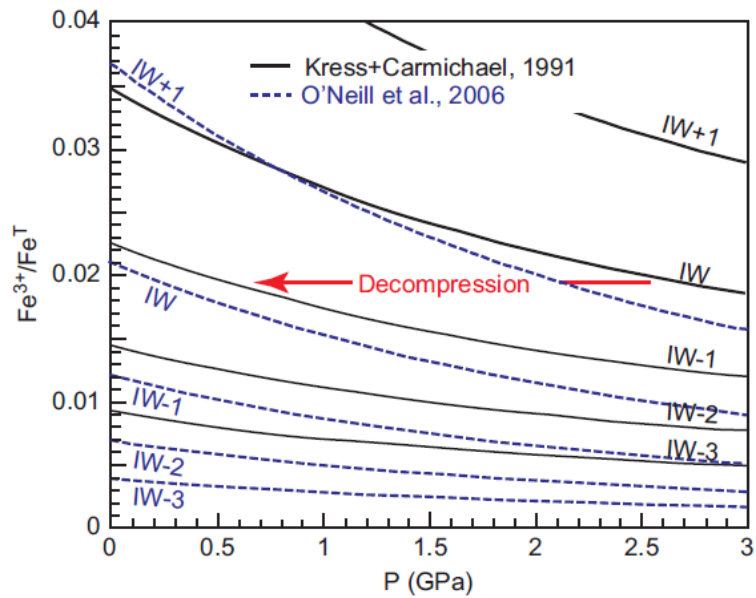
## 4. Perspectives

Pour confirmer l'augmentation de la concentration en FeO du manteau terrestre, il est nécessaire d'effectuer d'autres expériences à très hautes pression et température en cellules à enclumes de diamant. En effet à l'heure actuelle, il n'existe que deux études aux conditions de pression et température, qui permettent de simuler les pressions et température extrêmes des dernières étapes de la ségrégation du noyau terrestre. Néanmoins ces deux études sont réalisées à des fugacités d'oxygène légèrement (Bouhifd and Jephcoat 2011) à très élevées (Siebert et al. 2013) par rapport aux chondrites à enstatite. Des expériences avec des matériaux équivalents aux chondrites à enstatite (sans FeO dans la fraction silicatée ou avec de très faible concentrations de FeO et avec 0% à 3% Si dans le métal) permettraient alors de directement contraindre l'évolution de la concentration en FeO d'une planète formée avec ces matériaux.

D'autre part, notre modèle prédit une augmentation de la fugacité d'oxygène avec l'augmentation de la taille de la planète, qui peut être expliquée par la séquestration de Si et O dans le métal à travers les réactions (1) et (2). Il serait intéressant de mettre en évidence d'autres équilibres qui peuvent expliquer l'évolution de FeO dans les silicates avec la pression et la température, notamment lors de l'accrétion de matériaux oxydés et/ou riches en volatiles tels que les réactions :



Il a notamment été suggéré que le rapport  $Fe^{3+}/Fe_{tot}$  dans les liquides silicatés diminuait avec la pression à une fugacité d'oxygène constante (Kress and Carmichael 1991; O'Neill et al. 2006; Hirschmann 2012) (Figure VII 2). Il serait donc intéressant d'étudier à de plus hautes pressions la stabilité du  $Fe^{3+}$  dans les liquides silicatés ainsi que l'évolution de la spéciation des phases fluides dans l'océan magmatique et leurs interactions lors des équilibres entre l'océan magmatique et une atmosphère primitive.



**Figure VII 2** Evolution du taux de fer trivalent dans les liquides silicatés en fonction de la pression et de la fugacité d'oxygène (Hirschmann 2012).



## **Conclusions générales**

L'objectif principal de cette étude était de mieux identifier la nature des briques élémentaires à l'origine de la formation de la Terre. Pour répondre à cette question nous avons examiné le rôle des différents mécanismes de différenciation de la Terre, sur l'évolution de sa composition chimique ainsi que de sa fugacité d'oxygène. Nous avons donc étudié expérimentalement les équilibres chimiques opérant lors de la ségrégation des noyaux planétaires, de la cristallisation de l'océan magmatique et de la fusion partielle de planétésimaux, à l'aide d'expériences réalisées à la presse multi-enclumes. Les résultats expérimentaux ont été couplés à des modèles de différenciation planétaire pour en extraire des informations sur l'évolution chimique de la Terre ainsi que sur les liens de parenté entre chondrites et planètes.

### **Evolution de la composition chimique de la Terre**

La Terre est connue pour avoir des compositions isotopiques très proches de celles des chondrites à enstatite, qui ont donc été assimilées aux matériaux les plus susceptibles d'avoir contribué à l'accrétion de la Terre. Néanmoins, ces chondrites ont des compositions chimiques différentes de celles de la Terre, et en particulier des rapports Mg/Si et Al/Si plus élevés. Nous avons montré expérimentalement, que l'érosion collisionnelle de proto-croûtes (O'Neill and Palme 2008), formées par fusion partielle de planétésimaux réduits, pouvait avoir un rôle sur l'évolution chimique d'un corps planétaire. En effet, nos résultats expérimentaux montrent que les liquides obtenus à de très faibles degrés de fusion partielle des chondrites à enstatite étaient riches en silice (jusqu'à 75 wt% SiO<sub>2</sub>) et en éléments alcalins (Na et K). Ainsi, dans le contexte d'une Terre formée de chondrites à enstatite, une formation précoce de proto-croûtes enrichies en ces compositions et leur érosion lors d'impacts d'astéroïdes peut réduire de manière significative le rapport final Mg/Si de la Terre et expliquer les différences en compositions chimiques de la Terre et des chondrites à enstatite. Ce modèle d'accrétion implique une érosion de surface

planétaire lors d'impacts météoritiques et une re-condensation des éléments réfractaires présents dans les matériaux érodés. D'autre part la vaporisation de proto-croûtes dans l'espace pourrait également expliquer les enrichissements des bordures de chondres en Si, Na et S ainsi que les enrichissements en éléments volatils lithophiles des chondrites à enstatite. Ces processus d'accrétion mettent en évidence une complémentarité entre planètes et chondrites.

Afin de contraindre le comportement du soufre lors de l'accrétion de la Terre, son coefficient de partage a été déterminé expérimentalement en fonction de la pression, la température et la composition chimique des phases métalliques et silicatées. L'évolution de sa concentration dans le noyau et le manteau terrestres lors de la ségrégation du noyau a ensuite été calculée pour différents modèles d'accrétion. Il en résulte que la concentration en soufre observée dans le manteau terrestre actuel peut être expliquée par une équilibration entre manteau et noyau et ne requiert pas formellement son ajout ultérieur à travers un vernis tardif (Rose-Weston et al. 2009). Ces résultats n'excluent pas la potentialité d'un vernis tardif mais montrent que le soufre peut avoir été présent dans les matériaux précurseurs lors de la ségrégation du noyau, ce qui est en accord avec les compositions isotopiques du soufre observées dans le manteau terrestre (Labidi et al. 2013).

La composition chimique du noyau terrestre a longtemps été une source de controverses en raison de plusieurs paramètres, tels que les incertitudes en ce qui concerne la fugacité d'oxygène de la Terre lors de l'accrétion et la nature des matériaux à l'origine de la formation de la Terre. Dans le cadre de cette étude, nous avons modélisé le partage des éléments légers (S, Si et O) entre métal et silicate à haute pression, ainsi que leurs interactions mutuelles et avec le C, à l'aide de résultats expérimentaux de leur partage publiés précédemment. En considérant 2 wt% S et une concentration de carbone comprise entre 0 et 1.2 wt%, tels qu'il a été suggéré par les études cosmochimiques, la solubilité de l'O dans le noyau atteint une valeur maximale de 2.4 wt%, même avec des fugacités d'oxygène relativement élevées. Cette concentration en O dans le noyau, n'est pas suffisante pour expliquer le contraste d'état redox observé entre la Terre et les chondrites ordinaires ou carbonées, qui nécessite une solubilité dans le noyau d'au moins 3.5 wt% O. La séquestration du Si dans le noyau terrestre est également faible pour les conditions oxydantes (2.5 à 3 wt% Si) et expliquerait alors difficilement le rapport Mg/Si terrestre super-chondritique (Allègre et al. 1995; O'Neill and Palme 1998). La Terre a donc plus probablement

été accrétée à partir de chondrites à enstatite ; ce qui conduirait à un noyau composé de 2 w% S, 0 à 1.2 wt% C, 1 wt% O et 5.5 à 7 wt% Si.

## **Evolution de l'état d'oxydation des planètes telluriques**

Il a été précédemment suggéré que la cristallisation de la pérovskite magnésienne lors du refroidissement de l'océan magmatique pouvait augmenter la fugacité d'oxygène du manteau terrestre lors de la ségrégation du noyau, en raison de sa capacité à incorporer du  $\text{Fe}^{3+}$ . Néanmoins, aucune étude expérimentale n'avait été réalisée à des fugacités d'oxygène caractéristiques de la ségrégation du noyau. Nous avons donc synthétisé des pérovskites magnésiennes équilibrées avec du métal et du silicate liquides à l'aide d'expériences à la presse multi-enclumes. Des mesures en spectroscopie d'absorption (XANES) ont ensuite été effectuées au synchrotron, pour déterminer les concentrations en  $\text{Fe}^{3+}$  des pérovskites. Nous avons montré qu'à une  $f\text{O}_2$  de IW-2, la cristallisation de la pérovskite magnésienne lors du refroidissement de l'océan magmatique induisait une diminution de la concentration en FeO du manteau terrestre, en raison du comportement incompatible du Fe dans la pérovskite. D'autre part, dans ces conditions redox, la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  relative au Fe total dans la pérovskite, est constante et égale à  $21 \pm 4$  %. La cristallisation de la pérovskite à partir de l'océan magmatique dans les conditions de la ségrégation du noyau ne peut donc pas conduire à une augmentation de la concentration en Fe dans le manteau.

Les expériences à très hautes pression et température, en cellules à enclumes de diamant mettent en évidence une augmentation de la concentration en FeO dans les silicates liquides par rapport aux silicates de départ. Une augmentation de la fugacité d'oxygène intrinsèque à haute P-T est donc susceptible d'avoir permis au manteau actuel d'acquérir sa concentration en FeO. Pour évaluer ce mécanisme, nous avons déterminé de manière empirique, l'évolution de FeO avec la pression, la température et la composition chimique de la composition de départ en se basant sur des données expérimentales d'équilibres entre métal et silicate entre 1 bar et 74 GPa. Nous avons ensuite utilisé ces relations pour modéliser l'évolution du FeO des manteaux des planètes telluriques au cours de leur croissance. Ces modèles montrent que plus la taille de la planète

augmente, plus le FeO du manteau silicaté augmente au cours de l'accrétion. Il en résulte que Mercure peut être accrétée avec des chondrites réduites (chondrites à enstatite ou chondrites CB), la Terre avec des chondrites à enstatite et 0 à 50% de chondrites carbonées ou ordinaires, Mars avec des chondrites ordinaires et Vesta des chondrites carbonées. Ainsi, l'augmentation de la concentration de FeO des manteaux planétaires et de l'astéroïde Vesta, avec la distance héliocentrique traduit une zonation en oxygène du disque proto-planétaire et une accrétion planétaire principalement à partir de matériaux issues de régions locales.

# Bibliographie

## A

- Abe, Y. and T. Matsui (1988). "Evolution of an impact-generated H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> atmosphere and formation of a hot proto-ocean on Earth." Journal of Atmospheric Sciences **45**(21): 3081-3101.
- Agee, C. B. (1993). "High-pressure melting of carbonaceous chondrite." Journal of Geophysical Research **98**: 5419-5426.
- Aitta, A. (2012). "Venus' internal structure, temperature and core composition." Icarus **218**: 967-974.
- Akber-Knutson, S. and M. S. Bukowinsky (2004). "The energetics of aluminum solubility into MgSiO<sub>3</sub> perovskite at lower mantle conditions." Earth and Planetary Science Letters **220**: 317-330.
- Albarède, F. and A. Provost (1977) "Petrological and geochemical mass-balance equations - an algorithm for least-square fitting and general error analysis." Computers & Geosciences **3**: 309-326.
- Albarède, F. (2005). The survival of mantle geochemical heterogeneities, AGU.
- Alexander, C. M. O., J. N. Grossman, et al. (2008). "The formation conditions of chondrules and chondrites." Science **320**: 1617-1619.
- Alfè, D., M. J. Gillan, et al. (2002). "Composition and temperature of the Earth's core constrained by combining ab initio and seismic data." Earth and Planetary Science Letters **195**: 91-98.
- Allègre, C. J., M. Moreira, et al. (1995). "<sup>4</sup>He/<sup>3</sup>He dispersion and mantle convection." Geophysical Research Letters **22**: 2325-2328.
- Allègre, J. A., J. P. Poirier, et al. (1995). "The chemical composition of the Earth." Earth and Planetary Science Letters **134**: 515-526.
- Amelin, Y., A. Kaltenbach, et al. (2010). "U-Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U." Earth & Planetary Science Letters **300**: 343-350.
- Anders, A. (1964). "Origin, age and composition of meteorites." Space Science Review **3**: 583-714.
- Anderson, O. L. and D. G. Ysaak (2002). "Another look at the core density deficit of the Earth's outer core." Physics of the Earth and Planetary Interiors **131**: 19-27.
- Andrault, D., N. Bolfan-Casanova, et al. (2001). "Equation of state of the lower mantle Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite." Earth and Planetary Science Letters **193**: 501-508.
- Andrault, D. and N. Bolfan-Casanova (2001). "High pressure phase transformations in the MgFe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgSiO<sub>3</sub> systems." Physics and Chemistry of Minerals **28**: 211-217.
- Andrault, D., N. Bolfan-Casanova, et al. (2007). "The role of Al-defects on the equation of state of Al-(Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite." Earth and Planetary Science Letters **263**: 167-179.
- Andrault, D. (2007). Properties of the Al-(MgFe)SiO<sub>3</sub> mantle perovskite. Advances in High-Pressure Mineralogy. E. Ohtani, Geophysical Society of America. **421**: 15-36.
- Andrault, D., N. Bolfan-Casanova, et al. (2011). "Melting curve of the deep mantle applied to properties of early magma ocean and actual core-mantle boundary." Earth and Planetary Science Letters **304**: 251-259.
- Andrault, D., G. Lo Nigro, et al. (2012). "Solid-liquid iron partitioning in the deep Earth's mantle." Nature **487**: 354-357.
- Andrault, D., N. Bolfan-Casanova, et al. (submitted). "On the complex role of Al-defects on the Al-MgSiO<sub>3</sub> perovskite equation of state at high pressure and temperature." Earth & Planetary Science Letters.
- Armytage, R. M. G., R. B. Georg, et al. (2011). "Silicon isotopes in meteorites and planetary core formation." Geochimica et Cosmochimica Acta **75**: 3662-3676.



- Armytage, R. M. G., R. B. Georg, et al. (2012). "Silicon isotopes in lunar rocks: Implications for the Moon's formation and the early history of the Earth." Geochimica et Cosmochimica Acta **77**(0): 504-514.
- Asahara, Y., T. Kubo, et al. (2004). "Phase relations of a carbonaceous chondrite at lower mantle conditions." Physics of The Earth and Planetary Interiors **143–144**(0): 421-432.
- Asahara, Y., D. J. Frost, et al. (2007). "Partitioning of FeO between magnesiowüstite and liquid iron at high pressures and temperatures: implications for the composition of the Earth's outer core." Earth & Planetary Science Letters **257**: 435-449.
- Asphaug, E., C. B. Agnor et al. (2006). "Hit-and-run planetary collisions." Nature **439**: 155-160.

## B

---

- Badro, J., G. Fiquet, et al. (2007). "Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: Implications for the composition of Earth's core." Earth and Planetary Science Letters **254**(1-2): 233-238.
- Benz, W., A. Anic, et al. (2007). "The origin of Mercury." Space Sci. Rev. **132**: 189.
- Benz, W., W. L. Slattery, et al. (1988). "Collisional stripping of Mercury's mantle." Icarus **74**: 516-528.
- Berthet, S., V. Malavergne, et al. (2009). "Melting of the Indarch meteorite (EH4 chondrite) at 1 GPa and variable oxygen fugacity: Implications for early planetary differentiation processes." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**(20): 6402-6420.
- Berthet, S. (2009). Métamorphisme d'une chondrite nommée Indarch: implications sur les phénomènes de différenciation planétaire. Laboratoire des Géomatériaux. Champs-sur-Marne, Université Paris-Est. **Doctorat**: 232.
- Bibring, J.-P., Y. Langevin, et al. (2006). "Global mineralogical and aqueous Mars history derived from OMEGA/Mars Express data." Science **312**: 400-404.
- Birch, F. (1964). "Density and composition of mantle and core." Journal of Geophysical Research **69**: 4377-4388.
- Bland, P. A., O. Alard *et al.* (2005). "Volatile fractionation in the early solar system and chondrule/matrix complementarity." Proc. Nat. Acad. Sci. USA **102**: 13755-13760.
- Blichert-Toft, J., J. D. Gleason, et al. (1999). "The Lu–Hf isotope geochemistry of shergottites and the evolution of the Martian mantle–crust system." Earth and Planetary Science Letters **173**(1–2): 25-39.
- Boesenberg, J. S. and J. S. Delaney (1997). "A model composition of the basaltic achondrite planetoid." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(15): 3205-3225.
- Bolfan-Casanova, N., M. Muñoz, et al. (2012). "Ferric iron and water incorporation in wadsleyite under hydrous and oxidizing conditions: a XANES, Mössbauer, and SIMS study." American Mineralogist **97**: 1483-1493.
- Bonin, B. (2012). "Extra-terrestrial igneous granites and related rocks: A review of their occurrence and petrogenesis." Lithos **153**: 3-24.
- Borg, L. E., L. E. Nyquist, et al. (1997). "Constraints on martian differentiation processes from Rb-Sr and Sm-Nd isotopic analyses of the basaltic shergottite QUE 94201." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**: 4915-4931.
- Borisov, A. and H. Palme (1997). "Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**(20): 4349-4357.
- Bouhifd, M. A. and A. P. Jephcoat (2003). "The effect of pressure on partitioning of Ni and Co between silicate and iron-rich metal liquids: a diamond anvil cell study." Earth and Planetary Science Letters **209**: 245-255.

- Bouhifd, M. A. and A. P. Jephcoat (2011). "Convergence of Ni and Co metal-silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon-oxygen solubility in iron melts at high pressures." Earth and Planetary Science Letters **307**(3-4): 341-348.
- Boujibar, A. (2010). Etude des équilibres physico-chimiques entre manteau et noyau lors de la formation des planètes telluriques. UFR Sciences et technologies. Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal. **Master 2 Recherche**.
- Boujibar, A., D. Andrault, et al. (2014). "Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion." Earth & Planetary Science Letters **391**: 42-54.
- Boujibar, A., D. Andrault, et al. (in prep.). "Multicomponent modeling of core-mantle segregation: New insights about Si, C, S and O contents in the Earth's core."
- Boujibar, A., D. Andrault, et al. (in revision). "Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion." Nature Geoscience.
- Boujibar, A., N. Bolfan-Casanova, et al. (in prep.) "Incorporation of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in bridgmanite (Mg-Perovskite) in the context of a crystallizing magma ocean."
- Boujibar, A., D. Andrault, et al. (submitted). "Redox state of the terrestrial planets, new insights into their parental links with chondrites." Science
- Bouvier, A. and M. Wadhwa (2010). "The age of the solar system redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoritic inclusion." Nature Geoscience **3**: 637-641.
- Boyd, F. R., J. L. England, et al. (1964). "Effects of pressure on the melting and polymorphism of enstatite, MgSiO<sub>3</sub>." Journal of Geophysical Research **69**: 2101-2109.
- Boyet, M., J. Blichert-Toft, et al. (2003). "Nd-142 evidence for early Earth differentiation." Earth and Planetary Science Letters **214**(3-4): 427-442.
- Boyet, M. and R. W. Carlson (2005). "Nd-142 evidence for early (> 4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth." Science **309**(5734): 576-581.
- Boyet, M. and A. Gannoun (2013). "Nucleosynthetic Nd isotope anomalies in primitive enstatite chondrites." Geochimica et Cosmochimica Acta **121**: 652-666.
- Brandon, A. D., M. Humayun, et al. (2005). "Re-Os isotopic systematics and platinum group element composition of the Taglish Lake carbonaceous chondrite." Geochimica et Cosmochimica Acta **69**: 1619-1631.
- Brandon, A. D., R. J. Walker, et al. (2006). "Platinum-osmium isotope evolution of the Earth's mantle: Constraints from chondrites and Os-rich alloys." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(8): 2093-2103.
- Brearely, A. J. (2003). Nebular versus Parent-body Preprocessing. Treatise on Geochemistry. A. M. Davis. **1**: 247-268.
- Brearely, A. J. and R. H. Jones (1998). Chondritic meteorites. Reviews in Mineralogy. J. J. Papike, Mineralogical Society of America. **36**: 1-398.
- Breuer, D. and T. Spohn (2003). "Early plate tectonics versus single-plate tectonics on Mars: Evidence from magnetic field history and crust evolution." JGR **108**: 1-13.
- Brodholt, J. P. (2000). "Pressure-induced changes in the compression mechanism of aluminous perovskite in the Earth's mantle." Nature **407**: 620-622.
- Brunet, F., D. Andrault, et al. (2009). Formation, composition et structure de la Terre: les notions de base. La Terre interne, roches et matériaux en conditions extrêmes, Société géologique de France, Vuibert.
- Bunch, T. E. and S. Chang (1983). "Allende dark inclusions: Samples of primitive regoliths (abstract)." Lunar Planet Sci. Conf. XIV: 75-76.
- Burbidge, M., G. Burbidge, et al. (1957). "Synthesis of the elements in stars." Reviews in Modern Physics **29**(4): 547-650.

