



HAL
open science

Formation de la Terre et de Mars : étude expérimentale et numérique

Vincent Clesi

► **To cite this version:**

Vincent Clesi. Formation de la Terre et de Mars : étude expérimentale et numérique. Sciences de la Terre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2016. Français. NNT : 2016CLF22750 . tel-01584212

HAL Id: tel-01584212

<https://theses.hal.science/tel-01584212>

Submitted on 8 Sep 2017

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.

École Doctorale des Sciences Fondamentales n° 887

THÈSE

pour obtenir le grade de docteur d'université délivré par

Université Blaise Pascal

U.F.R Sciences et Technologies. N° d'ordre D.U. 2750

Spécialité doctorale “Pétrologie Expérimentale”

présentée et soutenue publiquement par

Vincent Clesi

le 18/11/2016

Formation de la Terre et de Mars : étude expérimentale et numérique

Directeur de thèse : **Mohamed Ali Bouhifd**

Co-directeur de thèse : **Denis Andrault**

Jury

Valérie Malavergne,	MCF-HDR, LGE, Université Paris-Est Marne la Vallée, Paris	Rapporteur
Mathieu Roskosz,	Pr., IMPMC, Museum d'Histoire Naturelle, Paris	Rapporteur
Chrystèle Sanloup,	Pr., IStEP, Université Pierre et Marie Curie, Paris	Examineur
Hervé Martin,	Pr., LMV, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Examineur
Nicolas Coltice,	Pr., LGLTPE, Université Claude Bernard, Lyon	Examineur
Mohamed Ali Bouhifd,	CR-HDR, LMV, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Denis Andrault,	Pr., LMV, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand	Co-directeur de thèse

Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD

6 avenue Blaise Pascal. Campus de Cézeaux. 63170 Aubière.

Remerciements

Par où commencer ? Pour chaque thèse l'exercice est toujours le même, et chacun doit avoir sa part. Restons classique, restons académique et disons merci à tous ceux qui ont permis l'accouchement de cette thèse sans laquelle la face du monde de la recherche serait aujourd'hui bien différente (ou pas, d'ailleurs...). Pour cela je vous prie d'accepter chacun ces remerciements, écrits en vers (de mirliton), souvent, en prose, également, mais toujours exprimés sincèrement. Commençons par le commencement : l'équipe scientifique du labo.

Quelques alexandrins pour scientifiques

De fastidieux mois passés à travailler
A celles et ceux sans qui rien ne se serait fait
Il me faut adresser mes remerciements
Aux directeurs, Ali et Denis, calmement
Pour les ingénieurs, Frank et Antoine, grand merci
Les presses n'auront jamais aussi bien été servies
Pour la technique, Jean-Louis et Cyrille, merci
Pour assemblages et capsules bien fournies
Merci pour l'analyse, Jean-Marc et Jean-Luc
Au MEB et à la sonde, réglant tous les trucs
Evidemment n'oublions pas Fede et Nicolas
Sans qui dompter le Raman je ne pourrais pas
To Geeth I will write in English and my sincere
Thanks for explaining the experimental gear
Changeons de langue vers un français plus facile
Pour remercier ceux que cette liste a oublié

Leurs prénoms se trouveront dans le codicille

A la suite nous devons maintenant passer.

Codicille aux remerciements scientifiques :

Il me faut aussi remercier toutes les personnes en charge de l'administration, Sandrine, Marie-Christine et Audrey, qui ont fait beaucoup pour ma stabilité mentale et financière, notamment pour les ordres de missions.

Je remercie également le personnel non-scientifique mais sans qui la thèse ne se ferait pas, Sylvaine pour son aide dans la recherche bibliographique et Marlène pour ne pas trop me houspiller malgré l'état déplorable de mon bureau et ma tendance à marcher dans les endroits qui viennent d'être nettoyés.