## C

- Cameron, A. G. W. (1957). "Nuclear reactions in stars and nucleogenesis." *PASP* **69**: 201.
- Cameron, A. G. W. (1985). "The partial volatilization of Mercury." *Icarus* **64**: 285.
- Cameron, A. G. W. (1996). "The supernova trigger revisited." *Lunar Planet Sci. XXVII*: 191-192.
- Cameron, A. G. W. and W. R. Ward (1976). "The origin of the Moon." *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 7th*: 120-122.
- Campbell, I. H. and H. S. C. O'Neill (2012). "Evidence against a chondritic Earth." *Nature* **483**(7391): 553-558.
- Canup, R. M. (2008). "Accretion of the Earth." *Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences* **366**(1883): 4061-4075.
- Canup, R. M. and C. B. Agnor (2000). *Accretion of the terrestrial planets and the Earth-Moon system*. Tucson, AZ: University of Arizona Press.
- Canup, R. M. and E. Asphaug (2001). Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature*: 708-712.
- Caro, G. and B. Bourdon (2010). "Non-chondritic Sm/Nd ratio in the terrestrial planets: consequences for the geochemical evolution." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 3333-3349.
- Caro, G., B. Bourdon, et al. (2005). "Trace-element fractionation in Hadean mantle generated by melt segregation from a magma ocean." *Nature* **436**(7048): 246-249.
- Cartier, C., T. Hammouda, et al. (2014). "Experimental study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5 GPa." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **130**: 167-187.
- Cartigny, P., S. R. Boyd, et al. (1997). "Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: the mantle signature." *Terra Nova* **9**(4): 175-179.
- Casanova, I., K. Keil, et al. (1993). "Composition of metal in aubrites: constraints on core formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **57**: 675-682.
- Casanova, I., T. J. McCoy, et al. (1993). "Metal-rich meteorites from the aubrite parent body (abstract)." *Lunar Planet. Sci.* **29**: 259-260.
- Chabot, N. L. and C. B. Agee (2003). "Core formation in the Earth and Moon: New experimental constraints from V, Cr, and Mn." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**: 2077-2091.
- Chabot, N. L., D. S. Draper, et al. (2005). "Conditions of core formation in the Earth: Constraints from nickel and cobalt partitioning." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**(8): 2141-2151.
- Chabot, N. L., E. A. Wollack, et al. (2014). "Experimental constraints on Mercury's core composition." *Earth and Planetary Science Letters* **390**(0): 199-208.
- Chambers, J. E. (2001). "Making more terrestrial planets." *Icarus* **152**: 205-224.
- Chambers, J. E. (2004). "Planetary accretion in the inner Solar System." *Earth & Planetary Science Letters* **223**: 241-252.
- Chambers, J. E. (2007). in "Planet formation." *Treatise on Geochemistry* (ed A. M. Davis) 1-17.
- Chaumard, N. (2011). Etude pétrologique et expérimentale des chondrites CV-CK et conditions du métamorphisme des astéroïdes carbonés. *Ecole doctorale des sciences fondamentales*. Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal. **Doctorate**: 375.
- Chen, C. H. and D. C. Presnall (1975). "The system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-SiO<sub>2</sub> at pressures up to 25 kilobars." *American Mineralogist* **60**: 398-406.
- Chou, C.-L. (1978). "Fractionation of siderophile elements in Earth's upper mantle." *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th*: 219-230.
- Clayton, R. N. (1993). "Oxygen isotopes in meteorites." *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **21**: 115-149.
- Clayton, R. N. (2007). "Isotopes: from Earth to the Solar System." *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **35**: 1-19.
- Clayton, R. N., L. Grossman, et al. (1973). "A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites." *Science* **182**: 485-488.

- Clayton, R. N. and T. K. Mayeda (1996). "Oxygen isotope studies of achondrites." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**(11): 1999-2017.
- Connolly, H. C., G. R. Huss, et al. (2001). "On the formation of Fe-Ni metal in Renazzo-like carbonaceous chondrites." Geochimica et Cosmochimica Acta **65**: 4567-4588.
- Corgne, A., C. Liebske, et al. (2005). "Silicate perovskite-melt partitioning of trace elements and geochemical signature of a deep perovskitic reservoir." Geochimica et Cosmochimica Acta **69**(2): 485-496.
- Corgne, A., B. J. Wood, et al. (2008). "C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals." Geochimica et Cosmochimica Acta **72**(9): 2409-2416.
- Corgne, A., J. Siebert, et al. (2009). "Oxygen as a light element: a solution to single-stage core formation." Earth & Planetary Science Letters **288**: 108-114.
- Cottrell, E. and D. Walker (2006). "Constraints on core formation from Pt partitioning in mafic silicate liquids at high temperatures." Geochimica et Cosmochimica Acta **70**(6): 1565-1580.
- Cuzzi, J. N. and C. M. O. Alexander (2006). "Chondrule formation in particle-rich nebular regions at least hundreds of kilometres across." Nature **441**: 483-485.

## D

---

- Dasgupta, R. and D. Walker (2008). "Carbon solubility in core melts in a shallow magma ocean environment and distribution of carbon between the Earth's core and the mantle." Geochimica et Cosmochimica Acta **72**(18): 4627-4641.
- Dasgupta, R., A. S. Buono, et al. (2009). "High-pressure melting relations in Fe-C-S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**: 4478-4491.
- Dasgupta, R., H. Chi, et al. (2013). "Carbon solution and partitioning between metallic and silicate melts in a shallow magma ocean: implications for the origin and distribution of terrestrial carbon." Geochimica et Cosmochimica Acta **102**: 191-212.
- Dauphas, N., A. M. Davis, et al. (2004). "The cosmic molybdenum-ruthenium isotope correlation." Earth and Planetary Science Letters **226**: 465-475.
- Davaille, A. (1999). "A simultaneous generation of hotspots and superswells by convection in a heterogeneous planetary mantle". Nature **402**: 756-760.
- Davis, A. M. and F. M. Richter (2003). Condensation and evaporation of Solar System materials.
- Davis, A. M. and F. M. Richter (2003). Condensation and evaporation of Solar system materials. Treatise on geochemistry. R. Davies, Elsevier. **1**.
- Davison, T. M., D. P. O'Brien et al. (2013). "The early impact histories of meteorite parent bodies." Meteoritics & Planetary Science **48**: 1894-1918.
- Day, J. M. D., R. D. Ash, et al. (2009). "Early formation of evolved asteroidal crust." Nature **457**: 179-182.
- Debaille, V., A. D. Brandon, et al. (2009). "Early martian mantle overturn inferred from isotopic composition of nakhlite meteorites." Nature Geoscience **2**: 548-552.
- Deguen, R., M. Landeau, et al. (2014). "Turbulent metal-silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans." Earth and Planetary Science Letters **391**(0): 274-287.
- de Koker, N., B. B. Karki et al. "Thermodynamics of the MgO-SiO<sub>2</sub> liquid system in Earth's lowermost mantle from first principles". Earth and Planetary Science Letters **361**: 58-63.
- DeMeo, F. E. and B. Carry (2014). "Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt." Nature **505**: 629-634.
- Desch, S. J., F. J. Ciesla, et al. (2005). Heating of chondritic materials in solar nebula shocks.
- Deschamps, F. and J. Trampert (2004). "Towards a lower mantle reference temperature and composition." Earth and Planetary Science Letters **222**: 161-175.
- Drake, M. J. and K. Righter (2002). "Determining the composition of the Earth." Nature **416**: 39-44.

- Dreibus, G. and H. Palme (1996). "Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**: 1125-1130.
- Dreibus, G. and H. Wänke (1985). "Mars, a volatile-rich planet." Meteoritics **20**(2): 367-381.
- Dreibus, G., I. Ryabchikov, et al. (1998). "Relationship between rocks and soil at the Pathfinder landing site and the martian meteorites (abstract)." Lunar and Planetary Science XXIX.
- Dreibus, G. and H. Wänke (1985). "Mars, a volatile-rich planet." Meteoritics **20**(2): 367-381.
- Dreibus, G. and H. Palme (1996). "Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**: 1125-1130.
- Drouin, D., A. Réal Couture, et al. (2001). Casino Version 2.42 (monte Carlo Simulation of electron trajectory in solids).
- Dziewonski, A. and D. Anderson (1981). "Preliminary reference Earth model." Physics of the Earth and Planetary Interiors **25**: 297-356.

---

## E

---

- Ebel, D. S. and C. M. O. Alexander (2011). "Equilibrium condensation from chondritic porous IDP enriched vapor: Implications for Mercury and enstatite chondrite origins." Earth & Planetary Science Letters **59**: 1888-1894.
- Elkins-Tanton, L. T., E. M. Parmentier, et al. (2003). "Magma ocean fractional crystallization and cumulate overturn in terrestrial planets: implications for Mars." Meteoritics & Planetary Science **38**: 1753-1771.
- Ertel, W., M. J. Walter, et al. (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**(10): 2591-2602.
- Evans, L. G., P. N. Peplowski, et al. (2012). "Major-element abundances on the surface of Mercury: Results from the MESSENGER Gamma-Ray Spectrometer." Journal of Geophysical Research: Planets **117**(E12): E00L07.

---

## F

---

- Farnetani, C.G., H. Samuel. (2005). "Beyond the thermal plume paradigm." Geophysical Research Letters **32**.
- Fegley, B. (2003). Venus.
- Fincham, C. J. B. and F. D. Richardson (1954). "The behavior of sulfur in silicate and aluminate melts." Proceedings of the Royal Society of London **223A**: 40-62.
- Fiquet, G., D. Andrault, et al. (1998). "P-V-T equation of state of MgSiO<sub>3</sub> perovskite." Physics of the Earth and Planetary Interiors **105**: 21-31.
- Fiquet, G., A. L. Auzende, et al. (2010). "Melting of Peridotite to 140 Gigapascals." Science **329**(5998): 1516-1518.
- Fiquet, G., J. Badro, et al. (2001). "Sound velocities in iron to 110 GPa." Science **291**: 468-471.
- Fitoussi, C. and B. Bourdon (2012). "Silicon isotope evidence against an Enstatite Chondrite Earth." Science **335**(1477): 1480.
- Fitoussi, C., B. Bourdon, et al. (2009). "Si isotope systematics of meteorites and terrestrial peridotites: implications for Mg/Si fractionation in the solar nebula and for Si in the Earth's core." Earth and Planetary Science Letters **287**: 77-85.
- Fitoussi, C. and B. Bourdon (2012). "Silicon isotope evidence against an Enstatite Chondrite Earth." Science **335**(1477): 1480.

- Fleet, M. (2005). "XANES spectroscopy of sulfur in Earth materials." The Canadian Mineralogist **43**: 1811-1838.
- Frost, D. J. and F. Langenhorst (2002). "The effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Fe-Mg partitioning between magnesiowüstite and magnesium silicate perovskite." Earth & Planetary Science Letters **199**: 227-241.
- Frost, D. J., C. Liebske, et al. (2004). "Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle." Nature **428**: 409-412.
- Frost, D. J., U. Mann, et al. (2008). "The redox state of the mantle during and just after core formation." Phil. Trans. R. Soc. A **366**: 4315-4337.
- Frost, D. J. and C. A. McCammon (2008). "The redox state of Earth's mantle." Annu. Rev. Earth Planet. Sci. **36**: 389-420.
- Frost, D. J. and C. A. McCammon (2009). "The effect of oxygen fugacity on the olivine to wadsleyite transformation: Implications for remote sensing of mantle redox state at the 410 km seismic discontinuity." American Mineralogist **94**(7): 872-882.
- Fu, R. R. and L. T. Elkins-Tanton (2014). "The fate of magmas in planetesimals and the retention of primitive chondritic crusts." Earth and Planetary Science Letters **390**(0): 128-137.

## G

---

- Gannoun, A., M. Boyet, et al. (2011). "<sup>146</sup>Sm-<sup>142</sup>Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of <sup>142</sup>Nd in the solar nebula." Proc. Natl. Acad. Sci. USA **108**(19): 7693-7697.
- Gardner-Vandy, K. G., D. S. Lauretta, et al. (2013). "A petrologic, thermodynamic and experimental study of brachinites: Partial melt residues of an R chondrite-like precursor." Geochimica et Cosmochimica Acta **122**: 36-57.
- Gardner-Vandy, K. G., T. McCoy, et al. (2013). Making GRA 06128/9: chemical success and physical challenges. Workshop on planetesimal formation and differentiation.
- Garnero, E. J. and A. K. McNamara (2008). "Structure and dynamics of Earth's lower mantle." Science **320**: 626-628.
- Gautron, L., S. Gréaux, et al. (2006). "Uranium in the Earth's lower mantle." Geophysical Research Letters **33**(L23301).
- Georg, R. B., A. N. Halliday, et al. (2007). "Silicon in the Earth's core." Nature **447**: 1102-1106.
- Gerstenkorn, H. (1969). "The earliest past of the Earth-Moon system." Icarus **11**(2): 189-207.
- Gessmann, C. K., B. J. Wood, et al. (2001). "Solubility of silicon in liquid metal at high pressure: implications for the composition of the Earth's core." Earth and Planetary Science Letters **184**: 367-376.
- Goldstein, J. I., E. R. D. Scott, et al. (2009). "Iron meteorites: Crystallization thermal history, parent bodies, and origin." Chemie der Erde **69**: 293-325.
- Gomes, R., H. F. Levison, et al. (2005). "Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets." Nature **435**: 466-469.
- Goodman, A. A., P. J. Benson, et al. (1993). "Dense cores in dark clouds. VIII - Velocity gradients." The Astrophysical Journal **406**: 528-547.
- Gounelle, M. A., P. Meibom, et al. (2009). "Supernova propagation and cloud enrichment : a new model for the origin of <sup>60</sup>Fe in the early solar system." ApJ Letters **694**: L1-L5.
- Gréaux, S., L. Gautron, et al. (2009). "Experimental high pressure and high temperature study of the incorporation of uranium in Al-rich CaSiO<sub>3</sub> perovskite." Physics of The Earth and Planetary Interiors **174**(1-4): 254-263.
- Greenwood, R. C., I. A. Franchi, et al. (2005). "Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early Solar System." Nature **435**(7044): 916-918.

- Grossman, L., J. R. Beckett, et al. (2008). "Redox conditions in the Solar Nebula: Observational, experimental, and theoretical constraints." Reviews in Mineralogy & Geochemistry **68**: 93-140.
- Guillet, V., A. Jones, et al. (2009). Dust dynamics and processing in shocks.
- Guillot, T. and D. Gautier (2007). 10.13 - Giant Planets. Treatise on Geophysics. G. Schubert. Amsterdam, Elsevier: 439-464.

---

## H

---

- Halliday, A. N. (2007). "Isotopic lunacy." Nature **450**: 356-357.
- Halliday, A. N. and B. J. Wood (2009). "How Did Earth Accrete?" Science **325**(5936): 44-45.
- Halliday, A. N. "The origins of volatiles in the terrestrial planets". Geochimica et Cosmochimica Acta **105**: 146-171.
- Hammouda, T. (2003). "High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle." Earth and Planetary Science Letters **214**: 357-368.
- Harper, C. L., L. E. Nyquist, et al. (1995). "Rapid accretion and early differentiation of Mars indicated by  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  in SNC meteorites." Science **267**: 213-217.
- Hartmann, W. K. and D. R. Davis (1975). "Satellite-sized planetesimals and lunar origin." Icarus **24**: 504-515.
- Hartmann, W. K. and G. Neukum (2001). "Cratering chronology and the evolution of Mars." Space Sci. Rev. **96**: 165-194.
- Haughton, D. R., P. L. Roeder, et al. (1974). "Solubility of Sulfur in Mafic Magmas." Economic Geology **69**: 451-467.
- Hauck II, S. A., J.-L. Margot, et al. (2013). "The curious case of Mercury's internal structure." JGR: Planets **118**: 1-17.
- Herzberg, C. T. and E. Ohtani (1988). "Origin of komatiite at high pressures." Earth & Planetary Science Letters **88**: 321-329.
- Hester, J. J. and S. J. Desch (2005). Understanding our origins : Star formation in HII region environments.
- Hezel, D. C. and H. Palme (2010). "The chemical relationship between chondrules and matrix and the chondrule matrix complementarity." Earth & Planetary Science Letters **294**: 85-93.
- Hillgren, V. J., C. K. Gessmann, et al. (2000). An experimental perspective on the light element in the Earth's core. Origin of the Earth and Moon. R. M. Canup and K. Righter. Tucson, University of Arizona Press: 245-263.
- Hirayama, Y., T. Fujii, et al. (1993). "The melting relation of the system iron and carbon at high pressure and its bearing on the early stage of the Earth." Geophysical Research Letters **20**: 2095-2098.
- Hirschmann, M. M. (2012). "Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition." Earth & Planetary Science Letters **341**: 48-57.
- Hofmann, A. W. (1988). "Chemical differentiation of the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust." Earth and Planetary Science Letters **90**: 297-314.
- Holzheid, A., P. Sylvester, et al. (2000). "Evidence for a late chondritic veneer in the Earth's mantle from high-pressure partitioning of palladium and platinum." Nature **406**(6794): 396-399.
- Holzheid, A. and T. L. Grove (2002). "Sulfur saturation limits in silicate melts and their implications for core formation scenarios for terrestrial planets." American Mineralogist **87**(2-3): 227-237
- Humayun, M. and R. N. Clayton (1995). "Potassium isotope cosmochemistry: Genetic implications of volatile element depletion." Geochimica et Cosmochimica Acta **59**(10): 2131-2148.

- Huang, H., Y. Fei, et al. (2011). "Evidence for an oxygen-depleted liquid outer core of the Earth." Nature **479**: 513-516.
- Hummer, D. R. and Y. Fei (2012). "Synthesis and crystal chemistry of Fe<sup>3+</sup>-bearing (Mg, Fe<sup>3+</sup>)(Si,Fe<sup>3+</sup>)O<sub>3</sub> perovskite." American Mineralogist **97**: 1915-1921.
- Huss, G. R., A. E. Rubin, et al. (2006). Thermal metamorphism in chondrites. Meteorites and the early solar system II. D. S. Lauretta and H. Y. McSween Jr. : 567-586.
- Hutchison, R. (2004). Meteorites. A petrologic, chemical and isotopic synthesis Cambridge University Press.

---

## I

---

- Ishii, T., H. Kojitani, et al. (2011). "Post-spinel transitions in pyrolite and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and akimotoite-perovskite transition in MgSiO<sub>3</sub>: Precise comparison by high-pressure high-temperature experiments with multi-sample cell technique." Earth and Planetary Science Letters **309**(3-4): 185-197.
- Ito, E. and E. Takahashi (1989). "Post-spinel transformation in the system Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and some geophysical implications." Journal of Geophysical Research **94**(88): 10637-10646.
- Ito, E., A. Kubo et al. (2004). « Melting experiments of mantle materials under lower mantle conditions with implications for magma ocean differentiation .» Physics of the Earth and Planetary Interiors **143-144**: 397-406.
- Izenberg, N. R., R. L. Klima, et al. (2014). "The low-iron, reduced surface of Mercury as seen in spectral reflectance by MESSENGER." Icarus **228**(0): 364-374.

---

## J

---

- Jacobsen, S. D., H. J. Reichmann, et al. (2002). "Structure and elasticity of single-crystal (Mg,Fe)O and a new method of generating shear waves for gigahertz ultrasonic interferometry." Journal of Geophysical Research-Solid Earth **107**(B2).
- Jackson, M. G. and A. M. Jellinek (2013). "Major and trace element composition of the high <sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He mantle: Implications for the composition of a nonchondritic Earth." Geochemistry Geophysics Geosystems **14**(8): 2954-2976.
- Jacquet, E. (2012). Les solides du système solaire primitif: géochimie et dynamique. Muséum national d'histoire naturelle, Ecole doctorale "Sciences de la nature et de l'Homme". **Doctorate**: 301.
- Jagoutz, E., H. Palme, et al. (1979). The abundances of major, minor and trace elements in the Earth's mantle as derived from primitive ultramafic nodules., Elmsford.
- Jana, D. and D. Walker (1997). "The influence of sulfur on partitioning of siderophile elements." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**: 5255-5277.
- Javoy, M. (1995). "The integral enstatite chondrite model for the Earth." Earth and Planetary Science Letters **22**: 2219-2222.
- Javoy, M., E. Balan, et al. (2012). "First-principles investigation of equilibrium isotopic fractionation of O- and Si-isotopes between refractory solids and gases in the solar nebula." Earth and Planetary Science Letters **319-320**(0): 118-127.
- Javoy, M., E. Kaminski, et al. (2010). "The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models." Earth and Planetary Science Letters **293**(3-4): 259-268.
- Jeanloz, R. (1990). "The nature of the Earth's core." Annu. Rev. Earth Planet. Sci. **18**: 357-386.
- Johnson, C. A., M. Prinz, et al. (1990). "Dark inclusions in Allende, Leoville and Vigaro - Evidence for nebular oxidation of CV3 constituents." Geochimica et Cosmochimica Acta **54**: 819-830.



Jugo, P. J., M. Wilke, et al. (2010). "Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity." Geochimica et Cosmochimica Acta **74**(20): 5926-5938.

## K

---

- Kallemeyn, G. W. and J. T. Wasson (1986). "Compositions of enstatite (EH3, EH4,5 and EL6) chondrites : implications regarding their formation." Geochimica et Cosmochimica Acta **50**: 2153-2164.
- Kaminski, E. and M. Javoy (2013). "A two-stage scenario for the formation of the Earth's mantle and core." Earth & Planetary Science Letters **365**: 97-107.
- Katsura, T., H. Yamada, et al. (2003). "Post-spinel transition in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by high P-T in situ X-ray diffractometry." Physics of the Earth and Planetary Interiors **136**: 11-24.
- Kawai, N. and S. Endo (1970). "The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus." The review of scientific instruments **41**: 1178-1181.
- Keil, K. (1968). "Mineralogical and chemical relationships among enstatite chondrites." Journal of Geophysical Research **73**(22): 6945-6976.
- Keil, K. (1969). Meteorite composition, Springer-Verlag, N. Y.
- Keil, K. (2002). Geological history of asteroid 4 Vesta: the smallest terrestrial planet. Asteroids III. W. F. Bottke Jr, A. Cellino, P. Paolocchi and R. P. Binzel. Tucson, University of Arizona Press: 573-584.
- Keil, K. (2010). "Enstatite achondrite meteorites (aubrites) and the histories of their asteroidal parent bodies." Chemie der Erde - Geochemistry **70**(4): 295-317.
- Keil, K. (2012). "Angrites, a small but diverse suite of ancient, silica-undersaturated asteroidal volcanic-plutonic meteorites, and the history of their parent asteroid." Chemie der Erde **72**: 191-218.
- Keil, K. and K. Fredriksson (1963). "Electron microprobe analysis of some rare minerals from the Norton County achondrite." Geochimica Cosmochimica Acta **27**: 939-947.
- Kellogg, L. H., B. H. Hager, et al. (1999). "Compositional Stratification in the Deep Mantle." Science **283**: 1881-1884.
- Kesson, S. E., J. D. Fitz Gerald, et al. (1998). "Mineralogy and dynamics of a pyrolite lower mantle." Nature **393**: 252-255.
- Kilburn, M. R. and B. J. Wood (1997). "Metal-silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation." Earth and Planetary Science Letters **152**: 139-148.
- Kilinc, A., I. S. E. Carmichael, I.S.E. et al. (1983). "The ferric-ferrous ratio of natural silicate liquids equilibrated in air." Contr. Mineral. and Petrol. **83**: 136-140.
- Kimura, M., N. Sugiura, et al. (2013). "Eclogitic clasts with omphacite and pyrope-rich garnet in the NWA 801 CR2 chondrite." American Mineralogist **98**: 387-393.
- Kleine, T., C. Munker, et al. (2002). "Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry." Nature **418**: 952-955.
- Klimm, K., S. C. Kohn, et al. (2012). "The dissolution mechanism of sulphur in hydrous silicate melts. I: Assessment of analytical techniques in determining the sulphur speciation in iron-free to iron-poor glasses." Chemical Geology **322-323**: 237-249.
- Kojima, T. and K. Tomeoka (1996). "Indicators of aqueous alteration and thermal metamorphism on the CV parent body: Microtextures of a dark inclusion from Allende." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**: 2651-2666.
- Korenaga, J. (2009). "A method to estimate the composition of the bulk silicate Earth in the presence of a hidden geochemical reservoir." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**(22): 6952-6964.

- Kress, V. C. and I. S. E. Carmichael (1991). "The compressibility of silicate liquids containing Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the effect of composition, temperature, oxygen fugacity and pressure on their redox states." Contrib. Mineral. Petrol. **108**: 82-92.
- Kröger, F. A. and H. H. Vink (1956). "Relations between the concentrations of imperfections in crystalline solids." Solid State Physics: 307-435.
- Krot, A. N., Y. Amelin, et al. (2009). "Origin and chronology of chondritic components: a review." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**: 4963-4997.
- Krot, A. N., K. Keil, et al. (2003). Classification of meteorites. Treatise on Geochemistry. A. M. Davis, Elsevier. **1**.
- Krot, A. N., Y. Amelin et al. (2005). "Young chondrules in CB chondrites from a giant impact in the early Solar System." Nature **436**: 989-992.
- Kubo, A. and M. Akaogi (2000). "Post-garnet transitions in the system Mg<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>12</sub>-Mg<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub> up to 28 GPa: phase relations of garnet, ilmenite and perovskite." Physics of the Earth and Planetary Interiors **121**: 85-102.
- Kubo, T., E. Ohtani, et al. (2004). "Nucleation and growth kinetics of the  $\alpha$ - $\beta$  transformation in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> determined by in situ synchrotron powder X-ray diffraction." American Mineralogist **89**: 285-293.
- Kubo, T., N. Doi, et al. (2011). Kinetics of the post-spinel transformation and mantle flow across the 660-km discontinuity. American Geophysical Union, Fall meeting 2011, San Francisco.
- Kurat, G., H. Palme, et al. (1987). "Allende-AF: Undisturbed record of condensation, accretion and metasomatism (abstract)." Lunar Planet Sci. Conf. XVIII: 523-524.
- Kurz, M. D., W. J. Jenkins, et al. (1982). "Helium isotopic systematics of oceanic islands and mantle heterogeneity." Nature **297**: 43-47.

---

## L

---

- Labidi, J., P. Cartigny, et al. (2013). "Non-chondritic sulphur isotope composition of the terrestrial mantle." Nature **501**: 208-211.
- Labrosse, S. (2003). "Thermal and magnetic evolution of the Earth's core." Physics of the Earth and Planetary Interiors **140**: 127-143.
- Labrosse, S., J. W. Hernlund, et al. (2007). "A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle." Nature **450**(7171): 866-869.
- Laporte, D., M. J. Toplis et al. (2004). "A new experimental technique for extracting liquids from peridotite at very low degrees of melting: application to partial melting of depleted peridotite." Contributions to Mineralogy and Petrology **146**: 463-484.
- Larimer, J. W. and E. Anders (1970). "Chemical fractionations in meteorites—III. Major element fractionations in chondrites." Geochimica et Cosmochimica Acta **34**(3): 367-387.
- Larimer, J. W. and M. Bartholomay (1979). "The role of carbon and oxygen in cosmic gases: some applications to the chemistry and mineralogy of enstatite chondrites." Geochimica et Cosmochimica Acta **43**: 1455-1466.
- Larson, R. B. (2003). "The physics of star formation." Reports on Progress in Physics **66**: 1651-1697.
- Lauterbach, S., C. A. McCammon, et al. (2000). "Mössbauer and ELNES spectroscopy of (Mg,Fe)(Si,Al)O<sub>3</sub> perovskite: a highly oxidized component of the lower mantle." Contributions to Mineralogy and Petrology **138**: 17-26.
- Lee, M. S., A. E. Rubin, et al. (1992). "Origin of metallic Fe-Ni in Renazzo and related chondrites." Geochimica et Cosmochimica Acta **56**: 2521-2533.
- Leinhardt, Z. M., S. T. Stewart (2012). "Collisions between gravity-dominated bodies. I. Outcome regimes and scaling laws." The Astrophysical Journal **745**.

- Li, J. and C. B. Agee (1996). "Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure." *Nature* **381**(6584): 686-689.
- Li, J., Y. Fei, et al. (2001). "Sulfur in the Earth's inner core." *Earth and Planetary Science Letters* **193**: 509-514.
- Li, J. and C. B. Agee (2001). "The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: Implications for the Earth's core formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**: 1821-1832.
- Li, J. and C. B. Agee (2001). "Element partitioning constraints on the light element composition of the Earth's core." *Geophysical Research Letters* **28**(1): 81-84.
- Libourel, G. and A. N. Krot (2007). "Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin." *Earth and Planetary Science Letters* **254**(1-2): 1-8.
- Libourel, G., A. N. Krot, et al. (2006). "Role of gas-melt interaction during chondrule formation." *Earth & Planetary Science Letters* **251**: 232-240.
- Liebske, C. (2005). Mantle melting at high pressure -Experimental constraints on magma ocean differentiation. *Bayerisches Geoinstitut*. Bayreuth, University of Bayreuth: 220.
- Liebske, C., A. Corgne, et al. (2005). "Compositional effects on element partitioning between Mg-silicate perovskite and silicate melts." *Contribution in Mineralogy and Petrology* **149**(113-128).
- Liebske, C., D. J. Frost (2012). "Melting phase relations in the MgO–MgSiO<sub>3</sub> system between 16 and 26 GPa: Implications for melting in Earth's deep interior." *Earth & Planetary Science Letters* **345-348**: 159-170.
- Lindstrom, D. J. and J. H. Jones (1996). "Neutron activation analysis of multiple 10–100 µg glass samples from siderophile element partitioning experiments." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **60**(7): 1195-1203.
- Litasov, K. and E. Ohtani (2002). "Phase relations and melt compositions in CMAS–pyrolite–H<sub>2</sub>O system up to 25 GPa." *Physics of The Earth and Planetary Interiors* **134**(1-2): 105-127.
- Lodders, K. (2003). "Solar System abundances and condensation temperatures of the elements." *The Astrophysical Journal* **591**: 1220-1247.
- Lodders, K. and B. Fegley (1997). "An oxygen isotope model for the composition of Mars." *Icarus* **126**: 373-394.
- Lodders, K. and J. Fegley (1993). "Lanthanide and actinide chemistry at high C/O ratios in the solar nebula." *Earth and Planetary Science Letters* **117**: 125-145.
- Lugmair, G. W. and A. Shukolyukov (1998). "Early solar system timescales according to <sup>53</sup>Mn–<sup>53</sup>Cr systematics." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **62**(16): 2863-2886.

## M

---

- Ma, Z. (2001). "Thermodynamic Description for Concentrated Metallic Solutions Using Interaction Parameters." *Metallurgical and materials transactions B* **32B**: 87-103.
- Malaspina, N., S. Poli, et al. (2009). "The oxidation state of metasomatized mantle wedge: insights from C-O-H-bearing garnet peridotite." *Journal of Petrology* **50**(8): 1533-1552.
- Malavergne, V., M. Tarrida, et al. (2007). "New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb: Implications for the cores of the Earth and Mars." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**: 2637-2655.
- Malavergne, V., M. Toplis, J., et al. (2010). "Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the origin of a magnetic field." *Icarus* **206**: 199-209.

- Mann, U., D. J. Frost, et al. (2009). "Evidence for high-pressure core-mantle differentiation from the metal-silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**(24): 7360-7386.
- Mao, H. K., Y. Wu, et al. (1990). "Static compression of iron to 300 GPa and Fe<sub>0.8</sub>Ni<sub>0.2</sub> alloy to 260 GPa: Implications for composition of the core." Journal of Geophysical Research **95**: 21737-21742.
- Mao, H. K., J. Xu, et al. (2001). "Phonon density of states of Iron up to 153 GPa." Science **292**: 914-916.
- Marcus, M. A., A. J. Westphal, et al. (2008). "Classification of Fe-bearing species from K-edge XANES data using two-parameter correlation plots." Journal of synchrotron radiation **15**: 463-468.
- Marrocchi, Y. and G. Libourel (2013). "Sulfur and sulfides in chondrules." Geochimica et Cosmochimica Acta **119**(0): 117-136.
- Mattern, E. (2005). "Composition et température dans le manteau profond : interprétations minéralogiques des observations sismologiques." PhD thesis: pp. 231.
- Mattern, E., J. Matas, et al. (2005). "Lower mantle composition and temperature from mineral physics and thermodynamic modelling." Geophysical Journal International **160**: 973-990.
- Matsui, M. (2001). "Density and bulk sound velocity jumps across the 660 km seismic discontinuity." Physics of the Earth and Planetary Interiors **125**: 141-146.
- Mavrogenes, J. A. and H. S. C. O'Neill (1999). "The relative effects of pressure, temperature and oxygen fugacity on the solubility of sulfide in mafic magmas." Geochimica et Cosmochimica Acta **63**(7-8): 1173-1180.
- McCammon, C. A. (1997). "Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle." Nature **387**: 694-696.
- McCammon, C. A., S. Lauterbach, et al. (2004). "Iron oxidation state in lower mantle mineral assemblages. I. Empirical relations derived from high-pressure experiments." Earth & Planetary Science Letters **222**: 435-449.
- McCammon, C. (2005). "The paradox of mantle redox." Science **308**: 807-808.
- McClintock, W. E., N. R. Izenberg, et al. (2008). "Spectroscopic Observations of Mercury's Surface Reflectance During MESSENGER's First Mercury Flyby." Science **321**(5885): 62-65.
- McCoy, T., T. L. Dickinson, et al. (1999). "Partial melting of the Indarch (EH4) meteorite: A textural, chemical, and phase relations view of melting and melt migration." Meteoritics & Planetary Science **34**: 735-746.
- McCoy, T. J., K. Keil, et al. (1996). "A petrologic, chemical and isotopic study of Monument Draw and comparison with other acapulcoites: evidence for formation by incipient partial melting." Geochimica et Cosmochimica Acta **60**: 2681-2708.
- McCoy, T. J., K. Keil, et al. (1997). "A petrologic and isotopic study of the lodranites: evidence for early formation as partial melt residues from heterogeneous precursors." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**: 623-637.
- McCoy, T. J., K. Keil, et al. (1997). "Partial melting and melt migration in the acapulcoite-lodranite parent body." Geochimica et Cosmochimica Acta **61**: 639-650.
- McCoy, T., D. W. Mittlefehldt, et al. (2006) in Meteorites and the Early Solar System II (eds D. S. Lauretta & H. Y. McSween) 733-745.
- McCubbin, F. M., M. A. Riner, et al. (2012). "Is Mercury a volatile-rich planet?" Geophysical Research Letters **39**(9): L09202.
- McDonough, W. F. and S. S. Sun (1995). "The composition of the Earth." Chemical Geology **120**: 223-253.
- McDonough, W. F. (2003). 2.15 - Compositional Model for the Earth's Core. Treatise on Geochemistry. D. H. Editors-in-Chief: Heinrich and K. T. Karl. Oxford, Pergamon: 547-568.
- McKeegan, K. D., A. P. A. Kallio, et al. (2011). "The Oxygen Isotopic Composition of the Sun Inferred from Captured Solar Wind." Science **332**(6037): 1528-1532.
- McSween, H. Y. J. (2002). "Leonard Medal Address: The rocks of Mars, from far and near." Meteoritics & Planetary Science **37**: 7-25.

- McSween Jr, H. Y. (1979). "Alteration in CM carbonaceous chondrites inferred from modal and chemical variations in matrix." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **43**(11): 1761-1770.
- Meisel, T., R. J. Walker, et al. (2001). "Osmium isotopic compositions of mantle xenoliths: a global perspective." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**(8): 1311-1323.
- Milman-Barris, M., J. Beckett, et al. (2008). "Zoning of phosphorus in igneous olivine." *Contrib. Mineral. Petrol.* **155**: 739-765.
- Miura, Y. N., H. Hidaka, et al. (2007). "Noble gas and oxygen isotope studies of aubrites: a clue to origin and histories." *Geochimica Cosmochimica Acta* **71**: 251-270.
- Mohapatra, R. K. and S. V. S. Murty (2003). "Precursors of Mars: Constraints from nitrogen and oxygen isotopic compositions of martian meteorites." *Meteoritics & Planetary Science* **38**: 225-241.
- Morard, G. and T. Katsura (2010). "Pressure–temperature cartography of Fe–S–Si immiscible system." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(12): 3659-3667.
- Morard, G., J. Siebert, et al. (2013). "The Earth's core composition from high pressure density measurements of liquid iron alloys." *Earth & Planetary Science Letters* **373**: 169-178.
- Morbidelli, A. (2007). "Impacts in the primordial history of terrestrial planets." *C. R. Geosci.* **339**: 907-916.
- Morbidelli, A., J. Chambers, et al. (2000). "Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth." *Meteorit. Planet. Sci.* **35**: 1309-1320.
- Morbidelli, A., H. F. Levison, et al. (2005). "Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System." *Nature* **435**(7041): 462-465.
- Morbidelli, A., J. I. Lunine, et al. (2012). "Building terrestrial planets." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **40**: 251-275.
- Morgan, J. W. and E. Anders (1980). "Chemical composition of Earth, Venus, and Mercury." *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **77**(12): 6973-6977.
- Moynier, F., A. Agranier, et al. (2010). "Sr stable isotope composition of Earth, the Moon, Mars Vesta and meteorites." *Earth & Planetary Science Letters* **300**: 359-366.
- Murakami, M., K. Hirose, et al. (2005). "Post-perovskite phase transition and mineral chemistry in the pyrolitic lowermost mantle." *Geophysical Research Letters* **32**: L03304.
- Murakami, M., S. V. Sinogeikin, et al. (2007). "Sound velocity of MgSiO<sub>3</sub> perovskite to Mbar pressure." *Earth and Planetary Science Letters* **256**: 47-54.
- Murakami, M., Y. Ohishi, et al. (2012). "A perovskitic lower mantle inferred from high-pressure, high-temperature sound velocity data." *Nature* **485**: 90-94.
- Mysen, B. O. and P. Richet (2005). "Silicate glasses and melts, properties and structure." *Elsevier*.

---

## N

- Nagahara, H., N. T. Kita et al. (2008) "Condensation of major elements during chondrule formation and its implication to the origin of chondrules". *Geochimica Et Cosmochimica Acta* **72**: 1442-1465.
- Nagahara, H. & K. Ozawa. (2010) in *41st Lunar and Planetary Science Conference*, abstract 1748.
- Nakajima, Y., E. Takahashi, et al. (2009). "Carbon in the core" revisited." *Physics of The Earth and Planetary Interiors* **174**(1–4): 202-211.
- Nakajima, Y., D. J. Frost, et al. (2012). "Ferrous iron partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlase and the composition of perovskite in the Earth's lower mantle." *Journal of Geophysical Research* **117**: 1-12.
- Nakamura, T., T. Noguchi, et al. (2011). "Itokawa Dust Particles: A Direct Link Between S-Type Asteroids and Ordinary Chondrites." *Science* **333**(6046): 1113-1116.

- Navrotsky, A., M. Schoenitz, et al. (2003). "Aluminum in magnesium silicate perovskite: formation, structure, and energetics of magnesium-rich defect solid solutions." Journal of Geophysical Research **108**(B7): 2330.
- Nimmo, F. (2002). "Why does Venus lack a magnetic field?" Geology **30**(11): 987-990.
- Nittler, L. R., R. D. Starr, et al. (2011). "The Major-Element Composition of Mercury's Surface from MESSENGER X-ray Spectrometry." Science **333**(6051): 1847-1850.
- Nomura, R., H. Ozawa, et al. (2011). "Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle." Nature **473**(7346): 199-202.
- Nyquist, L. E., Y. Reese, et al. (2003). "Fossil  $^{26}\text{Al}$  and  $^{53}\text{Mn}$  in the Asuka 881394 eucrite: evidence of the earliest crust on asteroid 4 Vesta." Earth & Planetary Science Letters **214**: 11-25.

---

## O

---

- O'Brien, D. P., A. Morbidelli, et al. (2006). "Terrestrial planet formation with strong dynamical friction." Icarus **184**(1): 39-58.
- O'Keefe, J. A. (1969). "Origin of the Moon." JGR **74**(10): 2758-2767.
- O'Neill, H. S. C. and H. Palme (1998). Composition of the silicate Earth: implications for accretion and core formation.
- O'Neill, H. S. C. and J. A. Mavrogenes (2002). "The sulfide capacity and the sulfur content at sulfide saturation of silicate melts at 1400°C and 1 bar." Journal of petrology **43**: 1049-1087.
- O'Neill, H. S. C. and S. M. Eggins (2002). "The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in silicate melts." Chemical Geology **186**(1-2): 151-181.
- O'Neill, H. S. C., A. J. Berry, et al. (2006). "An experimental determination of the effect of pressure on the  $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$  ratio of an anhydrous silicate melt to 3.0 GPa." American Mineralogist **91**: 404-412.
- O'Neill, H. S. C. and H. Palme (2008). "Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets." Phil. Trans. R. Soc. A **366**: 4205-4238.
- Ohtani, E., H. Yurimoto, et al. (1997). "Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower-mantle minerals: implications for core formation of the Earth." Physics of the Earth and Planetary Interiors **100**: 97-114.
- Okada, A., K. Keil, et al. (1989). "Igneous history of the aubrite parent asteroid : Evidence from the Norton County enstatite achondrite." Meteoritics **23**(59-74).
- Otsuka, K., M. Longo, et al. (2013). "Ferric iron content of ferroprecipitate as a function of composition, oxygen fugacity, temperature and pressure: Implications for redox conditions during diamond formation in the lower mantle." Earth & Planetary Science Letters **365**: 7-16.

---

## P

---

- Pahlevan, K. and D. J. Stevenson (2007). "Equilibration in the aftermath of the lunar-forming giant impact." Earth and Planetary Science Letters **262**(3-4): 438-449.
- Palme, H., J. W. Larimer, et al. (1988). Moderately volatile elements. Meteorites and the early Solar System. J. F. Kerridge and M. S. Matthews. Tucson, University of Arizona: 436-460.
- Palme, H. and K. G. Nickel (1986). "Ca/Al ratio and composition of the Earth's primitive mantle." Geochimica et Cosmochimica Acta **49**: 2123-2132.

- Palme, H. and H. S. C. O'Neill (2003). "Cosmochemical estimates of mantle composition." Treatise Geochemistry **2**: 1-38.
- Pearson, D. G., F. E. Brenker et al. (2014). "Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond." Nature **507**(7491): 221-224.
- Peplowski, P. N., L. G. Evans, et al. (2014). "Enhanced sodium abundance in Mercury's north polar region revealed by the MESSENGER Gamma-Ray Spectrometer." Icarus **228**(0): 86-95.
- Peplowski, P. N., D. J. Lawrence, et al. (2012). "Variations in the abundances of potassium and thorium on the surface of Mercury: Results from the MESSENGER Gamma-Ray Spectrometer." Journal of Geophysical Research: Planets **117**(E12): E00L04.
- Poirier, J. P. (1994). "Light elements in the Earth's outer core: A critical review." Physics of the Earth and Planetary Interiors **85**: 319-337.
- Pownceby, M. I. and H. S. C. O'Neill (1994). "Thermodynamic data from redox reactions of high temperatures: IV, calibration of the Re-ReO<sub>2</sub> oxygen buffer from EMF and niO+Ni-Pd redox sensor measurements." Contrib. Mineral. Petrol. **118**: 130-136.
- Prantzos, N. (2005). Nucléosynthèse stellaire. Bordeaux, Presses Universitaires de Bordeaux.

---

## R

---

- Ravel, B. and M. Newville (2005). "ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT." J.Synchrotron Rad. **12**(4): 537-541.
- Regelous, M., T. Elliott, et al. (2008). "Nickel isotope heterogeneity in the early solar system." Earth & Planetary Science Letters **272**: 330-338.
- Richmond, J. C. and J. P. Brodholt (1998). "Calculated of aluminum in incorporation of ferric iron into magnesium silicate perovskite." American Mineralogist **83**: 947-951.
- Ricolleau, A., Y. Fei, et al. (2011). "Oxygen and silicon contents of Earth's core from high pressure metal-silicate partitioning experiments." Earth & Planetary Science Letters **310**: 409-421.
- Righter, K. (2011). "Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth." Earth and Planetary Science Letters **304**(1-2): 158-167.
- Righter, K. and M. J. Drake (1997). "A magma ocean on Vesta: Core formation and petrogenesis of eucrites and diogenites." Meteoritics & Planetary Science **32**: 929-944.
- Righter, K., M. J. Drake, et al. (1997). "Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800°C : the effects of pressure, temperature, oxygen fugacity and silicate and metallic melt compositions." Physics of the Earth and Planetary Interiors **100**: 115-134.
- Righter, K., M. J. Drake, et al. (2006). "Compositional relationships between meteorites and terrestrial planets." Meteorites and the early solar system II **943**: 803-828.
- Righter, K. and K. E. Neff (2007). "Temperature and oxygen fugacity constraints on CK and R chondrites and implications for water and oxidation in the early solar system." Polar Science **1**: 25-44.
- Righter, K. (2011). "Prediction of metal-silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of PT conditions for metal-silicate equilibrium during accretion of the Earth." Earth and Planetary Science Letters **304**(1-2): 158-167.
- Righter, K. and N. L. Chabot (2011). "Moderately and slightly siderophile element constraints on the depth and extent of melting in early Mars." Meteoritics & Planetary Science **46**: 157-176.
- Righter, K. and D. P. O'Brien (2011). "Terrestrial planet formation." Proc. Natl. Acad. Sci. USA: 1-6.
- Righter, K. and M. S. Ghiorso (2012). "Redox systematics of a magma ocean with variable pressure-temperature gradients and composition." Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**(41): 11955-11960.