Je profite de la pause prosaïque pour remercier collectivement tous les membres de l'équipe pétro qui ont pu relire et commenter mes papiers (Nathalie, Julien), aider ou conseiller mon travail (Tahar et Julien qui se retrouve un peu partout et que je n'ai pas casé dans les alexandrins, désolé). Enfin, je remercie également, pour leur aide lors de mon année d'enseignement, Régis et Muriel lors des sorties terrains, Cécile pour la partie administrative, ainsi que Lucia pour les TD de carto.

Maintenant que le laboratoire a été officiellement remercié, il reste évidemment beaucoup de monde à gratifier. Faisons donc un pas de côté et remercions la famille par ce sonnet.

Sonnet Familial

Sans la famille, rien n'aurait pu se faire

Autant financièrement que moralement

M'apporte un soutien sans faille constamment

Par ces mots, j'espère que vous êtes fiers

Commençons par le support de base

A savoir mes deux parents sans qui

Rien ne commence et rien ne finit

Papa, Maman merci de m'avoir laisser étudier les plagioclases

Passons maintenant aux deux affreux

Benoît, Joffrey qui je l'espère seront gracieux

M'appeler docteur dorénavant ils devront

Finissons par les plus anciens mais tout aussi importants
 Je remercie aussi avec chaleur mes grand-parents
 Et je sais qu'ils sont fiers de leurs petit-enfants et le resteront.

La famille a été dûment remerciée. Il reste un bon paquet de personnes moins officielles mais tout aussi importantes pour le bon déroulement d'une thèse. En hommage à toutes les soirées passées au Rimbaud à jouer au bateau ivre, suivons les mots de Verlaine :

"De la musique avant toute chose

Et pour cela préfère l'impair "

En hommage à leur patience sur le plan musical comme au joyeux bazar qui préside aux spectacles de pots de thèse, pour mes compagnons de thèses et d'avant, veuillez acceptez ces quelques vers, impairs et désordonnés. Pardon d'avance pour ceux que j'aurai omis de placer.

Hymne foutraque pour les galériens scientifiques

A ceux qui m'ont précédé

Je veux tous vous remercier

Asmaa l'américaine,

Camille la liégeoise,

Pour avoir guidé mes premiers pas dans la pétrologie

Quinze longues syllabes polies pour vous dire merci

Pierre, Coco, les Julien-s

Rapides et puissants sur le plan rugbystique

Soutiens de l'ASM ou Stadistes mystiques

Après l'effort viendra toujours la bière qui fait du bien

Aux plus vieux un mot peut-être

Crié fort pour leurs oreilles de reitre

Ancienneté rimant souvent avec surdité

Yannick, Oscar et Simon le sablé

Merci de m'avoir montré la voie du whisky et du ppt.

La jeunesse a sa place également

Parlons alors des suivants

Marie-Anne et Mélo prouvant chaque jour
Que la géochimie et le reggae se marient tour à tour
Aux hispanophones de partout et d'ailleurs
Alejandra et Silvia sont vos meilleurs ambassadeurs
N'enviant rien à Laurel et Hardy
Le duo comique Valentin et Valentin
Déchainés ! Dancing queen et travestis
Un rien les fait rire et souvent ils rient pour rien

N'oublions pas bien sur la géophysique
En la personne de Mathias le raton laveur caféiné
Et d'Angélie toujours sur le Puy de Dôme magnétisée
Merci de mettre de la bonne humeur dans des équations qui parfois piquent

Quelques premières années

En pétro égarés

Loïs, Pierre, Damien, Nathan

Soyez fort, le plus dur vous attend.

Le plus gros du passage s'adresse à ceux de mon année :

Le Baptiste, docteur Bardabunga, toujours prompt à se cacher

Et Lola et Marina, duo diabolique de doctoresses

Aimant la boisson et méprisant la paresse

De la Réunion au profondeurs plutoniques

Toujours elles reviennent sur du saxophone épique

Enfin Dr. Juju, ma coreligionnaire

Priant le dieu thermocouple de ne point se briser

Poussant comiquement son module de ses petits bras musclés

Et finissant sous ses châles en buvant son thé de grand-mère

A tous ces thésards un grand merci

Malgré les saisons en enfer, on aura bien ri !

L'hymne étant très long et pas toujours impair, coupons en deux ces remerciements, et parlons un peu des temps anciens, du temps d'avant, quand errant de ville en ville j'essayai d'apprendre la vie et la géologie. Quelques lignes épiques, pour des personnes qui le méritent.

**De Toulouse à Lyon !
ou de la superbe Garonne au morne Rhône...**

Il faut bien qu'une aventure commence
Et à Toulouse la belle parfois je pense
Avec nostalgie à ces années de prépa
A l'ombre des Jacobins, au Lycée Fermat
Les Lucies carrées, aujourd'hui fières
D'être des badass vétérinaires
Orane et Diane, Sabine et Flo
Germignon Aurélien et tant d'autres
S'occupant maintenant des forêts, plantes et autres
Et portant à jamais l'honneur des bios

D'un fleuve à l'autre partons maintenant
Vers le Rhone parfois bruyant
Où à l'ENS j'ai rencontré
Toute une bande de géologues complètement barrés
Hélène, Théo, Fatma, Ulysse et Amaury
En lithothèque comme en salle blanche
Sur un bateau ou au milieu des avalanches
Toujours de bonne humeur, souvent grâce au Maury
A Laure la non-alcoolique,
Un bravo pour rendre COMSOL volcanique
Merci Gaëlle fière maitresse d'un apache sauvage
Conquérant la place Stan où la misère fait des ravages
Dominatrice altièrre des carbonatites
Toujours joyeuse quand sa chevelure est métachromatique
N'oublions pas le duo d'agrégagés fous
Prêt à renverser l'educ' nat' à grand bruit
Puisqu'il nous faut des étudiants instruits
Gardez ce look 3ème république, professeurs Simon et Jean-Loup
Aux deux hommes préhistoriques, que dire ?
Julien et Alex dans une caverne au fond des montagnes

Je ne suis pas sur que vous pourrez me lire

Mais vos thèses achevées, nous irons tous crier : champagne !

Ici se terminent les remerciements pré-thèse. Rajoutons quelques lignes pour les gens qui m'ont permis d'arriver jusqu'à la thèse. Je remercie donc Bruno Reynard, Hervé Cardon et Gilles Montagnac de m'avoir fait découvrir la haute pression et le Raman. Je remercie également Razvan Caracas, auprès duquel je m'excuse d'avoir abandonné les calculs ab initio, mais qui m'a quand même toujours bien conseillé. I also thank Catherine McCammon for the advices during my internship in Bayreuth. Thanks also to Esther and her ukulele, and to all the team in Bayreuth (Ryosuke, Mattia, Vera and all the peoples I forgot in the list) who made my journey to Germany scientifically meaningful. Enfin, toute la thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans le soutien moral qui m'a été fourni par la compagnie King, fondée par MM. Zacconi, Morris, Hartwig, Markgren, Knutsson, Rowland et Stymne. Je remercie aussi les anonymes qui ont inventé les dictionnaire de rimes en ligne. Sans eux, ces remerciements n'aurais sans doute pas vu le jour.

Un tout dernier mot...

Je suis encore en colère devant une certaine injustice. Peut-être que cela me passera un jour, mais à l'heure où j'écris ces ligne cela me reste en travers de la gorge. Il y a toujours des regrets, parce que l'on pense qu'on aura toujours le temps, mais ce dernier nous a été volé. Je souhaite m'excuser de certain de mes accès d'insensibilité qui parfois t'ont blessée. Malgré mon silence et mon indifférence apparente, Marine je ne t'ai pas oubliée. Je penserai à toi à chaque fois que je boirai du thé, et je te remercie, malheureusement trop tard, pour tous ces bons moments que tu m'as apporté.

"C'est pas faux."

Franck Pitiot, *Kaamelott*, Livre I, *La Botte secrète*.