- Ringwood, A. E. (1970). "Origin of the Moon: The precipitation hypothesis." Earth & Planetary Science Letters **8**(2): 131-140.
- Ringwood, A. E. (1979). Origin of the Earth and Moon. New York, Springer.
- Rizo, H., M. Boyet, et al. (2012). "The elusive Hadean enriched reservoir revealed by <sup>142</sup>Nd deficits in Isua Archean rocks." Nature **491**: 96-100.
- Rose-Weston, L., J. M. Brenan, et al. (2009). "Effect of pressure, temperature, and oxygen fugacity on the metal-silicate partitioning of Te, Se, and S: Implications for earth differentiation." Geochimica et Cosmochimica Acta **73**(15): 4598-4615.
- Rubie, D. C., C. K. Gessmann, et al. (2004). "Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars." Nature **429**: 58-62.
- Rubie, D. C., H. J. Melosh, et al. (2003). "Mechanism of metal-silicate equilibration in the terrestrial magma ocean." Earth and Planetary Science Letters **205**: 239-255.
- Rubie, D. C., D. J. Frost, et al. (2011). "Heterogeneous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth." Earth & Planetary Science Letters **301**: 31-42.
- Rumble III, D., Y. E. D., et al. (2011). "Stable isotope cosmochemistry and the evolution of planetary systems." Elements **7**: 23-28.

## S

---

- Saal, A. E., E. H. Hauri, et al. (2013). "Hydrogen Isotopes in Lunar Volcanic Glasses and Melt Inclusions Reveal a Carbonaceous Chondrite Heritage." Science **340**(6138): 1317-1320.
- Saikia, A., T. Boffa Ballaran, et al. (2009). "The effect of Fe and Al substitution on the compressibility of MgSiO<sub>3</sub>-perovskite determined through single-crystal X-ray diffraction." Physics of the Earth and Planetary Interiors **173**: 153-161.
- Sakai, N., T. Sakai, et al. (2014). "Change in the chemical composition of infalling gas forming a disk around a protostar." Nature.
- H. Samuel, (2012). "A re-evaluation of metal diapir breakup and equilibration in terrestrial magma oceans." Earth and Planetary Science Letters **313-314**: 105-114.
- Samuel, H., C. G. Farnetani, et al. (2006). Chemically denser material in the lowermost mantle: origin and induced seismic velocity anomalies. Structure, Evolution and Composition of the Earth's Mantle. J. D. Bass, R. D. van der Hilst and J. Trampert. Washington DC, AGU. **160**: 101-116.
- Sanloup, C., A. Jambon, et al. (1999). "Simple chondritic model of Mars." Physics of the Earth and Planetary Interiors **112**: 43-54.
- Savage, P. S. and F. Moynier (2013). "Silicon isotopic variation in enstatite meteorites: Clues to their origin and Earth-forming material." Earth and Planetary Science Letters **361**(0): 487-496.
- Saxena, S. K. and R. Hrubciak (2014). "Mapping the nebular condensates and the chemical composition of the terrestrial planets." Earth and Planetary Science Letters **393**(0): 113-119.
- Scott, E. R. D. and A. N. Krot (2003). Chondrites and their components.
- Schönbächler, M., R. W. Carlson, et al. (2010). "Heterogeneous accretion and the moderately volatile element budget of Earth." Science **328**: 884-887.
- Sears, D. W. G. and R. T. Dodd (1988). Overview and classification of meteorites. Meteorites and the Early Solar System. J. F. Kerridge and M. S. Matthews. Tucson, University of Arizona: 3-31.
- Sedaghatpour, F., F.-Z. Teng, et al. (2013). "Magnesium isotopic composition of the Moon." Geochimica et Cosmochimica Acta **120**(0): 1-16.
- Shahar, A., Y. Fei, et al. (2009). "Sulfur isotopic fractionation during the differentiation of Mars." Geochimica et Cosmochimica Acta **73 (Suppl.)**: A1201.
- Shahar, A., K. Ziegler, et al. (2009). "Experimentally determined Si isotope fractionation between silicate and Fe metal and implications for Earth's core formation." Earth & Planetary Science Letters **288**: 228-234.



- Shahar, A., V. J. Hillgren, et al. (2011). "High-temperature Si isotope fractionation between iron metal and silicate." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(23): 7688-7697.
- Shimojuku, A., T. Kubo, et al. (2009). "Si and O diffusion in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> wadsleyite and ringwoodite and its implications for the rheology of the mantle transition zone." *Earth & Planetary Science Letters* **284**: 103-112.
- Shu, F. H., H. Shang, et al. (2001). "The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites." *The Astrophysical Journal* **548**: 1029-1050.
- Shu, F. H., H. Shang, et al. (1996). "Toward an astrophysical theory of chondrites." *Science* **271**: 1545-1552.
- Siebert, J., J. Badro, et al. (2012). "Metal-silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean." *Earth & Planetary Science Letters* **321-322**: 189-197.
- Siebert, J., J. Badro, et al. (2013). "Terrestrial accretion under oxidizing conditions." *Science* **339**: 1194-1197.
- Siebert, J., A. Corgne, et al. (2011). "Systematics of metal-silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**(6): 1451-1489.
- Sipr, O., A. Simunek, et al. (2001). "Polarized Cu K edge XANES spectra of CuO - theory and experiment." *Journal of Synchrotron Radiation* **8**: 235-237.
- Solomatov, V. S. and D. J. Stevenson (1993). "Nonfractional crystallization of a terrestrial magma ocean." *Journal of Geophysical Research* **98**(E3): 5391-5406.
- Solomatov, V. S. (2000) *in Origin of the Earth and Moon* (eds R. M. Canup & K. Righter) 323-338 (The University of Arizona Press)
- Starr, R. D., D. Schriver, et al. (2012). "MESSENGER detection of electron-induced X-ray fluorescence from Mercury's surface." *Journal of Geophysical Research: Planets* **117**(E12): E00L02.
- Stevenson, D. J., T. Spohn, et al. (1983). "Magnetism and thermal evolution of the terrestrial planets." *Icarus* **54**: 466-489.
- Surkov, Y. A., L. P. Moskalyova, et al. (1986). "Venus rock composition at the Vega 2 landing site." *Proc. Lunar Planet. Sci. Conf. 9th* **91**: E215-E218.

## T

---

- Tackley, P. J. (2007). *Mantle geochemical geodynamics*.
- Takafuji, N., K. Hirose, et al. (2004). "Segregation of core melts by permeable flow in the lower mantle." *Earth and Planetary Science Letters* **224**: 249-257.
- Takafuji, N., K. Hirose, et al. (2005). "Solubilities of O and Si in liquid iron in equilibrium with (Mg, Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and the light elements in the core." *Geophysical Research Letters* **32**.
- Taylor, F. W. (2011). "Comparative planetology, climatology and biology of Venus, Earth and Mars." *Planetary and Space Science* **59**(10): 889-899.
- Terasaki, H., D. J. Frost, et al. (2007). "Interconnectivity of Fe–O–S liquid in polycrystalline silicate perovskite at lower mantle conditions." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **161**: 170-176.
- Tonks, W. B. and H. J. Melosh (1990). The physics of crystal settling and suspension in a turbulent magma ocean. *Origin of the Earth*. N. Newson and J. Jones, Oxford University Press: 151-174.
- Touboul, M., T. Kleine, et al. (2007). "Late formation and prolonged differentiation of the Moon inferred from W isotopes in lunar metals." *Nature* **450**(7173): 1206-1209.
- Trinquier, A., J. L. Birck, et al. (2007). "Widespread <sup>54</sup>Cr heterogeneities in the inner solar system." *Astrophysical Journal* **656**: xxx.
- Trinquier, A., T. Elliott, et al. (2009). "Origin of Nucleosynthetic Isotope Heterogeneity in the Solar Protoplanetary Disk." *Science* **324**(5925): 374-376.

- Tsiganis, K., R. Gomes, et al. (2005). "Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System." *Nature* **435**: 459-461.
- Tsuno, K., D. J. Frost, et al. (2013). "Simultaneous partitioning of silicon and oxygen into the Earth's core during early Earth differentiation." *Geophysical Research Letters* **40**: 66-71.
- Tsuruta, K. and E. Takahashi (1998). "Melting study of an alkali basalt JB-1 up to 12.5 GPa: behavior of potassium in the deep mantle." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **107**: 119-130.
- Tsuzuki, A., S. Sago, et al. (1984). "High temperature and pressure preparation and properties of iron carbides Fe<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>C." *Journal of materials science* **19**: 2513-2518.
- Tuff, J., B. J. Wood, et al. (2011). "The effect of Si on metal-silicate partitioning of siderophile elements and implications for the conditions of core formation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**: 673-690.
- Turcotte, D. L., D. Paul, et al. (2001). "Thorium-uranium systematics require layered mantle convection." *JGR* **106**: 4265-4276.

## U

---

- Uchida, T., Y. Wang, et al. (2001). "Stability field and thermal equation of state of iron determined by synchrotron X-ray diffraction in a multianvil apparatus." *Journal of Geophysical Research* **106**: 799.
- Urey, H. C. and H. Craig (1953). "The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **4**: 36-82.

## V

---

- van Schmus, W. R. and J. A. Wood (1967). "A chemical -petrologic classification for the chondritic meteorites." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **31**: 747-754.

## W

---

- Wade, J. and B. J. Wood (2005). "Core formation and the oxidation state of the Earth." *Earth and Planetary Science Letters* **236**: 78-95.
- Wade, J., B. J. Wood, et al. (2012). "Metal-silicate partitioning of Mo and W at high pressures and temperatures: Evidence for late accretion of sulphur to the Earth." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **85**: 58-74.
- Walker, D., M. A. Carpenter, et al. (1990). "Some simplifications to multianvil devices for high pressure experiments." *American Mineralogist* **75**: 1020-1028.
- Walsh, K. J., A. Morbidelli, et al. (2011). "A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration." *Nature* **206**: 206-209.
- Wang, Y., D. J. Weidner, et al. (1994). "P-V-T equation of state of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite: constraints on composition of the lower mantle." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **83**: 13-40.
- Wang, Z. and H. Becker (2013). "Ratios of S, Se and Te in the silicate Earth require volatile-rich late veneer." *Nature* **499**: 328-331.
- Wänke, H. (1981). "Constitution of terrestrial planets." *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* **303**: 287-302.
- Wänke, H. and G. Dreibus (1988). "Chemical accretion of terrestrial planets." *Philosophical Transaction of the Royal Society of London* **A325**: 545-557.

- Warren, P. H. (2008). "A depleted, not ideally chondritic bulk Earth: The explosive-volcanic basalt loss hypothesis." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**: 2217-2235.
- Warren, P. H. (2011). "Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites." *Earth & Planetary Science Letters* **311**: 93-100.
- Wasson, J. T. and C. Chou (1974). "Fractionation of moderately volatile elements in ordinary chondrites." *Meteoritics* **9**: 69-84.
- Wasson, J. T. and G. W. Kallemeyn (1988). "Composition of chondrites." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* **A325**: 535-544.
- Watters, T. R. and M. Prinz (1979). "Aubrites: their origin and relationship to enstatite chondrites." *Proc. Lunar Planet Sci. Conf.* **10**: 1073-1226.
- Watters, T. R. and M. Prinz (1980). "Mt. Egerton and the aubrite parent body (abstract)." *Lunar Planet. Sci.* **11**: 1225-1226.
- Weidenschilling, S. J. (2000). "Formation of planetesimals and accretion of the terrestrial planets." *Space Sci. Rev.* **192**: 295-310.
- Weisberg, M. K., T. McCoy, et al. (2006). Systematics and evaluation of meteorite classification. *Meteorites and the Early Solar System II*. D. S. Lauretta and H. Y. J. McSween Tucson, Univ. Arizona Press: 19-52.
- Welsch, B., F. Faure, et al. (2012). "Dendritic crystallization: a single process for all the textures of olivine in basalts?" *Journal of Petrology* **0**: 1-36.
- Wetherill, G. W. and L. P. Cox (1985). "The range of validity of the two-body approximation in models of terrestrial planet accumulation: II. Gravitational cross sections and runaway accretion." *Icarus* **63**(2): 290-303.
- Wetherill, G. W. (1994). "Provenance of the terrestrial planets." *Geochimica Cosmochimica Acta* **58**: 4513-4520.
- Weyer, S., A. D. Anbar, et al. (2005). "Iron isotope fractionation during planetary differentiation." *Earth and Planetary Science Letters* **240**(2): 251-264.
- Wilke, M., F. Farges, et al. (2001). "Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study." *American Mineralogist* **86**: 714-730.
- Wilson, L., C. A. Goodrich, et al. (2008). "Thermal evolution and physics of melt extraction on the ureilite parent body." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **72**: 6154-6176.
- Wilson, L. and K. Keil (1991). "Consequences of explosive eruptions on small Solar System bodies: the case of the missing basalts on the aubrite parent body." *Earth and Planetary Science Letters* **104**(2-4): 505-512.
- Wilson, L. and K. Keil (2012). "Volcanic activity on differentiated asteroids: A review and analysis." *Chemie der Erde - Geochemistry* **72**(4): 289-321.
- Wise, D. U. (1969). "Origin of the Moon from the Earth: Some new mechanisms and comparisons." *JGR* **74**(25): 6034-6045.
- Wolf, R., E. Ebihara, et al. (1983). "Aubrites and diogenites: trace element clues to their origin." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **47**: 2257-2270.
- Womes, M., R. C. Karnatak, et al. (1997). "Electronic structures of FeS and FeS<sub>2</sub> : X-Ray absorption spectroscopy and band structure calculations." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **58**(2): 345-352.
- Wood, B. J. (1993). "Carbon in the core." *Earth and Planetary Science Letters* **117**: 593-607.
- Wood, B. J. and D. C. Rubie. (1996) "The effect of alumina on phase transformations at the 660-kilometer discontinuity from Fe-Mg partitioning experiments." *Science* **273**: 1522-1524.
- Wood, B. J., M. J. Walter, et al. (2006). "Accretion of the Earth and segregation of its core." *Nature* **441**: 825-832.
- Wood, B. J., J. Li, et al. (2013). "Carbon in the Core: Its Influence on the Properties of Core and Mantle." *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* **75**: 231-250.
- Wurm, G., M. Tieloff, et al. (2013). "Photopheric separation of metals and silicates: the formation of Mercury-like planets and metal depletion in chondrites." *Astrophysical Journal* **769**(1).

## X

---

Xu, Y., C. A. McCammon, et al. (1998). "The effect of alumina on the electrical conductivity of silicate perovskite." Science **282**: 922-924.

## Y

---

Yamamoto, T., D. A. Yuen, et al. (2003). "Substitution mechanism of Al ions in MgSiO<sub>3</sub> perovskite under high pressure conditions from first-principles calculations." Earth and Planetary Science Letters **206**: 617-625.

Yamamoto, T. (2008). "Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds elastic dipole or quadrupole?" X-ray Spectrometry **37**: 572-584.

Yamazaki, D., E. Ito, et al. (in press). "Over 1 Mbar generation in the Kawai-type multianvil apparatus and its application to compression of Mg<sub>0.92</sub>Fe<sub>0.08</sub>SiO<sub>3</sub> perovskite and stishovite." Physics of the Earth and Planetary Interiors.

Yanai, K. (1992). "Yamato-793592: the first enstatite achondrite (aubrite) in the Yamato meteorite collections." Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites **5**: 235-241.

Yin, Q. (2005). "From dust to planets: the tale told by moderately volatile elements." Chondrites and the protoplanetary disk, ASP Conference Series **341**: 632-644.

Yoshino, T., M. J. Walter, et al. (2004). "Connectivity of molten Fe alloy in peridotite based on in situ electrical conductivity measurements: implications for core formation in terrestrial planets." Earth and Planetary Science Letters **222**(2): 625-643.

## Z

---

Zahnle, K. J., J. F. Kastings, et al. (1988). "Evolution of a Steam Atmosphere during Earth's Accretion." Icarus **74**: 62-97.

Zambardi, T., F. Poitrasson, et al. (2013). "Silicon isotope variations in the inner solar system: Implications for planetary formation, differentiation and composition." Geochimica et Cosmochimica Acta **121**: 67-83.

Zanda, B., M. Bourot-Denise, et al. (1994). "Origin and metamorphic redistribution of silicon, chromium and phosphorous in the metal of chondrites." Science **265**: 1846-1849.

Zanda, B., C. Le Guillou, et al. (2009). "The relationship between chondrules and matrix in chondrites." Meteoritics and Planetary Science supplement **72**: 5280.

Zerr, A., A. Diegeler, et al. (1998). "Solidus of earth's mantle." Science **281**: 243-246.

Zhao, D. (2001). "Seismic structure and origin of hotspots and mantle plumes." Earth & Planetary Science Letters **192**: 251-265.

Zhang, Y. and G. Guo (2009). "Partitioning of Si and O between liquid iron and silicate melt: a two-phase ab-initio molecular dynamics study." Geophysical Research Letters **36**.

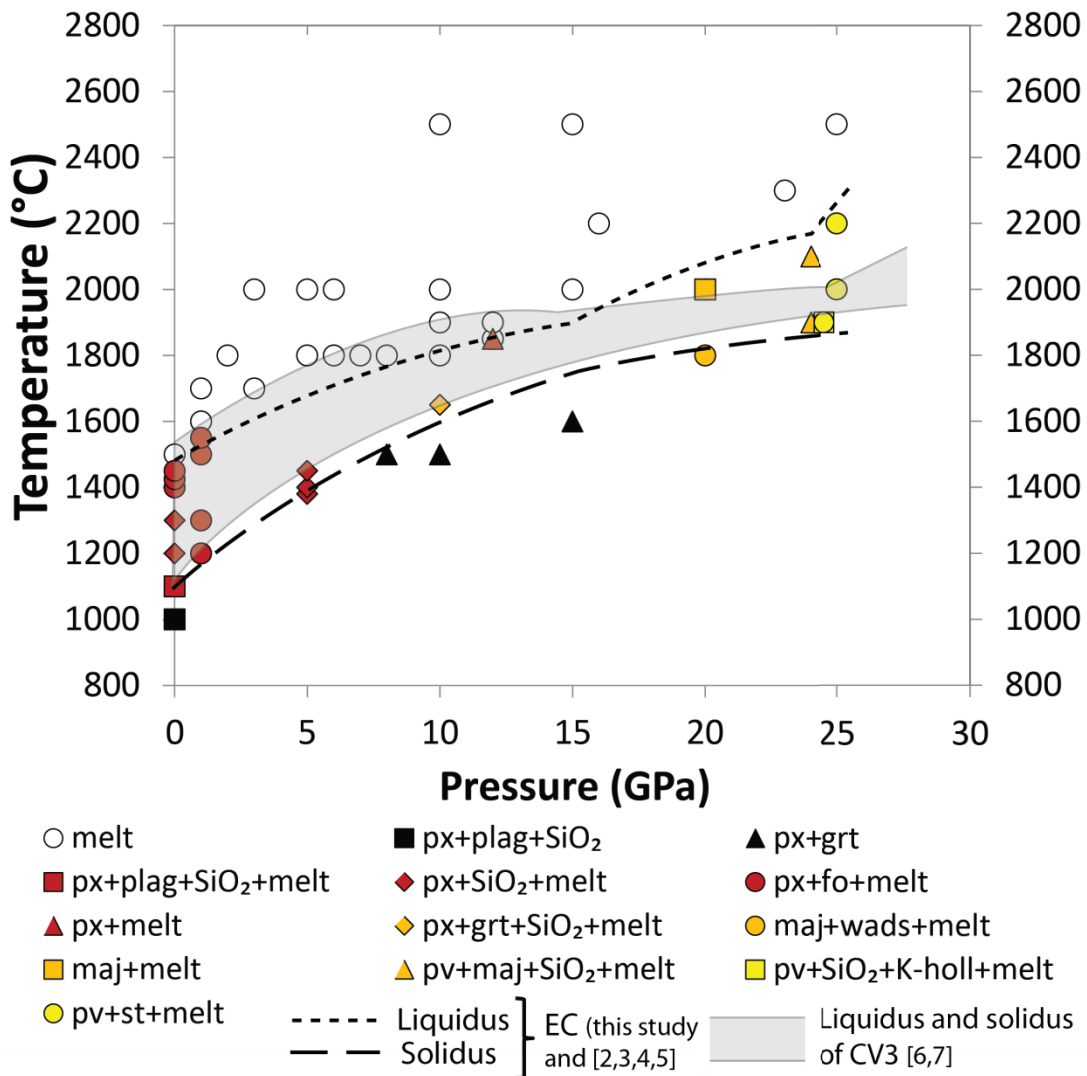
Zhang, J., N. Dauphas, et al. (2012). "The proto-Earth as a significant source of lunar material." Nature Geosci **5**(4): 251-255.

Zhang, Y. and Q.-Z. Yin (2012). "Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics." Proc. Natl. Acad. Sci. USA **109**: 16579-16583.

- Zinner, E. (2007). 1.02 - Presolar Grains. Treatise on Geochemistry. H. D. Holland and K. K. Turekian. Oxford, Pergamon: 1-33.
- Zolotov, M. Y., A. L. Sprague, et al. (2013). "The redox state, FeO content, and origin of sulfur-rich magmas on Mercury." JGR : Planets **118**: 138-146.

# Annexes

## Annexe 1 : Diagramme de phases des chondrites à enstatite



**Figure A 1** Diagramme de phase des chondrites à enstatite (symboles et lignes en pointillés) déterminé à l'aide des résultats expérimentaux de la présente étude et des études précédentes (McCoy et al. 1999; Berthet 2009; Berthet et al. 2009; Boujibar et al. 2014; Boujibar et al. in prep; Boujibar et al. in prep.). Les courbes de fusion des chondrites carbonées Allende (CV3), déterminées expérimentalement par (Agee

1993; Asahara et al. 2004) sont montrées pour comparaison à travers le champ grisé. Melt : silicate liquide, px : pyroxène, plag : plagioclase, grt : grenat, maj : majorite, pv : perovskite, fo : forstérite, wads : wadsleyite, K-holl : K-hollandite.

## Annexe 2 : Méthode de polissage des échantillons avec capsules de diamant

Tapis	Solution	Type de manœuvre	Fonction	Procédure
Diamond Pad 250 (Strues)	Eau/ethanol	Prépolissage manuel	Abrase la capsule en diamant	Polir vigoureusement et vérifier toutes les 30 s l'échantillon. S'arrêter dès que l'échantillon commence à affleurer.
Diamond Pad 125 (Strues)	Eau/ethanol	Prépolissage manuel	Abrase la capsule en diamant et l'échantillon	Polir moins vigoureusement et vérifier toutes les 2 min l'échantillon. S'arrêter dès que la zone d'intérêt affleure.
Diamond Pad 40 (Strues)	Eau/ethanol	Prépolissage-polissage manuel	Remet à niveau tout l'échantillon	Polir beaucoup moins vigoureusement et vérifier toutes les 2 min l'échantillon. S'arrêter quand on a assez minimisé l'écart de relief entre les différentes phases.
MD Mol (Strues)	Allegro Largo 9 (Strues)	Polissage manuel ou automatique	Polit à 9 µm	Polir pendant 10 min. Pour le polissage automatique: 15 psi, 100 tours/min
MD Mol (Strues)	Diapro Dur 3 (Strues)	Polissage manuel ou automatique	Polit à 3 µm	Polir pendant 10 min. Pour le polissage automatique: 15 psi, 100 tours/min
MD Nap (Struers)	Suspension diamantée 1/4 µm + mecaprex (Struers)	Polissage manuel ou automatique	Polit au 1/4 µm	Polir pendant 15 min. Pour le polissage automatique: 15 psi, 100 tours/min



## Annexe 3 : Calcul des propagations d'incertitudes

Pour calculer l'incertitude  $\sigma_Y$  sur une variable  $Y$  fonction de plusieurs variables indépendantes (par exemple des mesures physiques) ( $X_i$ ) dont on connaît les incertitudes  $\sigma_{X_i}$ , il est nécessaire de propager ces incertitudes. Cette propagation d'erreurs s'effectue en général avec un développement limité. En effet, en cherchant l'erreur sur la fonction  $Y(X_i)$ , mathématiquement, cela correspondrait à une approximation de la fonction  $Y$  en  $X_i \pm \sigma_{X_i}$ . Avec un développement limité, on peut approximer une fonction  $f(x)$  grâce à sa tangente locale :

$$f(x) = f(a) + f'(a)(x - a) + o(x) \quad (1)$$

avec  $o(x)$  qui tend vers 0 quand  $x$  tend vers  $a$ . En  $x = a + \Delta a$ , cette expression devient :

$$f(a + \Delta a) = f(a) + f'(a)\Delta a + o(a + \Delta a) \quad (2)$$

Pour un faible  $\Delta a$ ,  $o(a + \Delta a)$  tend vers 0, donc

$$f(a + \Delta a) - f(a) \approx f'(a)\Delta a \quad (3)$$

Dans le cas de notre fonction  $Y(X_i)$ , son erreur  $\sigma_Y$  peut alors être calculée en fonction des erreurs sur les autres variables  $\sigma_{X_i}$ :

$$\sigma_Y^2 = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\delta Y}{\delta X_i} \right)^2 * \sigma_{X_i}^2 \quad (4)$$

Ainsi, par exemple, pour un coefficient de partage  $D = X_1/X_2$  où  $X_1$  et  $X_2$  sont les concentrations de deux éléments, il est nécessaire de calculer les dérivés de  $D$  par rapport à  $X_1$  et  $X_2$  :

$$\sigma_D = \sqrt{\left( \frac{\delta D}{\delta X_1} * \sigma_{X_1} \right)^2 + \left( \frac{\delta D}{\delta X_2} * \sigma_{X_2} \right)^2} \quad (5)$$

avec

$$\frac{\delta D}{\delta X_1} = \frac{1}{X_2} = \frac{D}{X_1} \quad \text{et} \quad \frac{\delta D}{\delta X_2} = -\frac{X_1}{X_2^2} = -\frac{D}{X_2}$$

On obtient alors :

$$\boxed{\sigma_D = \sqrt{\left( \frac{D}{X_1} * \sigma_{X_1} \right)^2 + \left( \frac{D}{X_2} * \sigma_{X_2} \right)^2}} \quad (6)$$

## Annexe 4 : Calcul des proportions de phases

Les proportions de phase de nos échantillons ont été calculées par bilan de masse. Les compositions totales des échantillons sont connues et correspondent aux compositions chimiques des matériaux de départ. La concentration de chaque élément dans la charge totale  $Y_{bulk}^{elt i}$  peut être exprimée par :

$$Y_{bulk}^{elt i} = X_{phase 1}^{elt i} * \phi_1 + X_{phase 2}^{elt i} * \phi_2 + \dots + X_{phase j}^{elt i} * \phi_j + \dots + X_{phase m}^{elt i} * \phi_m \quad (7)$$

Où  $X_{phase j}^{elt i}$  sont les concentrations de chaque élément  $i$  dans chaque phase  $j$  et  $\phi_j$  sont les fractions massiques de chaque phase  $j$ . La détermination des fractions massiques de chaque phase s'effectue en minimisant le résidu :

$$Residu = \sum_{i=1,n} \left( \left( \sum_{j=1,m} X_{phase j}^i * \phi_j \right) - Y_i \right)^2 \quad (8)$$

Lorsque le calcul des fractions de phases est effectué aussi avec des éléments mineurs, il est nécessaire de prendre en compte les incertitudes sur leurs concentrations dans chaque phase  $\sigma_{ij}$ . Le résidu est calculé en le pondérant de l'inverse des incertitudes relatives aux concentrations multipliées par les fractions de phase :

$$Residu = \sum_{i=1,n} \frac{\left( \left( \sum_{j=1,m} X_{phase j}^i * \phi_j \right) - Y_i \right)^2}{\sum_{j=1,m} \left( 100 * \frac{\sigma_{ij}}{X_{ij}} * \phi_j \right)^2} \quad (9)$$

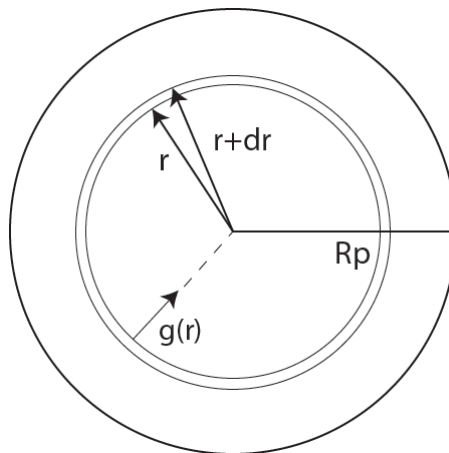
Le calcul de ce résidu se fait de manière itérative. Les fractions de chaque phase sont d'abord calculées avec l'expression (8) puis injectées dans (9) et ainsi de suite jusqu'à minimisation du résidu.

## Annexe 5 : Calcul de la pression à l'intérieur d'une planète

La pression  $P$  correspond à une force par unité de surface :

$$P = \frac{F}{S} = \frac{mg}{S} \quad (10)$$

Pour une planète de rayon  $R_p$ , à une distance  $r$  du centre de la planète, la pression résulte du poids des roches qui se trouvent entre la surface et la profondeur  $R_p - r$ .



Toute coque sphérique de masse  $dm$ , d'épaisseur infinitésimale  $dr$ , à une distance  $r$  du centre de la planète et donc de volume  $4\pi r^2 dr$ , va contribuer à la pression. Avec :

$$dP = \frac{g dm}{S} = \frac{\rho 4\pi r^2 dr g}{4\pi r^2} = \rho g dr \quad (11)$$

on obtient à une profondeur  $R$ :

$$P(R) = \int_{surface=R_p}^{profondeur R} \rho(r) g(r) dr \quad (12)$$

avec  $g(r)$  la gravité en  $r$ , qui correspond à la force gravitationnelle de la masse  $M(r)$  se trouvant à l'intérieur de la sphère de rayon  $r$  :

$$g(r) = \frac{GM(r)}{r^2} \quad (13)$$

où  $G$  est la constante gravitationnelle.

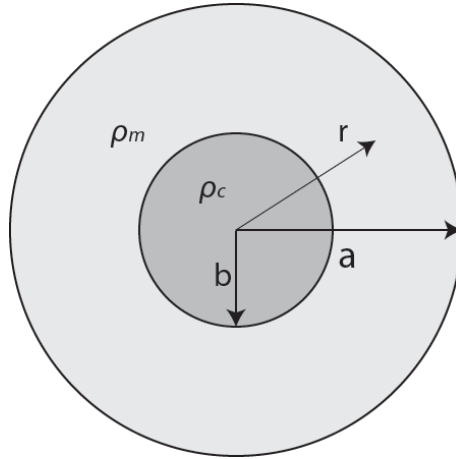
Pour une planète de densité constante  $\rho(r) = \rho$ , on obtient :

$$P(R) = \int_{Rp}^R \rho \left( \frac{G4\pi r^3 \rho}{3r^2} \right) dr \quad (14)$$

$$P(R) = \int_{Rp}^R \frac{\rho^2 G4\pi r}{3} dr \quad (15)$$

$$P(R) = \frac{2}{3} G\pi\rho^2 (Rp^2 - R^2) \quad (16)$$

Avec une planète formée de plusieurs couches de densités différentes, le calcul de la pression se complexifie. Considérons le cas d'une planète de rayon a, avec un noyau de densité  $\rho_c$  et de rayon b, et un manteau de densité  $\rho_m$  et de rayon (a-b).



Si l'on se trouve **dans le manteau**, à une distance r du centre de la planète,  $b \leq r \leq a$  on a :

$$g(r) = \frac{GM(r)}{r^2} \quad (17)$$

$$g(r) = \frac{G}{r^2} * \left( \frac{4}{3}\pi(r^3 - b^3)\rho_m + \frac{4}{3}\pi b^3 \rho_c \right) \quad (18)$$

$$g(r) = \frac{4}{3}\pi G \left( r\rho_m - \frac{b^3}{r^2}\rho_m + \frac{b^3}{r^2}\rho_c \right) \quad (19)$$

$$g(r) = \frac{4}{3}\pi G \left( r\rho_m + \frac{b^3}{r^2}(\rho_c - \rho_m) \right) \quad (20)$$

Et 
$$P(r) = \int_r^a dP = \int_r^a \rho(R)g(R)dR \quad (21)$$

$$P(r) = \int_r^a \rho_m \frac{4}{3}\pi G \left( R\rho_m + \frac{b^3}{R^2}(\rho_c - \rho_m) \right) dR \quad (22)$$

$$P(r) = \left[ \rho_m \frac{4}{3} \pi G \left( \rho_m \frac{R^2}{2} - \frac{b^3}{R} (\rho_c - \rho_m) \right) \right]_r^a \quad (23)$$

$$P(r) = \rho_m^2 \frac{2}{3} \pi (a^2 - r^2) + \rho_m \frac{4}{3} \pi G b^3 (\rho_c - \rho_m) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right) \quad (24)$$

$$P(r) = \frac{2}{3} \rho_m G \pi \left( \rho_m (a^2 - r^2) + 2b^3 (\rho_c - \rho_m) \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{a} \right) \right) \quad (25)$$

Si l'on se trouve **dans le noyau**,  $0 \leq r \leq b$ ,

$$g(r) = \frac{G}{r^2} * \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_c \quad (26)$$

$$g(r) = \frac{4}{3} \pi r G \rho_c \quad (27)$$

Et 
$$P(r) = \int_r^a \rho(R) g(R) dR \quad (28)$$

$$P(r) = \int_b^a \rho(R) g(R) dR + \int_r^b \rho(R) g(R) dR \quad (29)$$

$$P(r) = \int_b^a \rho_m \frac{G}{R^2} \left( \rho_m \frac{4}{3} \pi (R^3 - b^3) + \rho_c \frac{4}{3} \pi b^3 \right) dR + \int_r^b \rho_c \frac{G}{R^2} \rho_c \frac{4}{3} \pi R^3 dR \quad (30)$$

$$P(r) = \int_b^a \rho_m \frac{4}{3} \pi G \left( R \rho_m + \frac{b^3}{R^2} (\rho_c - \rho_m) \right) dR + \int_r^b \rho_c^2 \frac{4}{3} \pi G R dR \quad (31)$$

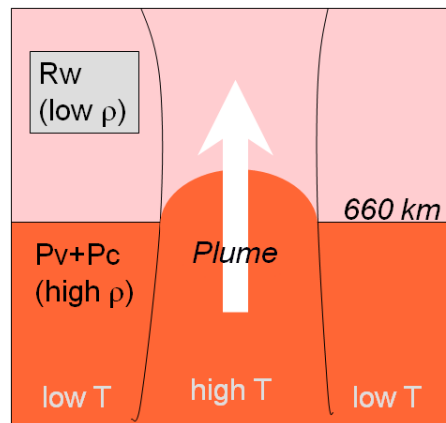
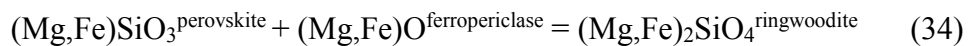
$$P(r) = \left[ \rho_m \frac{4}{3} \pi G \left( \rho_m \frac{R^2}{2} - \frac{b^3}{R} (\rho_c - \rho_m) \right) \right]_b^a + \left[ \rho_c^2 \frac{2}{3} \pi G R \right]_r^b \quad (32)$$

$$P(r) = \rho_m^2 \frac{2}{3} \pi G (a^2 - b^2) + \rho_m \frac{4}{3} \pi G b^3 (\rho_c - \rho_m) \left( \frac{1}{b} - \frac{1}{a} \right) + \rho_c^2 \frac{2}{3} \pi G (b^2 - r^2) \quad (33)$$

## Annexe 6 : Etude des cinétiques de croissance de la ringwoodite à partir de la perovskite et du périclase

### Présentation de l'étude :

La sismologie met en évidence l'existence de panaches mantelliques ascendants, dans le manteau inférieur (Zhao 2001). La limite entre manteaux inférieur et supérieur, située à 660 km de profondeur, est caractérisée par la transformation de phase de ringwoodite  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  dans le manteau supérieur, à pérovskite  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  et ferropériclase  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$  (Ito and Takahashi 1989). Quand un panache mantellique issu du manteau inférieur (et donc constitué de pérovskite et ferropériclase) va traverser cette discontinuité sismique, de la ringwoodite va se former à travers la réaction :



La croissance de la ringwoodite à partir de la perovskite et du ferropériclase peut avoir un effet sur la dynamique des panaches mantelliques. Par exemple, si sa vitesse de croissance est lente, la pérovskite et le périclase ascendant dans le panache, peuvent survivre en tant que phases métastables au dessus de la profondeur de transition. Ainsi, malgré les hautes températures, la flottabilité du panache peut diminuer en raison de la densité plus élevée de l'assemblage pérovskite + ferropériclase par rapport à la ringwoodite (Matsui 2001). Ce processus pourrait donc avoir pour effet d'inhiber l'ascension d'un panache et la convection mantellique. Il est donc important de bien contraindre la cinétique de croissance de la ringwoodite à partir de la pérovskite et du ferropériclase.

Dans le cadre de cette étude, des expériences ont été réalisées à la presse multi-enclumes (à l'Institute for Study of the Earth's Interior (ISEI), Misasa, Japon), pour étudier la cinétique de croissance de la ringwoodite à 22.5 GPa et 1800 °C. J'ai pu contribuer à cette étude lors d'un stage à Misasa, dirigé par Daisuke Yamazaki, Takashi Yoshino et Akira Shimojuku, avant le début de ma thèse (juillet et août 2010), financé par le programme MISIP (Misasa International Student Intern Program 2010). Ma participation à cette étude fut à travers le développement du protocole expérimental, le traitement et la discussion des résultats préliminaires.

Les expériences ont été réalisées en plaçant un cristal de pérovskite sur un cristal de périclase et en mesurant l'épaisseur de la couche de ringwoodite cristallisée à partir de ces deux phases, pour des temps de chauffage compris entre 1h et 24h. Cette étude montre que la réaction de formation de la ringwoodite est contrôlée par des mécanismes de diffusion et en particulier par la diffusion aux joints de grain. Pour mettre en évidence le paramètre contrôlant l'avancement de la réaction, une feuille de platine a été intercalée entre les deux cristaux, en tant que marqueur inerte. La présence de ringwoodite entre le platine et la pérovskite a indiqué que le MgO issu du périclase a migré plus rapidement que le SiO<sub>2</sub>. Donc la réaction est contrôlée par le magnésium ou l'oxygène. Des études précédentes avaient montré que le taux de diffusion de l'O était plus lent que celui du Mg (Kubo et al. 2004; Shimojuku et al. 2009). La réaction de formation de la ringwoodite à partir du périclase et de la pérovskite est donc contrôlée par la diffusion de l'O. La vitesse de la réaction pour ces expériences (épaisseur de la couche de ringwoodite entre la pérovskite et le périclase au carré divisé par le temps) est comprise entre  $1.3 \cdot 10^{-15}$  et  $5.5 \cdot 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s. Le taux de croissance apparaît alors trop rapide pour expliquer l'augmentation de la topographie dans les panaches mantelliques à la discontinuité sismique à 660km. D'autres facteurs peuvent également contrôler la vitesse de croissance de la ringwoodite, tels que la vitesse de nucléation du cristal. Une autre étude a montré que la cinétique de nucléation de la ringwoodite était le facteur dominant de cette transformation de phase et les taux de nucléation étaient lents, ce qui pourrait inhiber la formation de la ringwoodite et induire l'augmentation de la topographie à la discontinuité de 660 km (Kubo et al. 2011).

# Growth of ringwoodite reaction rims from MgSiO<sub>3</sub> perovskite and periclase at 22.5 GPa and 1,800 °C

Akira Shimojuku · Asmaa Boujibar ·  
Daisuke Yamazaki · Takashi Yoshino ·  
Naotaka Tomioka · Junshan Xu

Received: 16 December 2013 / Accepted: 23 March 2014  
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2014

**Abstract** The growth rate of ringwoodite reaction rims between MgSiO<sub>3</sub> perovskite and periclase was investigated at 22.5 GPa and 1,800 °C for 1–24 h using the Kawai-type high-pressure apparatus. The reaction was likely to proceed by a diffusion-controlled mechanism in which the dominant diffusion mechanism was grain-boundary diffusion. The reaction constant (the width of the ringwoodite reaction rim squared divided by time) determined from these experiments was between  $1.3 \times 10^{-15}$  and  $5.6 \times 10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s. A Pt inert marker experiment indicated that the MgO component migrated faster than the SiO<sub>2</sub> component in ringwoodite. Thus, either Mg or O having the slower diffusion rate controlled the reaction. Because previous diffusion studies have shown that diffusion rates of O are slower than those of Mg, O would be a rate-controlling element for ringwoodite formation from MgSiO<sub>3</sub> perovskite and periclase. The growth rate appeared to be too fast to explain the observed topographic rise (~10 km) inside mantle plumes at the 660-km discontinuity.

**Keywords** Reaction rim · Growth kinetics · Diffusion · Ringwoodite · MgSiO<sub>3</sub> perovskite · Post-spinel transformation

## Introduction

Seismological studies have shown that some upwelling mantle plumes originate in the lower mantle (e.g., Zhao 2001; Montelli et al. 2004). The 660-km seismic discontinuity is thought to be due to the disproportionation of ringwoodite to an assemblage of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and ferropericlase (the post-spinel transformation) (e.g., Ito and Takahashi 1989; Fei et al. 2004). Hence, when the plumes pass across the 660-km seismic discontinuity, ringwoodite forms via a reaction of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and ferropericlase. The growth rate of ringwoodite from (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and ferropericlase potentially has an effect on the dynamics of the mantle plumes. If the growth rate is slow, (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and ferropericlase can survive as metastable phases in the plumes above the 660-km seismic discontinuity. Hence, buoyancy operating inside the plumes would decrease because assemblage of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and ferropericlase is denser than ringwoodite (Matsui 2001). This may act as resistance for mantle convection. Thus, it is important to investigate the growth kinetics of the transformation of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and ferropericlase to ringwoodite.

Experiments in which the width of the reaction rim formed between two materials is measured over time have been widely adopted to investigate the growth kinetics of silicate minerals including the formation of enstatite from quartz and olivine (Fisler et al. 1997; Yund 1997; Milke et al. 2007, 2009; Gardés et al. 2011), fayalite from quartz and wüstite or magnetite (Fisler and Mackwell 1994), and

A. Shimojuku · D. Yamazaki · T. Yoshino · N. Tomioka · J. Xu  
Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University,  
Misasa, Tottori 682-0193, Japan

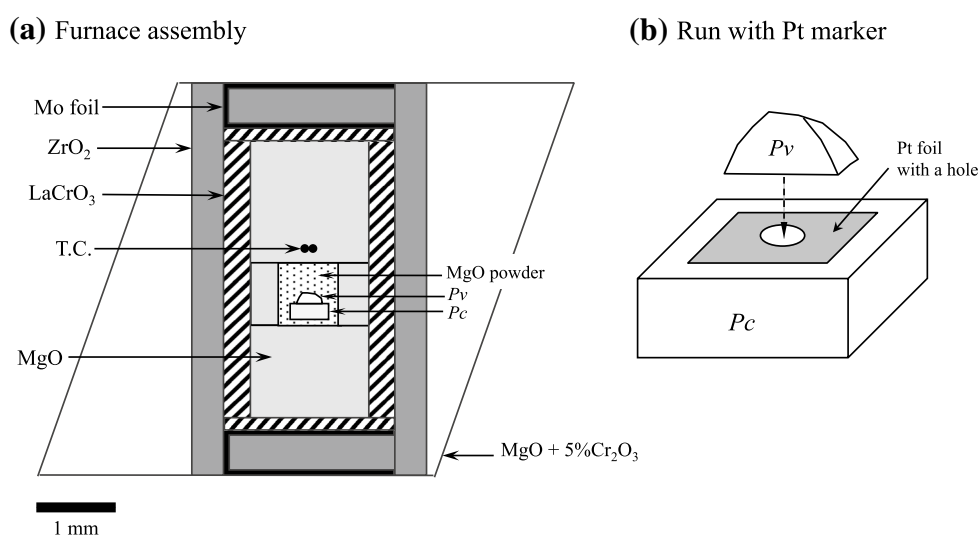
A. Shimojuku (✉)  
Earthquake Research Institute, University of Tokyo, 1-1-1 Yayoi,  
Bunkyo-ku, Tokyo 113-0032, Japan  
e-mail: simojuku@eri.u-tokyo.ac.jp

A. Boujibar  
Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont Université, Université  
Blaise Pascal, BP 10448, 63000 Clermont-Ferrand, France

J. Xu  
Mengcheng National Geophysical Observatory, School of Earth  
and Space Sciences, University of Science and Technology  
of China, Hefei 230026, People's Republic of China



**Fig. 1** **a** Cross section of the cell assembly. The single crystals of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite ( $P_v$ ) and periclase ( $P_c$ ) were in contact with each other and embedded in fine-grained  $\text{MgO}$  powder. **b** Schematic illustration of the inert Pt-marker experiment. Pt foil ( $500 \times 500 \times 5 \mu\text{m}$ ) with a hole ( $150 \mu\text{m}$  in diameter) was placed at the position at the initial boundary between the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase to examine the direction in which the reaction would proceed



wollastonite from quartz and calcite (Milke and Heinrich 2002; Milke and Wirth 2003). When the reaction occurs by a diffusion-controlled mechanism, width of the reaction rims increases linearly with the square root of time ( $t^{1/2}$ ), whereas when the reaction occurs by an interface-controlled mechanism, the width of the reaction rims increases linearly with time (Schmalzried 1978). Thus, it is possible to distinguish the reaction mechanism operative during reaction rim experiments. In a number of previous reaction rim studies, it has been found that the width of the reaction rim increases with  $t^{1/2}$ , indicating that the reactions proceeded by a diffusion-controlled mechanism (e.g., Fisler and Mackwell 1994; Fisler et al. 1997; Yund 1997; Liu et al. 1997; Milke and Heinrich 2002; Milke et al. 2007; Joachim et al. 2011). It is also possible to determine the rate-controlling mechanisms for the reaction by examining the physical direction in which the reaction proceeds (Fisler and Mackwell 1994). An inert marker, like Pt, has been used to mark the initial position of the two reactants and to check the direction in which the reaction proceeds (e.g., Fisler and Mackwell 1994; Fisler et al. 1997; Yund 1997; Gardés et al. 2011; Joachim et al. 2011).