Résumé

La formation des noyaux planétaires métalliques est un évènement majeur pour l'évolution des propriétés physico-chimiques des planètes telluriques telles que nous les connaissons aujourd'hui. En effet, l'abondance des éléments sidérophiles (i.e. qui ont des affinités chimiques avec les phases métalliques) dans les manteaux planétaires s'explique par les conditions dans lesquelles se sont séparées les phases métalliques et silicatées. Au premier rang de ces conditions se trouvent la pression, la température et la fugacité d'oxygène. La distribution des éléments dans le noyau et le manteau ne peut en effet s'expliquer que pour un équilibre obtenu dans un océan magmatique profond, donc à haute pression et haute température ; et dans des conditions d'oxydo-réduction variables, dont l'évolution la plus probable est de passer d'un état réduit à un état oxydé.

Un autre paramètre important est la présence ou non d'eau dans l'océan magmatique primitif. En effet, nous disposons de plus en plus d'arguments permettant d'expliquer l'arrivée des éléments volatils, notamment l'eau, pendant l'accrétion, à partir de briques élémentaires qui contiennent ces éléments. Si l'eau est présente tout au long de l'accrétion, et donc pendant la ségrégation du noyau, elle peut donc avoir un effet sur ce dernier phénomène.

Dans cette hypothèse, nous avons mené des expériences de haute pression et haute température permettant de modéliser expérimentalement la formation du noyau en condition hydratée. Ces expériences nous ont permis de montrer que la présence d'eau a un effet sur l'évolution de l'état d'oxydation des manteaux planétaires. Cette évolution oxydo-réductive nous a permis de contraindre des modèles d'accrétion basés sur un mélange de chondrites EH et CI, qui confirment des modèles construits à partir de données isotopiques. Ces modèles nous ont permis de contraindre les concentrations primitives maximum en eau probables sur Terre (1,2-1,8 % pds.) et sur Mars (2,5-3,5 % pds.).

D'autre part, nous avons mis en évidence le caractère lithophile (i.e. qui a des affinités chimiques avec les phases silicatées) de l'hydrogène à haute pression, a contrario de plusieurs études pré-

cédentes. De ce fait, la différence entre les concentrations initiales élevées en eau que nous obtenons dans nos modèles d'accrétion et les concentrations en eau estimées sur Terre et sur Mars actuellement (2000 ppm et 200 ppm, respectivement) ne peut pas être expliquée par un réservoir d'hydrogène dans le noyau.

Enfin, pour améliorer les modèles de formation du noyau, nous avons mis en évidence, par des modèles numériques, l'effet important de la viscosité de l'océan magmatique sur le taux d'équilibre entre noyaux et manteaux des planètes telluriques. Cela nous mène à ré-évaluer les modèles de formation des planètes telluriques basés sur des résultats expérimentaux à l'équilibre, notamment l'extension maximale de l'océan magmatique. L'évolution de la viscosité de l'océan magmatique a donc un impact important sur la composition finale des noyaux planétaires (par exemple les teneurs en soufre, oxygène ou silicium des noyaux terrestres et martiens).

Mots clés :

Accrétion ; Ségrégation Noyau/Manteau ; Expériences HP-HT

Hydrogène ; Eau ; Océan Magmatique profond hydraté

Budgets primordial en volatils ; Fugacité d'oxygène ; Etat d'oxydation des planètes

Viscosité ; Régimes d'écoulement ; Modèles d'accrétion

Abstract

The formation of the metallic planetary cores is a major event regarding to the evolution of physical and chemical properties of the telluric planets as we know it today. Indeed, the siderophile elements (i.e. which has affinities with metallic phases) abundances in planetary mantles is explained by the conditions of core-mantle segregation. Among these conditions, pressure, temperature and oxygen fugacity are the main ones controlling distribution of the elements between mantle and core. This distribution can only be explained by an equilibrium between metal and silicate obtained in a deep magma ocean, which implies high pressure and high temperature of equilibrium. Moreover, the oxygen fugacity must have varied during core-mantle segregation, in a reduced-to-oxidized path most probably.