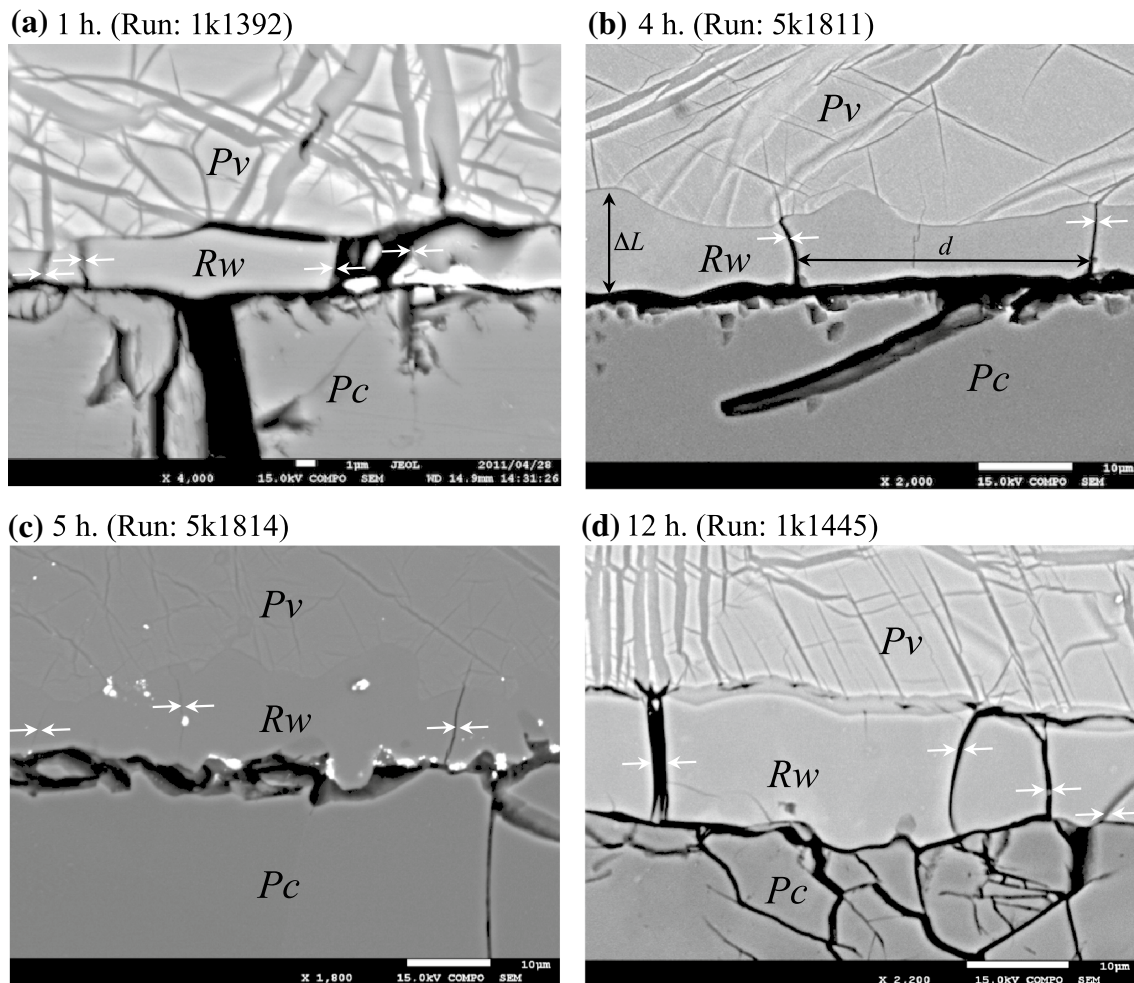
In this study, we investigated the growth rate of ringwoodite reaction rims from  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase at 22.5 GPa and 1,800 °C for 1–24 h. Our experiments included an inert Pt marker. Based on the experimental results, we discuss the reaction mechanism and the rate-controlling element in the formation of ringwoodite from  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase.

## Experimental methods

High-pressure and high-temperature experiments were carried out using the Kawai-type multi-anvil high-pressure

apparatuses (USSA-1000 and USSA-5000) installed at the Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University (Ito et al. 1984). Pressure was generated at the center of the inner assembly of eight cubic anvils of tungsten carbide that were squeezed by split sphere guide blocks. The truncated edge length of the second cubic anvils was 4 mm. Pressure was calibrated at high temperatures by detecting the transformations of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  olivine to  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  wadsleyite at 1,400 °C (14.3 GPa) (Morishima et al. 1994),  $\text{MgSiO}_3$  akimotoite to  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at 1,800 °C (20.0 GPa) (Ono et al. 2001), and the disproportionation of  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  ringwoodite to  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase at 1,400 °C (23.3 GPa) (Fei et al. 2004). The cell assembly for the reaction rim experiments is schematically shown in Fig. 1a. The pressure medium was an octahedron of  $\text{MgO} + 5\% \text{Cr}_2\text{O}_3$  with edge length of 10 mm. A cylindrical  $\text{LaCrO}_3$  tube was used as a furnace. Temperature was monitored with  $\text{W}_{97}\text{Re}_3$ – $\text{W}_{75}\text{Re}_{25}$  thermocouples whose junction was set at the center of the  $\text{LaCrO}_3$  furnace. No correction was made for the effect of pressure on emf.

Starting materials were single crystals of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase. The single crystals of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite were synthesized at 25 GPa and 1,500 °C using the thermal gradient method following by Shatskiy et al. (2007). The synthesized  $\text{MgSiO}_3$  perovskite crystals were of skeletal shape and approximately 400  $\mu\text{m}$  in size. The single crystal of periclase with the crystallographic axes pre-determined was purchased commercially. It was cut into cuboid shapes approximately  $300 \times 600 \times 600 \mu\text{m}$  in size. Both single crystals were polished with fine diamond compound (1  $\mu\text{m}$ ) to make their surfaces flat and subsequently polished with colloidal silica. The polished plane of periclase was parallel to  $\{100\}$ . The crystallographic orientation of the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite was not determined. The polished surfaces of the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase



**Fig. 2** Back-scattered electron images of ringwoodite (*Rw*) reaction rims formed between  $\text{MgSiO}_3$  perovskite (*Pv*) and periclase (*Pc*) after annealing at 22.5 GPa and 1,800 °C for different durations. The white arrows point to the grain boundaries of ringwoodite grains determined by the EBSD analysis. The black arrows in (b) are

examples of lines where  $\Delta L$  and  $d$  were measured. The average  $\Delta L$  and  $d$  determined for these samples are as follows: **a**  $\Delta L = 2.2 \mu\text{m}$  and  $d = 5.6 \mu\text{m}$  for 1 h; **b**  $\Delta L = 8.1 \mu\text{m}$  and  $d = 17.8 \mu\text{m}$  for 4 h; **c**  $\Delta L = 8.2 \mu\text{m}$  and  $d = 15.2 \mu\text{m}$  for 5 h; **d**  $\Delta L = 13.0 \mu\text{m}$  and  $d = 17.8 \mu\text{m}$  for 12 h

crystals were contacted with each other and placed into a semi-sintered MgO capsule together with fine MgO powder (Fig. 1a). Because the pressure–temperature ( $P$ – $T$ ) conditions under which  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and ringwoodite can coexist are quite restricted, we conducted all the experiments at the same  $P$ – $T$  condition (22.5 GPa and 1,800 °C). Run duration was varied from 1 to 24 h to determine a reaction mechanism of the ringwoodite formation. In one experiment (Run 1k1680), Pt foil with a thickness of about 5  $\mu\text{m}$  was placed at the initial boundary between the reactants to serve as an inert marker (Fig. 1b). We cut the Pt foil into about 500  $\mu\text{m}$  squares and made a hole with a diameter of about 150  $\mu\text{m}$  in a center of the Pt foil using a laser machine (Fig. 1b).

The recovered samples were mounted in epoxy resin and made into polished sections. Phases in the recovered

samples were identified using a Raman spectrometer (JASCO; RMP-330). The microstructures were observed using a field-emission scanning electron microscope operated at an accelerating voltage of 15 kV and a beam current of 5 nA. From the back-scattered electron (BSE) images, the width of the ringwoodite reaction rims was measured along a direction perpendicular to the periclase–ringwoodite ( $Pc$ – $Rw$ ) interface at a minimum of 100 different positions, and the average width ( $\Delta L$ ) was estimated. We also performed electron backscatter diffraction (EBSD) analysis to find the grain boundaries in the ringwoodite reaction rims by measuring crystallographic orientations. Based on the results of EBSD analysis, the width of the ringwoodite grains ( $d$ ) measured in a direction parallel to the  $Pc$ – $Rw$  interface was estimated (see Fig. 2b).

**Table 1** Experimental run duration, average rim thickness ( $\Delta L$ ), average grain width ( $d$ ), derived reaction constant ( $k$ ), derived O bulk diffusivity ( $\bar{D}_O^{\text{bulk}}$ ), and derived O grain-boundary diffusivity ( $\bar{D}_O^{\text{GB}}$ ) of

growth of ringwoodite reaction rims from perovskite and periclase at 22.5 GPa and 1,800 °C

Run	Time (h)	$\Delta L$ ( $\mu\text{m}$ )	$d$ ( $\mu\text{m}$ )	$\log k$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$\log \bar{D}_O^{\text{bulk}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	$\log \bar{D}_O^{\text{GB}}$ ( $\text{m}^2/\text{s}$ )
1k1392 <sup>a</sup>	1	2.2 ± 0.6	5.6 ± 3.8	-14.9 ± 0.2	-15.0 ± 0.2	-11.3 ± 0.8
5k1811	4	8.1 ± 2.4	17.8 ± 9.6	-14.3 ± 0.3	-14.5 ± 0.3	-10.6 ± 0.8
5k1814	5	8.2 ± 3.9	15.2 ± 10.8	-14.4 ± 0.4	-14.6 ± 0.4	-10.6 ± 0.9
1k1384 <sup>a</sup>	7	11.8 ± 3.7	22.0 ± 10.5	-14.3 ± 0.3	-14.4 ± 0.3	-10.4 ± 0.8
1k1445	12	13.0 ± 4.2	17.8 ± 6.7	-14.4 ± 0.3	-14.5 ± 0.3	-10.4 ± 0.8
1k1620 <sup>b</sup>	24	10.6 ± 4.0	22.4 ± 10.0	-14.9 ± 0.2	-15.0 ± 0.2	-10.8 ± 0.8

The uncertainties for  $\Delta L$  and  $d$  represent one standard deviation

The uncertainties for  $k$  and  $\bar{D}_O^{\text{bulk}}$  were estimated by propagating the uncertainties of  $\Delta L$

The uncertainties for  $\bar{D}_O^{\text{GB}}$  were estimated by propagating the uncertainties of  $\Delta L$ ,  $n$ , and  $r$

<sup>a</sup> Temperature for this run was estimated from the power supply

<sup>b</sup> The run in which inert Pt marker were used

<sup>c</sup>  $\bar{D}_O^{\text{bulk}}$  was calculated from  $k$  based on Eq. (7)

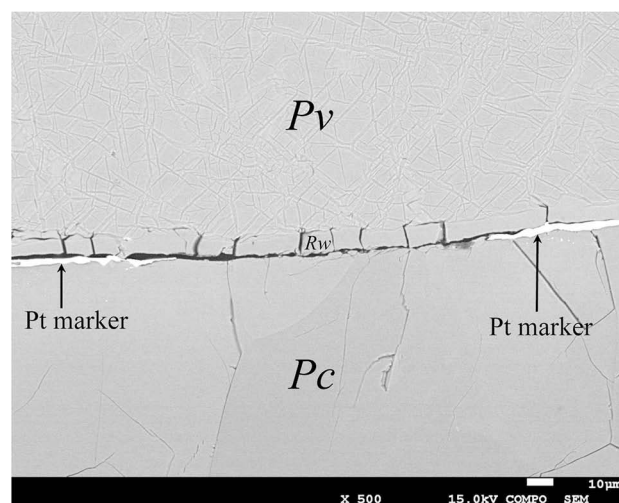
<sup>d</sup>  $\bar{D}_O^{\text{GB}}$  was calculated from  $\bar{D}_O^{\text{bulk}}$  based on Eq. (13)

Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer was used to investigate a presence of water in the recovered sample. A representative sample (Run 1K1384) was mounted on glass slide with glue and polished to a thin section of approximately 150  $\mu\text{m}$  in thickness. Then, the glue was removed with acetone. After that, the sample was placed on a KBr plate and FTIR spectra were obtained from the region including  $\text{MgSiO}_3$  perovskite, ringwoodite, and periclase using unpolarized light with an aperture size of  $150 \times 150 \mu\text{m}$ . The measurement was taken in air.

## Results

Representative BSE images of the recovered samples with different run durations are shown in Fig. 2a–d. The BSE images showed that polycrystalline reaction rims were produced at the interface between  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase. Raman spectroscopy confirmed that the reaction rims were ringwoodite. The BSE images showed that the Pc–Rw interface is a relatively straight line, whereas the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite–ringwoodite (Pv–Rw) interface is wavy. The BSE images also showed that the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite had a twin structure, which is commonly observed in the orthorhombic  $\text{MgSiO}_3$  perovskite (e.g., Ito and Weidner 1986; Wang et al. 1992). We did not find ringwoodite growing predominantly along the twin planes. Table 1 lists the  $\Delta L$  for all the samples. The measured  $\Delta L$  was ranged from 2.2 to 13.0  $\mu\text{m}$ .

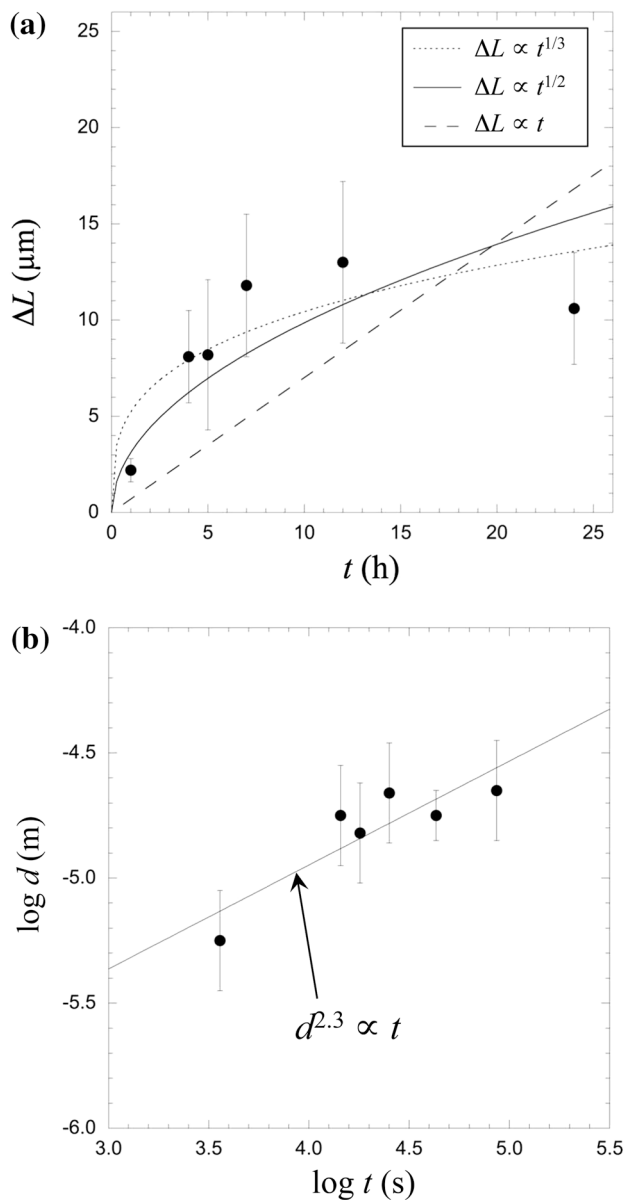
The BSE image of the recovered sample using the inert Pt-foil marker (Run 1k1680) is shown in Fig. 3. The Pt marker was almost on the same plane as the Pc–Rw interface, and the ringwoodite formed on the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite



**Fig. 3** Back-scattered electron image of the run product from the run in which an inert Pt marker was used (Run 1k1680). The Pt marker was on almost the same plane as the Pc–Rw interface. This result indicates that MgO is more mobile than  $\text{SiO}_2$  in ringwoodite

side of the marker. This indicates that the ringwoodite rim grew predominantly at the expense of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at the Pv–Rw interface. Figure 3 also shows that the ringwoodite rims had uniform thickness regardless of whether the rims were in direct contact with  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase or separated by the Pt foil. This indicates that the Pt–ringwoodite (Pt–Rw) interface also probably transports the diffusing component.

Figure 4a shows the relationship between  $\Delta L$  and run time ( $t$ ). The error bars shown for  $\Delta L$  are one standard deviation from the average value. Because a fit assuming a diffusion-controlled mechanism ( $\Delta L \propto t^{1/2}$ ), the solid curve



**Fig. 4** **a** Relationship between  $\Delta L$  ( $\mu\text{m}$ ) and  $t$  (h). The *solid curve* and *dashed line* show least-square fits to the data points assuming a diffusion-controlled mechanism ( $\Delta L \propto t^{1/2}$ ) and an interface-controlled mechanism ( $\Delta L \propto t$ ), respectively. Because the fit assuming a diffusion-controlled mechanism leads to lower residual errors than that assuming an interface-controlled mechanism, the overall reaction is likely to proceed under diffusion-controlled mechanism. A least-square fit to the data points by an equation of the form  $\Delta L \propto t^m$  indicates that  $1/3$  is the best value for  $m$  (the *dotted curve*). This suggests that grain-boundary diffusion contributes to the rate-controlling process (see “Discussion”). **b** The relationship between  $\log d$  (m) and  $\log t$  (s). The grain size of ringwoodite reaction rims increases with time in the relationship  $d^{2.3} \propto t$

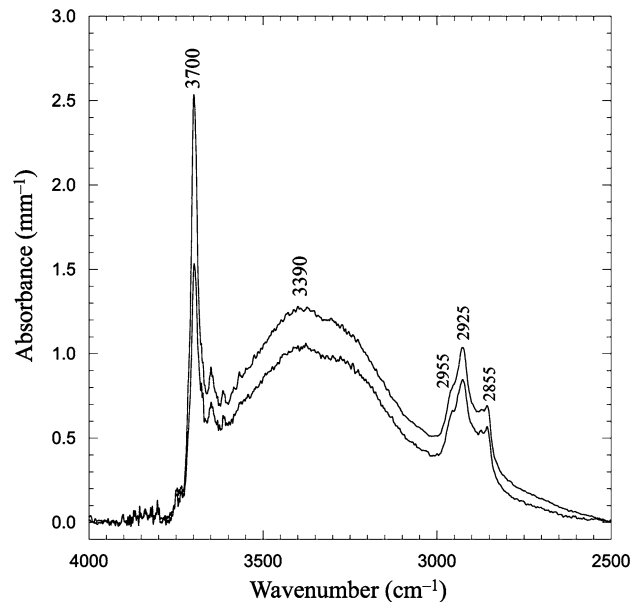
in Fig. 4a) leads to lower residual error than a fit assuming an interface-controlled mechanism ( $\Delta L \propto t$ , the dashed line in Fig. 4a), our data indicate that the overall reaction is likely to proceed by a diffusion-controlled mechanism.

A least-square fit of the data points to an equation of the form  $\Delta L \propto t^m$  yields  $m = 1/3$  (the dotted curve in Fig. 4a), suggesting that the actual growth rate may be slower than the rate expected from a relation of  $\Delta L \propto t^{1/2}$ . The reaction constant,  $k$  ( $k = (\Delta L)^2/t$ ), was calculated for each data point, and  $\log k$  ranged from  $-14.9$  to  $-14.3$   $\text{m}^2/\text{s}$  (Table 1). Uncertainties for  $k$  (Table 1) were estimated by propagating the uncertainties for  $\Delta L$ .

Based on the EBSD analyses, cracks in the ringwoodite reaction rims observed in the BSE images were found to be grain boundaries (Fig. 2) and the majority of the grain boundaries were normal to the Pc–Rw interface (Fig. 2). In most reaction rim experiments on silicate minerals, the reaction rims are polycrystalline having submicron to a few microns diameters (e.g., Fislser and Mackwell 1994; Yund 1997). In this study, however, the ringwoodite grains were relatively large with grain size,  $d = 5.6$ – $22.4$   $\mu\text{m}$  for experimental runs of 1–24 h duration (Table 1). A graph of  $\log d$  versus  $\log t$  (Fig. 4b) indicates that  $d$  increases with time. We address the grain size evolution using the normal grain growth law:

$$d^n = rt, \quad (1)$$

where  $n$  is the grain size exponent, and  $r$  is the rate constant for grain growth. A least-squares fit of the grain size data



**Fig. 5** Representative FTIR spectra obtained from the recovered sample (Run 1k1384). The spectra were obtained from the region including  $\text{MgSiO}_3$  perovskite, ringwoodite, and periclase using unpolarized light with an aperture size of  $150 \times 150$   $\mu\text{m}$ . The bands at 2,855, 2,925, and 2,955  $\text{cm}^{-1}$  are probably due to C–H stretching vibrations originating from the acetone treatment (Kubo et al. 2004). The broadband at 3,390  $\text{cm}^{-1}$  is attributed to the periclase (Bolfan-Casanova et al. 2003). The sharp band at 3,700  $\text{cm}^{-1}$  is probably due to brucite (Frost and Klopogge 1999) that may crystallize from the periclase and fluid on quenching

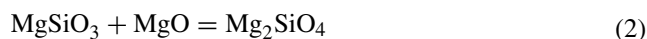
to Eq. (1) yields  $n = 2.3 \pm 0.6$  and  $\log r = -15.9 \pm 4.0$  ( $\text{m}^{2.3}/\text{s}$ ). The derived  $n$  value is similar to the theoretically expected value in the grain growth of single phase (i.e.,  $n = 2$ ) (Atkinson 1988).

Figure 5 shows representative FTIR spectra obtained from the recovered sample (Run 1k1384). The spectra are composed of a strong broadband at  $3,390 \text{ cm}^{-1}$  and sharp bands at  $2,855$ ,  $2,925$ ,  $2,955$ , and  $3,700 \text{ cm}^{-1}$ . The sharp bands at  $2,855$ ,  $2,925$ ,  $2,955 \text{ cm}^{-1}$  are probably due to C–H stretching vibrations originating from the acetone treatment (Kubo et al. 2004). Because the strong broadband at  $3,390 \text{ cm}^{-1}$  is typical for periclase (Bolfan-Casanova et al. 2003), the obtained spectra are mainly attributed to the periclase. The sharp band at  $3,700 \text{ cm}^{-1}$  is probably due to brucite (Frost and Klopogge 1999) that may crystallize from the periclase and fluid on quenching. We did not observe the spectra corresponding to ringwoodite. This is probably because the size of our ringwoodite crystals is quite small ( $2.2\text{--}13.0 \text{ }\mu\text{m}$ ). The spectra corresponding to  $\text{MgSiO}_3$  perovskite were also not observed. This should be reasonable because water preferentially partitions into periclase rather than  $\text{MgSiO}_3$  perovskite (Bolfan-Casanova et al. 2003). Although quantitative determination of water content is not straightforward because of bulk analysis, the FTIR spectra suggest that our reaction rim experiments were performed at the conditions where water was present.

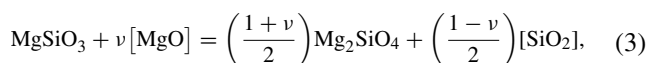
## Discussion

### Mechanism of ringwoodite formation

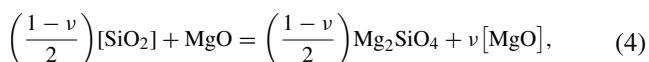
The formation of ringwoodite rims between  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase is expressed by following reaction



Two diffusion components are contributed in this reaction. One is the diffusion of the MgO component from the Pc–Rw interface to the Pv–Rw interface. The other is the diffusion of the  $\text{SiO}_2$  component from the Pv–Rw interface to the Pc–Rw interface. Therefore, the reaction of Eq. (2) is split into two partial reactions. The partial reaction at the Pv–Rw interface is expressed as:



whereas the partial reaction at the Pc–Rw interface is expressed as:

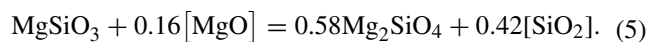


where diffusing components are written in brackets, and  $\nu$  is a stoichiometric coefficient ( $0 \leq \nu \leq 1$ ). The ratio of

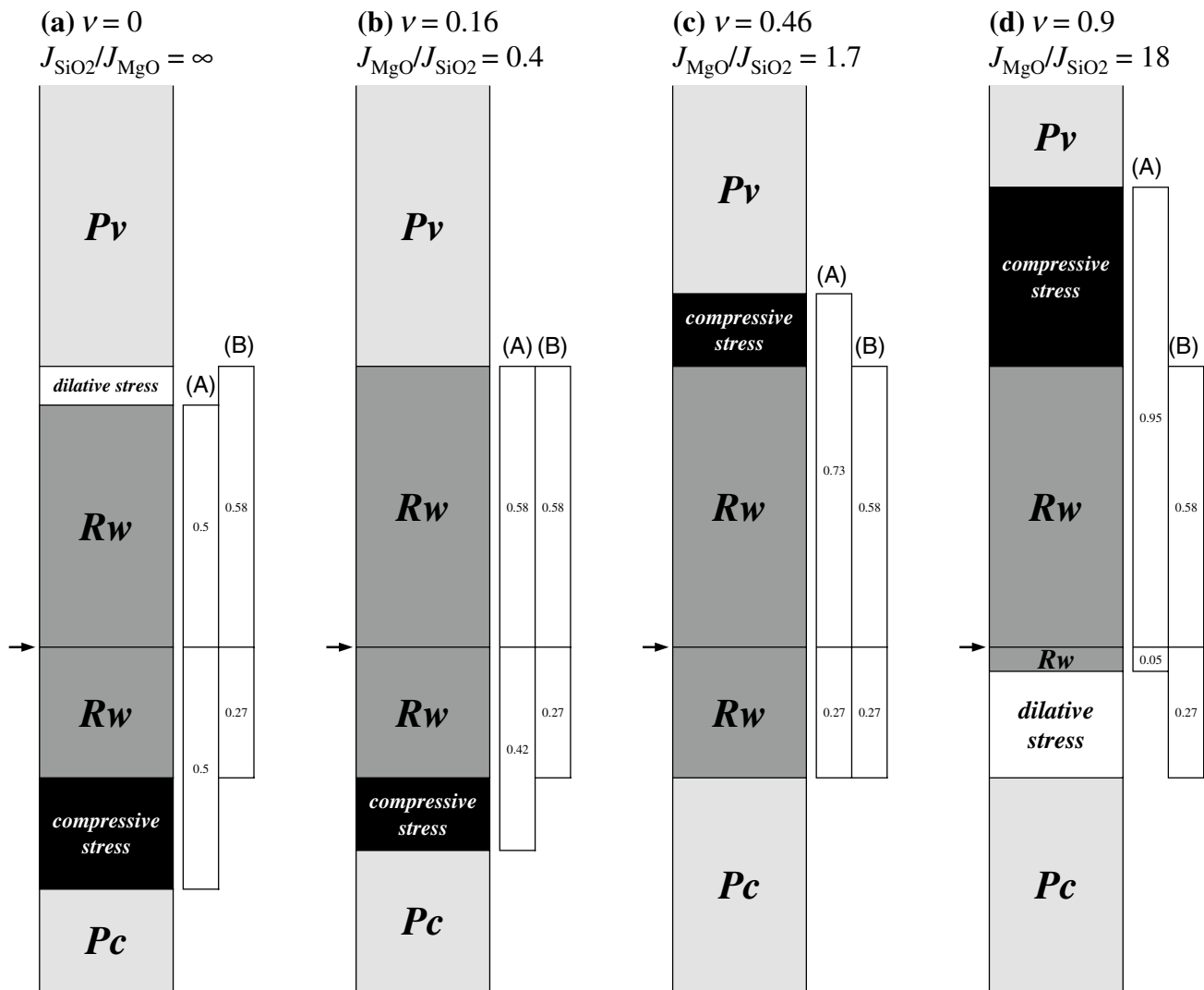
MgO flux to  $\text{SiO}_2$  flux ( $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2}$ ) is expressed as  $2\nu/(1-\nu)$  (Milke and Heinrich 2002). The extreme case of  $\nu = 1$  indicates that only MgO is mobile. In this case, the ringwoodite rims form solely on the Pv–Rw interface where the reaction of  $\text{MgSiO}_3 + [\text{MgO}] = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  occurs. The other extreme case of  $\nu = 0$  represents a condition where only  $\text{SiO}_2$  is mobile. In this case, ringwoodite rims form both at the Pv–Rw and Pc–Rw interfaces with equal growth rates, where the reactions of  $\text{MgSiO}_3 = 0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4 + 0.5[\text{SiO}_2]$ , and  $0.5[\text{SiO}_2] + \text{MgO} = 0.5\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  occur, respectively. In the range of  $0 < \nu < 1$ , both MgO and  $\text{SiO}_2$  are mobile and ringwoodite rims form both at the Pv–Rw and Pc–Rw interfaces with different growth rates.

Based on  $P$ – $V$ – $T$  equations of state for ringwoodite (Katsura et al. 2004a),  $\text{MgSiO}_3$  perovskite (Fiquet et al. 1998), and periclase (Tange et al. 2008), molar volumes of ringwoodite,  $\text{MgSiO}_3$  perovskite, and periclase at  $22.5 \text{ GPa}$  and  $1,800 \text{ }^\circ\text{C}$  are calculated to be about  $39.1$ ,  $22.8$ , and  $10.6 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , respectively. Thus, large volume changes would be induced both by the replacement of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite by ringwoodite at the Pv–Rw interface and replacement of periclase by ringwoodite at the Pc–Rw interface. These volume changes produce local stress at the interfaces (Milke and Heinrich 2002; Abart et al. 2004; Milke et al. 2007, 2009). It is known that the reaction rims tend to form so that the reaction-induced stresses are minimized, because this case is energetically favored (Milke and Heinrich 2002; Abart et al. 2004; Milke et al. 2007). In fact, Milke et al. (2009) demonstrated that the formation of orthopyroxene rims between forsterite and quartz occur by constant volume replacement (i.e., stress-free conditions) of forsterite by orthopyroxene at the orthopyroxene–forsterite interface. Therefore, we also consider the effects of the reaction-induced stress in the formation of ringwoodite reaction rims between  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase.

We determined local volume changes and the reaction-induced stresses in Fig. 6, following a compilation by Milke et al. (2009). Because the volume ratio of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite to ringwoodite is approximately  $0.58$ , constant volume replacement of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite by ringwoodite at the Pv–Rw interface is represented by the following equation (i.e.,  $\nu = 0.16$ ) (Fig. 6b):

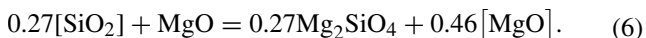


In this case, compressive stress is necessarily produced at the Pc–Rw interface (Fig. 6b). The  $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2}$  in Eq. (5) is approximately  $0.4$ . Similarly, because the volume ratio of periclase to ringwoodite is approximately  $0.27$ , constant volume replacement of periclase by ringwoodite at the Pc–Rw interface takes place through the following equation (i.e.,  $\nu = 0.46$ ) (Fig. 6c):



**Fig. 6** Schematic view of local volume changes for the representative cases of **a**  $\nu = 0$  ( $J_{\text{SiO}_2}/J_{\text{MgO}} = \infty$ ), **b**  $\nu = 0.16$  ( $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2} = \sim 0.4$ ), **c**  $\nu = 0.46$  ( $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2} = \sim 1.7$ ), and **d**  $\nu = 0.9$  ( $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2} = \sim 18$ ). The upper and lower light gray boxes correspond to  $\text{MgSiO}_3$  perovskite (*Pv*) and periclase (*Pc*), respectively. The dark gray boxes correspond to ringwoodite (*Rw*). The arrows indicate the initial interface between  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase. The numbers in left white boxes shown in (A) indicate mole numbers of ringwoodite formed at each interface. The numbers in right white boxes

shown in (B) indicate that mole numbers of ringwoodite having identical volume with 1 mol  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at *Pv*–*Rw* interface or 1 mol periclase at *Pc*–*Rw* interface. Depending on the differences in these numbers, compressive stress (black areas) or dilative stress (white areas) is induced by the replacement of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite or periclase by ringwoodite. The special cases of constant volume replacement at *Pv*–*Rw* and *Pc*–*Rw* interfaces correspond to (b) and (c), respectively



In this case, compressive stress is produced at the *Pv*–*Rw* interface (Fig. 6c). The  $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2}$  in Eq. (6) is approximately 1.7. In order to summarize the variation of the reaction-induced stress with respect to the  $\nu$  values, representative cases of  $\nu = 0$  and  $\nu = 0.9$  are also shown in Fig. 6a, d, respectively. In the case of  $\nu = 0$ , compressive stress is produced by the replacement of periclase by ringwoodite at the *Pc*–*Rw* interface, whereas at the *Pv*–*Rw* interface, transient porosity would be created that leads to dilative stress in

this interface (Fig. 6a). In the case of  $\nu = 0.9$ , compressive stress is produced by the replacement of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite by ringwoodite at the *Pv*–*Rw* interface, whereas at the *Pc*–*Rw* interface, transient porosity would be created that leads to dilative stress in this interface (Fig. 6d). To summarize, except for the cases of  $\nu = 0.16$  and 0.46, compressive or dilative stress would be produced both at the *Pv*–*Rw* and *Pc*–*Rw* interfaces.

The plausible range of  $\nu$  is constrained by the Pt-marker experiment. Figure 3 showed that the Pt marker was located on almost the same plane as the interface between the

ringwoodite and the periclase. This observation indicates that there was transient porosity at the Rw–Pc interface and the Pt marker was trapped by the transient porosity. This situation would be satisfied in the range of  $0.46 < \nu < 1$  (Fig. 6). This  $\nu$  range corresponds to  $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2} > 1.7$ . Thus, our result indicates that MgO is more mobile than SiO<sub>2</sub> in ringwoodite. This indicates that Si is the slowest diffusing element in ringwoodite, and the rate-controlling element for the formation of ringwoodite is either Mg or O with the slower diffusion rate.

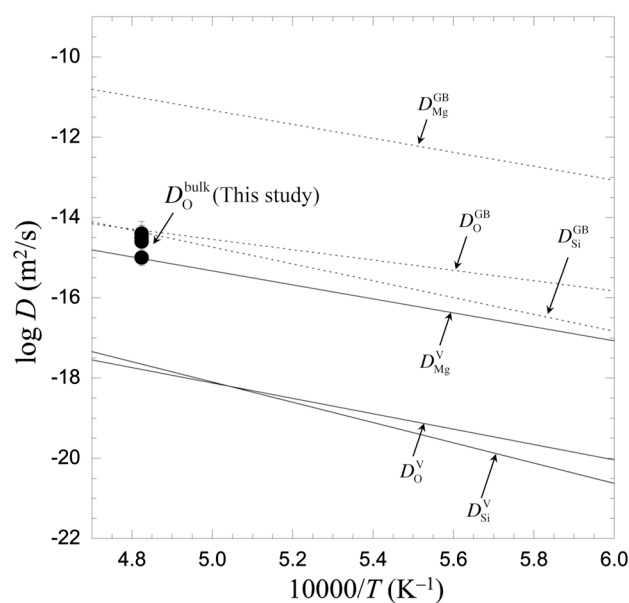
In the cases of  $J_{\text{MgO}}/J_{\text{SiO}_2} > 1.7$ , compressive stress is necessarily produced by the replacement of MgSiO<sub>3</sub> perovskite by ringwoodite at the Pv–Rw interface (Fig. 6). Thus, the formation of ringwoodite reaction rims under the conditions of our experiments is unlikely to occur stress free at both the Pv–Rw and Pc–Rw interfaces. The wavy Pv–Rw interface (Fig. 2) is possibly the result of ringwoodite formation under a compressive stress at this interface, because the development of the wavy textures implies forces additional to the driving force of the diffusion process (Milke and Wirth 2003).

Gardés et al. (2011) investigated growth kinetics of reaction rims composed of forsterite and enstatite layers between MgO and SiO<sub>2</sub>. Based on the displacement of an inert Pt marker, they obtained the same result reported here that MgO is more mobile than SiO<sub>2</sub> for forsterite reaction rims. Thus, the difference in diffusion rates among Si, Mg, and O would probably be the same in forsterite and ringwoodite.

#### Rate-controlling element for ringwoodite formation

In order to define the rate-controlling element for the formation of ringwoodite, we reviewed previously published Mg, O, and Si diffusion coefficients. Shimojuku et al. (2009) determined the dependence on temperature of volume,  $D^V$ , and grain-boundary,  $D^{\text{GB}}$ , diffusion coefficients for O and Si in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ringwoodite. Their experiments were conducted at 22 GPa that is very close to the pressure for this study (22.5 GPa). Mg self-diffusion data for ringwoodite have not yet been reported. Therefore, we used Mg diffusion data for wadsleyite as a substitute, because diffusion rates in wadsleyite and ringwoodite are thought to be similar (Farber et al. 2000).  $D^V$  of Mg in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> wadsleyite can be calculated from the Arrhenius parameters compiled by Holzapfel et al. (2009). Because  $D^{\text{GB}}$  are usually four orders of magnitude larger than  $D^V$  in most silicate minerals (e.g., Yamazaki et al. 2000; Shimojuku et al. 2009), we assumed that  $D^{\text{GB}}$  of Mg was four orders of magnitude larger than  $D^V$  of Mg.

Figure 7 shows a summary of O and Si diffusion coefficients in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ringwoodite at 22 GPa (Shimojuku et al. 2009) and Mg diffusion coefficient in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>



**Fig. 7** Comparison between O bulk diffusion rates ( $D_{\text{O}}^{\text{bulk}}$ ) in ringwoodite for different run durations derived from the reaction rim experiment (solid circles) and diffusion rates of O, and Si in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ringwoodite and Mg in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> wadsleyite reported by previous studies. O and Si volume and grain-boundary diffusion ( $D_{\text{O}}^V$ ,  $D_{\text{O}}^{\text{GB}}$ ,  $D_{\text{Si}}^V$ , and  $D_{\text{Si}}^{\text{GB}}$ ) in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> ringwoodite are data reported by Shimojuku et al. (2009). Volume diffusion of Mg diffusion ( $D_{\text{Mg}}^V$ ) in Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> wadsleyite is calculated using the Arrhenius parameters compiled by Holzapfel et al. (2009). The grain-boundary diffusion of Mg ( $D_{\text{Mg}}^{\text{GB}}$ ) is drawn by assuming  $D_{\text{Mg}}^{\text{GB}}/D_{\text{Mg}}^V = 10^4$

wadsleyite at 22.5 GPa (Holzapfel et al. 2009). Because O diffusion rates are about three orders of magnitude slower than Mg diffusion rates for both volume and grain-boundary diffusion, O would be the rate-controlling element for the formation of ringwoodite from MgSiO<sub>3</sub> perovskite and periclase.

For this discussion, we used O diffusion rates in Fe-bearing ringwoodite and Mg diffusion rates in Fe-free wadsleyite. Because the nature of point defects is generally different between Fe-bearing and Fe-free minerals, there is a possibility that the diffusion rates are also different. However, it has been reported that O diffusion coefficients in (Mg,Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> and Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> olivine are almost similar magnitude (Gérard and Jaoul 1989). Thus, effects of iron on the O diffusion rates may also be small in ringwoodite. Thus, it is unlikely that effect of iron alters the result that O diffusion rates are about three orders of magnitude slower than Mg diffusion rates in ringwoodite.

#### Relationship between $\Delta L$ and diffusivity

The equation describing the relationship between  $\Delta L$  and diffusivity of the rate-controlling element has been derived based on the thermodynamic approach for

reactions like  $\text{SiO}_2 + 2\text{FeO} = \text{Fe}_2\text{SiO}_4$  (Fisler and Mackwell 1994) and  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4 + \text{SiO}_2 = 2(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  (Fisler et al. 1997). To summarize, in the formation of ringwoodite from  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase, Si is the slowest diffusing element and O is the rate-controlling element. Therefore, diffusion rates in ringwoodite are characterized as:  $D_{\text{Si}} < D_{\text{O}} < D_{\text{Mg}}$ , where  $D_{\text{Si}}$ ,  $D_{\text{O}}$ , and  $D_{\text{Mg}}$  are the diffusion coefficients of Si, O, and Mg, respectively. We derived the equation describing the relationship between  $\Delta L$  and diffusivity for the reaction  $\text{MgSiO}_3 + \text{MgO} = \text{Mg}_2\text{SiO}_4$  in the case of  $D_{\text{Si}} < D_{\text{O}} < D_{\text{Mg}}$  following the procedure described by Fisler and Mackwell (1994):

$$(\Delta L)^2 = -8D_{\text{O}}^{\text{bulk}} \frac{\Delta G_{\text{Rw}}}{RT} t, \quad (7)$$

where  $D_{\text{O}}^{\text{bulk}}$  is the bulk diffusivity of O,  $\Delta G_{\text{Rw}}$  is the Gibbs free energy of formation of ringwoodite,  $R$  is the gas constant, and  $T$  is the absolute temperature. The  $D_{\text{O}}^{\text{bulk}}$  is expressed by weighted sum of O volume diffusion ( $D_{\text{O}}^{\text{V}}$ ) and O grain-boundary diffusion ( $D_{\text{O}}^{\text{GB}}$ ) (Hart 1957):

$$D_{\text{O}}^{\text{bulk}} = (1-f)D_{\text{O}}^{\text{V}} + fD_{\text{O}}^{\text{GB}}, \quad (8)$$

where  $f$  is the fraction of grain-boundary cross section;  $f$  is approximated to be  $\delta/G$ , where  $\delta$  is the width of the grain boundary, and  $G$  is the grain size.

The term  $\Delta G_{\text{Rw}}$  in Eq. (7) is approximately equal to  $\Delta P \Delta V$ , where  $\Delta P$  is the overpressure defined as pressure from the equilibrium phase boundary, and  $\Delta V$  is molar volume difference between ringwoodite and  $\text{MgSiO}_3$  perovskite plus periclase (Kubo et al. 2004).  $\Delta P$  was calculated to be 0.5 GPa based on the equilibrium phase boundary of the post-spinel transformation reported by Fei et al. (2004).  $\Delta V$  was calculated to be  $-5.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$  based on the  $P$ - $V$ - $T$  equations of state for ringwoodite (Katsura et al. 2004a),  $\text{MgSiO}_3$  perovskite (Fiquet et al. 1998), and periclase (Tange et al. 2008). Based on these values and Eq. (7),  $\log D_{\text{O}}^{\text{bulk}}$  is in the range of  $-15.0$  to  $-14.4 \text{ m}^2/\text{s}$  (Table 1). Compared with O self-diffusion data (Shimojuku et al. 2009), the  $D_{\text{O}}^{\text{bulk}}$  is about four orders of magnitude faster than the O volume diffusion rates and is similar with the O grain-boundary diffusion rates (Fig. 7).

#### Dominant diffusion mechanism

Because of the small grain size in the reaction rims, a number of previous studies (e.g., Fisler and Mackwell 1994; Fisler et al. 1997; Yund 1997; Liu et al. 1997; Milke et al. 2007) considered the bulk diffusivity ( $D^{\text{bulk}}$ ) to be approximately expressed by  $D^{\text{GB}}$ . Based on Eq. (8), this case is given by the following equation:

$$D^{\text{bulk}} = fD^{\text{GB}}. \quad (9)$$

Equation (9) is essentially valid when the grain size is less than  $10 \text{ }\mu\text{m}$  in the case where  $D^{\text{GB}}/D^{\text{V}} = 10^4$ , which is commonly observed in silicate minerals (e.g., Yamazaki et al. 2000; Shimojuku et al. 2009). Based on Eq. (9),  $D^{\text{bulk}}$  would decrease with time if the grain size of the reaction rims increases with time (i.e.,  $f$  decreases with time) (Gardés et al. 2011). However, in a number of previous experiments,  $D^{\text{bulk}}$  seems to be constant with time, because the linear relationship between  $\Delta L$  and  $t^{1/2}$  was preserved for the duration of the experiments (e.g., Fisler and Mackwell 1994; Fisler et al. 1997; Yund 1997). This indicates that grain size of the reaction rims was almost constant in their experiments.

In the present study, we observed slower growth rates than expected from relation of  $\Delta L \propto t^{1/2}$  (i.e.,  $\Delta L \propto t^{1/3}$ ; Fig. 4a). Because we observed grain growth in reaction rims during experiments, we conclude that the slower growth rates were the result of grain growth and the consequent reduction in  $f$  (Gardés et al. 2011). Therefore, the dominant diffusion mechanism during our experiments was probably grain-boundary diffusion. In order to derive grain-boundary diffusion coefficients from our reaction rim study, we considered time-dependent bulk diffusivity coupled with grain growth based on the procedure described by Gardés and Heinrich (2011).