Another important parameter is whether or not water is present in the primordial magma ocean. Indeed, we now have more and more lines of evidences showing that the volatile elements, especially water, arrived during accretion and therefore during the core-mantle segregation, which means that water can have an effect on the latter phenomenon.

Considering this hypothesis, we performed several high pressure-high temperature experiments which allowed us to model the formation of the core under hydrous conditions. These experiments demonstrated that water has a significant effect on the redox state evolution of planetary mantles. We use this redox evolution to constrain models of planetary accretions, based on a mix of EH and CI chondrites, showing a good agreement with models based on isotopic data. The output of these models is the maximum initial concentration in water on the Earth (1.2 -1.8 %wt) and on Mars (2.5-3.5 %wt).

Furthermore, these experiments showed a lithophile behavior (i.e. which has affinities with silicated phases) of hydrogen at high pressures, contrary to previous studies. Therefore, the difference between high initial concentrations in water yielded by our accretion models and the estimated actual concentrations on the Earth and Mars (2000 ppm and 200 ppm, respectively) cannot be explained by a hydrogen reservoir in the core.

Finally, to improve the models of core-mantle segregation, we showed by numerical simulations the important effect of the magma ocean viscosity on the equilibrium between planetary mantles and cores. It led us to reevaluate the models of accretion based on experimental data, especially the maximum extent of magma oceans. The evolution of the magma ocean viscosity has therefore significant implications on the final composition of planetary cores (for instance on the sulfur, oxygen and silicon content of the Earth's and Mars' core).

Keywords :

Accretion ; Core-Mantle Segregation ; HP-HT Experiments

Hydrogen ; Water ; Deep Hydrous Magma Ocean

Primordial Budget in volatiles elements ; Oxygen fugacity ; Planetary oxidation state

Viscosity ; Fluid flow regimes ; Accretion Models

Table des matières

Introduction Générale	18
1 Propriétés, Origines, Similitudes et Différences entre la Terre et Mars.	23
1.1 Structure du système solaire	23
1.2 Propriétés des planètes telluriques	26
1.2.1 Observations astronomiques et structure interne	27
1.2.2 Apport des données sismiques	28
1.2.3 Pétrologie expérimentale : interprétations et extrapolations des données sismiques	32
1.2.4 Structures des planètes telluriques et importance de la chimie	38
1.3 Compositions chimiques des planètes : cosmochimie et géochimie	39
1.3.1 Cosmochimie : composition du système solaire	39
1.3.2 Modèles chimiques de la Terre	47
1.3.3 Modèles chimiques de Mars	49
1.3.4 Modèles planétaires d'après la géochimie isotopique : concept des briques élémentaires	52
1.4 Modèles dynamiques de formation du système solaire	55
1.4.1 Modèle numérique de mise en résonance des planètes gazeuses : le "Nice Model"	56
1.4.2 Le Grand Tack Scenario	58
1.5 Accrétion et différenciation : l'océan magmatique	60
1.5.1 Le problème des éléments sidérophiles en excès	61
1.5.2 Variations de la fugacité d'oxygène : conditions d'oxydo-réduction lors de l'accrétion	67
1.5.3 Echelle de temps pour la ségrégation noyau/manteau	70