We first modify Eq. (7) to an equation to account for the time-derivative of  $\Delta L$ :

$$\frac{d\Delta L}{dt} = -8D_{\text{O}}^{\text{bulk}} \frac{\Delta G_{\text{Rw}}}{RT \Delta L}. \quad (10)$$

Based on Eq. (9),  $D_{\text{O}}^{\text{bulk}}$  is then expressed as:

$$D_{\text{O}}^{\text{bulk}} = \frac{\delta}{d} \bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}, \quad (11)$$

where  $\bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}$  is the O grain-boundary diffusion coefficient derived from the reaction rim experiments. By substituting Eq. (1) and Eq. (11) into Eq. (10), we can derive the equation:

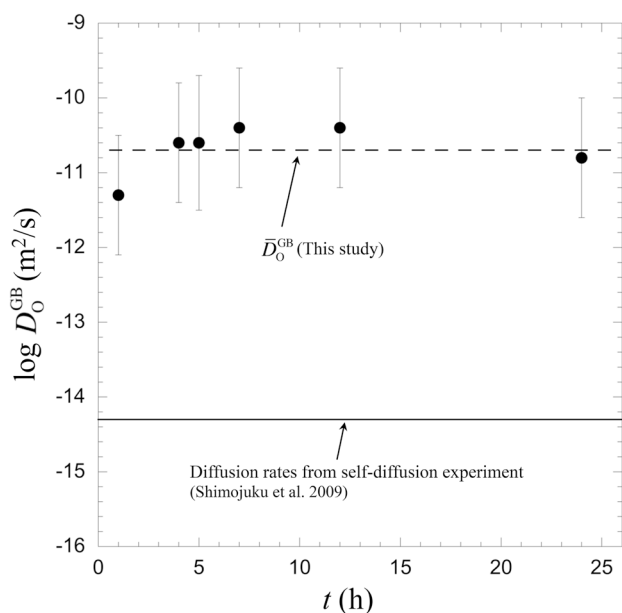
$$\frac{d\Delta L}{dt} = -8 \frac{\delta}{(rt)^{1/n}} \bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}} \frac{\Delta G_{\text{Rw}}}{RT \Delta L}. \quad (12)$$

By integrating Eq. (12) over  $t$ , we obtain:

$$(\Delta L)^2 = -\frac{8n}{n-1} \frac{t^{\frac{n-1}{n}}}{r^{1/n}} \delta \bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}} \frac{\Delta G_{\text{Rw}}}{RT}. \quad (13)$$

We calculated  $\bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}$  based on Eq. (13), and  $\log \bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}$  was found to fall in the range of  $-11.3$  to  $-10.4 \text{ m}^2/\text{s}$  (Table 1), where  $\delta$  is assumed to be 1 nm. The uncertainties for  $\bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}$  (Table 1) were estimated by propagating the uncertainties of  $\Delta L$ ,  $n$ , and  $r$ . The value of  $\bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}$  should remain constant with time (Gardés and Heinrich 2011), and we confirmed the constancy of our  $\bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}$  within the uncertainties given





**Fig. 8** Time dependence of O grain-boundary diffusion rates ( $\bar{D}_O^{\text{GB}}$ ) calculated based on Eq. (13) (solid circles), and its comparison with O grain-boundary diffusion rates derived from self-diffusion experiment (solid line: Shimojuku et al. 2009). The dashed line shows the average value of  $\bar{D}_O^{\text{GB}}$ . Within the uncertainties,  $\bar{D}_O^{\text{GB}}$  was almost constant with time. Compared with diffusion rates derived from self-diffusion experiments,  $\bar{D}_O^{\text{GB}}$  is about 3.5 orders of magnitude faster. The plausible reason of this discrepancy is a presence of water in the present study

(Fig. 8). Our  $\bar{D}_O^{\text{GB}}$  was about 3.5 orders of magnitude faster than self-diffusion rates for grain-boundary diffusion of O reported by Shimojuku et al. (2009) (Fig. 8).

A plausible reason to explain this large difference is a presence of water during the experiments indicated by the FTIR spectra (Fig. 5). It has also been reported that the growth rates of orthopyroxene reaction rims between olivine and quartz were enhanced by three to four orders of magnitude in the presence of water (Milke et al. 2007; Dohmen and Milke 2010). Recently, Milke et al. (2013) reported that fluid-filled pores were created and provided fast transport pathways for the growth of orthopyroxene reaction rims between olivine and quartz under wet conditions. Concerning the present study, we observed continuous pores along the Pc–Rw and Pt–Rw interfaces (Fig. 3). These pores might have been filled by fluid during our experiments. As discussed above, transient porosity would be produced by the replacement of periclase by ringwoodite at the Pc–Rw interface. Therefore, it should be possible that the transient porosity trapped the fluid, and the fluid provided fast transport pathways. In fact, the presence of fluid is suggested by the presence of brucite (Fig. 5), because the formation of the brucite needs reaction between fluid and periclase. This reaction possibly occurred on quenching.

In addition, Fig. 3 shows that the ringwoodite rims have almost uniform thickness regardless of whether the rims were in direct contact with  $\text{MgSiO}_3$  perovskite and periclase or separated by the Pt foil. Thus, the MgO component must have been more effectively transported within the Pt–Rw and Pc–Rw interfaces compared with the grain boundaries within the ringwoodite rims. Therefore, this result can be further evidence of the presence of fluid at the Pt–Rw and Pc–Rw interfaces.

Milke et al. (2013) reported that the transition from “dry” to “wet” reaction occurred immediately once the solid phases in the system were oversaturated in water for the growth of orthopyroxene reaction rims between olivine and quartz. Because fluid was probably present in the present study, our reaction rim experiments appear to be performed at the conditions where the transition from “dry” to “wet” reaction has already occurred. A possible source of the water that might have been present in our experimental runs is the MgO powder used as surrounded material for the  $\text{MgSiO}_3$  perovskite-periclase single crystals couples. This is because MgO powder readily absorbs water from the air.

#### Geophysical implication for mantle plumes

Depth variations between plumes and surrounding mantle at the 660-km discontinuity have been estimated to be ~10 km from seismological observations (e.g., Shen et al. 1998; Niu et al. 2002). This indicates the existence of a metastable region of  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$  perovskite and ferropicrlase inside upwelling mantle plumes above the 660-km discontinuity. Because the Clapeyron slope of the post-spinel transformation can explain only half of the depth variation, additional explanations such as the effect of volatiles or transformation kinetics are required (Litasov et al. 2005). Here, we consider whether the seismically observed depth variation can be explained by the growth kinetics inferred from our reaction rim experiments.

The average mantle temperature at the 660-km discontinuity has been estimated to be approximately 1,600 °C (Katsura et al. 2004b). Because the temperature differences in the plumes and surrounding mantle have been estimated to be 100–300 °C (White and McKenzie 1995), the temperature in the plumes is likely to be in a range of 1,700–1,900 °C. Thus, the  $k$  values determined at 1,800 °C should be applicable for the mantle plumes passing through the 660-km discontinuity.

The largest expected grain radii for the lower mantle mineral phases are estimated to be ~0.5 mm (Solomatov et al. 2002). Based on the equation  $t = (\Delta L)^2/k$  and the reaction constants determined from our experiments, it would take ringwoodite about one to six years to grow a distance of 0.5 mm. Because the mantle plumes are thought

to ascend at about 10 mm per year (Korenaga 2005), the transformation from (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and ferrop-erichlase to ringwoodite will be complete by the time mantle plume ascends only 10–60 mm. This value is significantly smaller (about five orders of magnitude smaller) than the topographic rise of ~10 km inferred from the seismological observations (e.g., Shen et al. 1998; Niu et al. 2002). Thus, growth rates appear to be much too fast to explain the topographic rises at the 660-km discontinuity.

As discussed in the previous section, our  $k$  values were probably determined under wet conditions, because the  $\bar{D}_{\text{O}}^{\text{GB}}$  we determined was about 3.5 orders of magnitude faster than the O grain-boundary self-diffusion rates determined by Shimojuku et al. (2009) (Fig. 8). If we assume that the 3.5 orders of magnitude difference could all be accounted for by the presence of water, the reaction constant under dry condition ( $k_{\text{dry}}$ ) could be expressed as:  $k_{\text{dry}} = 10^{-3.5}k$ . Using this  $k_{\text{dry}}$  value, we performed the same calculation discussed above. The result indicates that the topographic rise inferred from the  $k_{\text{dry}}$  value is about three orders of magnitude smaller than the actual magnitude of topographic rise. Thus, the  $k_{\text{dry}}$  value is still too large to explain the topographic rises at the 660-km discontinuity.

Growth kinetics would be affected by other factors such as  $\Delta P$  (Kubo et al. 2004) and a release of latent heat (Verhoogen 1965). However, in order to explain the observed 10 km topographic rise, drastically smaller  $k$  values (about five orders of magnitude) would be required. Because the  $k$  value decreases only linearly with decreasing  $\Delta P$  as implied by Eq. (7) where  $\Delta G \approx \Delta P \Delta V$ , the effect of  $\Delta P$  on the topographic rise is possibly insignificant. The release of latent heat acts to postpone the phase transformations (Verhoogen 1965). This would lead to a decrease in the topographic rise. Therefore, it is unlikely that these additional factors would alter the values of  $k$  enough to increase the magnitude of the topographic rise by five orders of magnitude.

The transformation kinetics is described by nucleation and growth mechanisms (Rubie et al. 1990). For this discussion, we considered only growth kinetics. However, Kubo et al. (2011) reported that nucleation-controlled kinetics is a dominant factor in the phase transformation of MgSiO<sub>3</sub> perovskite and periclase to ringwoodite. They have shown that the nucleation rates of this phase transformation are slow, resulting in inhibiting ringwoodite formation. Thus, nucleation-controlled kinetics can be important factor for explaining the topographic rises at the 660-km discontinuity.

## Summary

We have investigated the growth rates of ringwoodite reaction rims from MgSiO<sub>3</sub> perovskite and periclase at

22.5 GPa and 1,800 °C for 1–24 h. The overall reaction is likely to proceed by a diffusion-controlled mechanism. An experiment using inert Pt marker has indicated that the Pt marker was located on almost the same plane as the interface between ringwoodite and periclase after the experiment. This result indicates that transient porosity was produced by the replacement of periclase by ringwoodite at the Pc–Rw interface and the Pt marker was trapped by the Pc–Rw interface. The existence of the transient porosity at the Pc–Rw interface indicates that ratio of flux of MgO component to flux of SiO<sub>2</sub> component is larger than 1.7. Thus, it is concluded that the MgO component migrates faster than the SiO<sub>2</sub> component in ringwoodite. Therefore, either Mg or O as the slower diffusing species controls the reaction. Because O diffusion rates are slower than Mg diffusion rates in ringwoodite based on published diffusion data, we conclude that O is the rate-controlling element. Because we recognized grain growth in ringwoodite reaction rims and slower growth rates than expected from relation of  $\Delta L \propto t^{1/2}$ , the dominant diffusion mechanism is probably grain-boundary diffusion. The O grain-boundary diffusion rates derived from the reaction rim experiment are about 3.5 orders of magnitude faster than self-diffusion data of O in ringwoodite (Shimojuku et al. 2009). This large difference would be explained by the presence of water during the experiments, resulting in the reaction rims having formed by more rapid diffusion than expected from the self-diffusion data. We discuss whether the seismically observed topographic rises in mantle plumes at the 660-km discontinuity can be explained by the growth kinetics inferred from our reaction rim study. We found that the growth rates were too fast to explain the topographic rise inside the mantle plumes.

**Acknowledgments** We thank E. Ito, A. Yoneda, T. Kubo, and G. Maruyama for valuable discussions regarding the manuscript, S. Yamashita and N. Chertkova for their technical assistance with the Raman spectrometer, and K. Komatsu for his technical assistance with the FTIR spectrometer. We also thank R. Milke and an anonymous reviewer for their constructive reviews that have helped us improve the manuscript significantly. This work was supported by Misasa International Student Intern Program 2010 at the Institute for Study of the Earth's Interior, Okayama University. A. Shimojuku is a research fellow of the Japan Society for the Promotion of Science.

## References

- Abart R, Kunze K, Milke R, Sperb R, Heinrich W et al (2004) Silicon and oxygen self diffusion in enstatite polycrystals: the Milke et al. (2001) rim growth experiments revisited. *Contrib Miner Petrol* 147:633–646
- Atkinson HV (1988) Theories of normal grain growth in pure single phase systems. *Acta Metall* 36:469–491
- Bolfan-Casanova N, Keppler H, Rubie DC (2003) Water partitioning at 660 km depth and evidence for very low water solubility in

- magnesium silicate perovskite. *Geophys Res Lett.* doi:[10.1029/2003GL017182](https://doi.org/10.1029/2003GL017182)
- Dohmen R, Milke R (2010) Diffusion in polycrystalline materials: grain boundaries, mathematical models, and experimental data. *Rev Miner Geochem* 72:921–970
- Farber DL, Williams Q, Ryerson FJ (2000) Divalent cation diffusion in  $Mg_2SiO_4$  spinel (ringwoodite),  $\beta$ ; phase (wadsleyite), and olivine: implications for the electrical conductivity of the mantle. *J Geophys Res* 105:513–529
- Fei Y, Van Orman J, Li J, van Westrenen W, Sanloup C, Minarik W, Hirose K, Komabayashi T, Walter M, Funakoshi K (2004) Experimentally determined postspinel transformation boundary in  $Mg_2SiO_4$  using MgO as an internal pressure standard and its geophysical implications. *J Geophys Res.* doi:[10.1029/2003JB002562](https://doi.org/10.1029/2003JB002562)
- Fiquet G, Andrault D, Dewaele A, Charpin T, Kunz M, Hausermann D (1998) P–V–T equation of state of  $MgSiO_3$  perovskite. *Phys Earth Planet Int* 105:21–31
- Fisler DK, Mackwell SJ (1994) Kinetics of diffusion-controlled growth of fayalite. *Phys Chem Miner* 21:156–165
- Fisler DK, Mackwell SJ, Petsch S (1997) Grain-boundary diffusion in enstatite. *Phys Chem Miner* 24:264–273
- Frost RL, Klopogge JT (1999) Infrared emission spectroscopic study of brucite. *Spectrochim Acta A* 55:2195–2205
- Gardés E, Heinrich W (2011) Growth of multilayered polycrystalline reaction rims in the MgO– $SiO_2$  system, part II: modelling. *Contrib Miner Petrol* 162:37–49
- Gardés E, Wunder B, Wirth R, Heinrich W (2011) Growth of multilayered polycrystalline reaction rims in the MgO– $SiO_2$  system, part I: experiments. *Contrib Miner Petrol* 161:1–12
- Gérard O, Jaoul O (1989) Oxygen diffusion in San Carlos olivine. *J Geophys Res* 94:4119–4128
- Hart EW (1957) On the role of dislocations in bulk diffusion. *Acta Metall* 5:597
- Holzappel C, Chakraborty S, Rubie DC, Frost DJ (2009) Fe–Mg interdiffusion in wadsleyite: the role of pressure, temperature and composition and the magnitude of jump in diffusion rates at 410 km discontinuity. *Phys Earth Planet Int* 172:28–33
- Ito E, Takahashi E (1989) Post-spinel transformations in the system  $Mg_2SiO_4$ – $Fe_2SiO_4$  and some geophysical implications. *J Geophys Res* 94:10637–10646
- Ito E, Weidner DJ (1986) Crystal growth of  $MgSiO_3$  perovskite. *Geophys Res Lett* 13:464–466
- Ito E, Takahashi E, Matsui Y (1984) The mineralogy and chemistry of the lower mantle: an implication of the ultrahigh-pressure phase relations in the system MgO–FeO– $SiO_2$ . *Earth Planet Sci Lett* 67:238–248
- Joachim B, Gardés E, Abart R, Heinrich W (2011) Experimental growth of åkermanite reaction rims between wollastonite and monticellite: evidence for volume diffusion control. *Contrib Mineral Petrol* 161:389–399
- Katsura T, Yokoshi S, Song M, Kawabe K, Tsujimura T, Kubo A, Ito E, Tange Y, Tomioka N, Saito K, Nozawa A, Funakoshi K (2004a) Thermal expansion of  $Mg_2SiO_4$  ringwoodite at high pressures. *J Geophys Res.* doi:[10.1029/2004JB003094](https://doi.org/10.1029/2004JB003094)
- Katsura T, Yamada H, Nishikawa O, Song M, Kubo A, Shinmei T, Yokoshi S, Aizawa Y, Yoshino T, Walter MJ, Ito E (2004b) Olivine–wadsleyite transition in the system  $(Mg,Fe)_2SiO_4$ . *J Geophys Res.* doi:[10.1029/2003JB002438](https://doi.org/10.1029/2003JB002438)
- Korenaga J (2005) Firm mantle plumes and the nature of the core-mantle boundary region. *Earth Planet Sci Lett* 232:29–37
- Kubo T, Ohtani E, Funakoshi K (2004) Nucleation and growth kinetics of the  $\alpha$ – $\beta$  transformation in  $Mg_2SiO_4$  determined by in situ synchrotron powder X-ray diffraction. *Am Mineral* 89:285–293
- Kubo T, Doi N, Kato T, Higo Y, Funakoshi K (2011) Kinetics of the post-spinel transformation and mantle flow across the 660-km discontinuity. American Geophysical Union, Fall meeting 2011, abstract no. DI21B-08
- Litasov K, Ohtani E, Sano A, Suzuki A, Funakoshi K (2005) In situ X-ray diffraction study of post-spinel transformation in a peridotite mantle: implication for the 660-km discontinuity. *Earth Planet Sci Lett* 238:311–328
- Liu M, Peterson J, Yund RA (1997) Diffusion-controlled growth of albite and pyroxene reaction rims. *Contrib Mineral Petrol* 126:217–223
- Matsui M (2001) Density and bulk sound velocity jumps across the 660 km seismic discontinuity. *Phys Earth Planet Int* 125:141–146
- Milke R, Heinrich W (2002) Diffusion-controlled growth of wollastonite rims between quartz and calcite: comparison between nature and experiment. *J Metamorph Geol* 20:467–480
- Milke R, Wirth R (2003) The formation of columnar fiber texture in wollastonite rims by induced stress and implications for diffusion-controlled corona growth. *Phys Chem Miner* 30:230–242
- Milke R, Dohmen R, Becker HW, Wirth R (2007) Growth kinetics of enstatite reaction rims studied on nano-scale, part I: methodology, microscopic observations and the role of water. *Contrib Mineral Petrol* 154:519–533
- Milke R, Abart R, Kunze K, Koch-Müller M, Schmid D, Ulmer P (2009) Matrix rheology effects on reaction rim growth I: evidence from orthopyroxene rim growth experiments. *J Metamorph Geol* 27:71–82
- Milke R, Neusser G, Kolzer K, Wunder B (2013) Very little water is necessary to make a dry solid silicate system wet. *Geology* 41:247–250
- Montelli R, Nolet G, Dahlen FA, Masters G, Engdahl ER, Hung S-H (2004) Finite-frequency tomography reveals a variety of plumes in the mantle. *Science* 303:338–343
- Morishima H, Kato T, Suto M, Ohtani E, Urakawa S, Utumi W, Shimomura O, Kikegawa T (1994) The phase boundary between  $\alpha$ - and  $\beta$ - $Mg_2SiO_4$  determined by in situ X-ray observation. *Science* 265:1202–1203
- Niu F, Solomon SC, Silver PG, Suetsugu D, Inoue H (2002) Mantle transition-zone structure beneath the South Pacific superswell and evidence for a mantle plume underlying the Society hotspot. *Earth Planet Sci Lett* 198:371–380
- Ono S, Katsura T, Ito E, Kanzaki M, Yoneda A, Walter MJ, Urakawa S, Utsumi W, Funakoshi K (2001) *In situ* observation of ilmenite-perovskite phase transition in  $MgSiO_3$  using synchrotron radiation. *Geophys Res Lett* 28:835–838
- Rubie DC, Tsuchida Y, Yagi T, Utsumi W, Kikegawa T, Shimomura O, Brearley AJ (1990) An in situ X ray diffraction study of the kinetics of the  $Ni_2SiO_4$  olivine–spinel transformation. *J Geophys Res* 95:15829–15844
- Schmalzried H (1978) Reactivity and point defects of double oxides with emphasis on simple silicates. *Phys Chem Miner* 2:279–294
- Shatskiy A, Fukui H, Matsuzaki T, Shinoda K, Yoneda A, Yamazaki D, Ito E, Katsura T (2007) Growth of large (1 mm)  $MgSiO_3$  perovskite single crystals: a thermal gradient method at ultrahigh pressure. *Am Mineral* 92:1744–1749
- Shen Y, Solomon SC, Bjarnason IT, Wolfe CJ (1998) Seismic evidence for lower-mantle origin of the Iceland plume. *Nature* 395:62–65
- Shimajuku A, Kubo T, Ohtani E, Nakamura T, Okazaki R, Dohmen R, Chakraborty S (2009) Si and O diffusion in  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  wadsleyite and ringwoodite and its implications for the rheology of the mantle transition zone. *Earth Planet Sci Lett* 284:103–112
- Solomatov VS, El-Khozondar R, Tikare V (2002) Grain size in the lower mantle: constraints from numerical modeling of grain growth in two-phase systems. *Phys Earth Planet Int* 129:265–282
- Tange Y, Nishihara Y, Tsuchiya T (2008) Unified analyses for P–V–T equation of state of MgO: a solution for pressure-scale problems in high P–T experiments. *J Geophys.* doi:[10.1029/2008JB005813](https://doi.org/10.1029/2008JB005813)

- Verhoogen J (1965) Phase changes and convection in Earth's mantle. *Philos Trans R Soc Lond Ser A* 258:276–283
- Wang Y, Guyot F, Liebermann RC (1992) Electron microscopy of (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite: evidence for structural phase transitions and implications for the lower mantle. *J Geophys Res* 97:12327–12347
- White RS, McKenzie D (1995) Mantle plumes and flood basalts. *J Geophys Res* 100:17543–17585
- Yamazaki D, Kato T, Yurimoto H, Ohtani E, Toriumi M (2000) Silicon self-diffusion in MgSiO<sub>3</sub> perovskite at 25 GPa. *Phys Earth Planet Int* 119:299–309
- Yund RA (1997) Rates of grain-boundary diffusion through enstatite and forsterite reaction rims. *Contrib Miner Petrol* 126:224–236
- Zhao D (2001) Seismic structure and origin of hotspots and mantle plumes. *Earth Planet Sci Lett* 192:251–265