1.5.4	Datation relative de la formation du noyau par le système Hf-W	71
1.5.5	Mécanismes d'équilibre dans un océan magmatique	72
1.6	L'origine des éléments volatils sur la Terre et sur Mars	76
1.6.1	Budget actuel en C et H des planètes	76
1.6.2	Origines des volatils	77
1.6.3	Les éléments volatils dans le contexte d'accrétion	79
1.7	Résumé et présentation du travail de thèse	83
2	Méthodes expérimentales et analytiques	87
2.1	Expériences Haute Pression-Haute Température	87
2.1.1	Composition de la charge expérimentale	87
2.1.2	Expériences sur les presses multi-enclumes	90
2.1.3	Récupération des charges expérimentales	97
2.2	Analyses chimiques de la composition des expériences	98
2.2.1	Microsonde Electronique	98
2.2.2	Laser Ablation ICP - MS	99
2.2.3	Microscopie Electronique à Balayage	102
2.2.4	Spectroscopie : Raman et FTIR	104
3	Effet de l'eau sur le partage métal-silicate de Ni, Co, V, Cr, Mn et Fe	113
3.1	Résumé de l'étude	113
3.2	Effect of H ₂ O on Metal-Silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe : Implications for the oxidation state of Earth and Mars	114
3.3	Conclusions	140
4	Partage métal-silicate de l'hydrogène : concentrations en H des noyaux planétaires	141
4.1	Résumé de l'étude	141
4.2	Low hydrogen contents in the cores of terrestrial planets	142
4.3	Supplementary Materials	154
4.4	Conclusions	169
5	Etude numérique de l'équilibre métal-silicate : implications sur les modèles de formations des planètes.	171
5.1	Résumé du travail en préparation	171

Table des Matières

5.2	Etude Préliminaire : Dynamics of core-mantle separation : influence of metal and silicate viscosity on the thermo-chemical equilibrium	172
5.3	Conclusions préliminaires et perspectives	228
6	Conclusions et perspectives	229
6.1	Synthèse générale : Effet de l'eau et modèles d'accrétion	229
6.2	Perspectives : Autres éléments volatils et autres modèles	231
6.2.1	Etude de l'effet du CO ₂ sur le partage des éléments	231
6.2.2	Modèles numériques	234
	Bibliographie	237
	Annexe	254

Introduction Générale

Cette thèse a pour but d'apporter des éléments nouveaux relatifs à la formation de la Terre et celle de Mars. Les planètes se forment par accréation d'objets issus de l'effondrement d'une nébuleuse stellaire, objets qui grandissent de plus en plus à mesure que le système se forme : on passe de poussières de tailles centimétriques à des objets métriques puis kilométriques, les planétésimaux (e.g. [Taylor, 2011](#)). Comprendre la composition actuelle des planètes ne peut se faire qu'en comprenant la compositions de ces composants primitifs. Cette composition est liée aux météorites, et en particulier à un type de météorites appelées chondrites, qui sont considérées comme les objets les plus primitifs du système solaire ([Krot *et al.*, 2005](#), et les références qui y sont citées). C'est à partir des abondances des éléments dans les chondrites qu'a été déterminée la composition des planètes, notamment à partir des chondrites carbonées de type CI, et les chondrites à enstatites, de type EH ([McDonough et Sun, 1995](#); [Javoy, 1995](#)).

Cependant, les chondrites sont des objets dits "indifférenciés", contrairement aux planètes telluriques qui se sont différenciées en une phase silicatée (le manteau) et une phase métallique (le noyau). De ce fait, les modèles de composition des planètes doivent tenir compte de la formation des noyaux planétaires. La ségrégation du noyau est un évènement majeur en ce qu'il se produit pendant l'accréation planétaire et retire une part des éléments du manteau, ce qui détermine la composition finale de ce dernier. Les conditions dans lesquelles se passent la ségrégation du manteau et du noyau sont donc des éléments qui permettent de comprendre la composition des planètes aujourd'hui. En particulier, sur Mars comme sur Terre, les abondances des éléments sidérophiles (i.e. les éléments qui préfèrent la phase métallique) normalisées aux chondrites sont supérieures aux abondances calculées si les noyaux de ces planètes s'étaient séparés chimiquement des manteaux depuis la surface ([Capobianco *et al.*, 1993](#); [Drake et Righter, 2002](#)). De ce fait, en utilisant les techniques de haute pression disponibles ([Boyd et England \(les presses pistons-cylindres, 1960\)](#); [Kawai et Endo \(les presses multi-enclumes, 1970\)](#); [Walker \(les presses multi-enclumes, 1991\)](#) et les cellules à enclumes de diamants [Weir *et al.* \(1959\)](#)),

on a pu expliquer les abondances d'éléments sidérophiles dans les manteaux planétaires par un équilibre noyau/manteau dans un océan magmatique profond (Li et Agee, 1996; Thibault et Walter, 1995).

L'équilibre dans un océan magmatique profond permet d'expliquer en grande partie les abondances d'éléments sidérophiles dans les manteaux terrestres. Cependant, il est encore nécessaire pour expliquer les abondances d'éléments hautement sidérophiles (Pt, Ru, Rh, Ir etc) dans le manteau terrestre de passer par l'hypothèse du Vernis Tardif, qui apporte en fin d'accrétion, après la formation du noyau, ces différents éléments (Médard *et al.*, 2015; Laurenz *et al.*, 2016). Cette hypothèse du vernis tardif a aussi été avancée pour expliquer l'origine des éléments volatils (C, H, N notamment) sur les planètes telluriques (Albarède, 2009). Cette hypothèse d'un apport tardif des éléments volatils se basait sur le fait que les éléments volatils ne se condensent qu'à faible température (Albarede *et al.*, 2013), donc loin du centre de la nébuleuse, et arrivent en fin d'accrétion, quand la température du système solaire interne a suffisamment baissé et la gravité des planètes suffisamment augmenté pour permettre aux planètes de retenir ces éléments. Cependant, des études thermodynamiques ont permis de montrer que ces éléments étaient présents dans le système solaire interne tout au long de l'accrétion, sous une forme adsorbée sur les roches composant les planétésimaux, ou incorporés dans des minéraux de ces mêmes roches (Drake, 2005, et les références qui y sont citées). Dans ce cas, les éléments volatils se sont accrétés avec tous les autres éléments dès le début de l'accrétion. Cette hypothèse est appuyée par des simulations numériques de formation du système solaire, du type N-Body, qui montrent un important mélange radial des planétésimaux lors de la formation des planètes (Chambers, 2004; Raymond *et al.*, 2004; Walsh *et al.*, 2011). De plus, des études sur les données isotopiques, notamment les mesures de rapport D/H, favorisent elles aussi un apport primordial des éléments volatils lors de l'accrétion plutôt que lors du vernis tardif (Marty, 2012; Sarafian *et al.*, 2014; Marty *et al.*, 2016).

Dans cette thèse nous avons donc considéré que la ségrégation noyau/manteau se fait dans un océan magmatique profond hydraté. La présence d'eau dans l'océan magmatique primitif change les conditions de formation du noyau, et nous nous sommes proposés d'étudier l'effet de l'eau sur le partage des éléments à haute pression et haute température. En effet, il existe peu d'études expérimentales considérant cette hypothèse d'un océan magmatique hydraté, et celles existantes se sont limitées à des pressions faibles et/ou des concentrations très élevées en eau, voire en présence d'autres éléments volatils (CO₂, CH₄) qui compliquent les interprétations

(Jana et Walker, 1999; Richter et Drake, 1999; Li *et al.*, 2015).

L'hypothèse de l'océan magmatique profond est basée sur des expériences à haute pression et haute température (expériences HP-HT), dont les résultats sont toujours à l'équilibre. De ce fait, les modèles d'accrétion et de ségrégation sont construits pour la plupart en considérant que l'équilibre chimique entre le noyau et le manteau est atteint, que ce soit pour des modèles de formation en une étape (par exemple le modèle de Siebert *et al.*, 2011), ou des modèles de ségrégation continue (par exemple le modèle de Wade et Wood, 2005). Cependant, si équilibre il y a, il doit être atteint en relativement peu de temps (30 à 100 millions d'années), comme indiqué par les datations $^{182}\text{Hf}/^{182}\text{W}$ (Kleine *et al.*, 2002). Rubie *et al.* (2003), puis Rubie *et al.* (2011), ont montré que l'équilibre entre le noyau et le manteau ne peut être atteint rapidement que pour certains régimes d'écoulement du métal à travers l'océan magmatique. Ces régimes d'écoulement dépendent de plusieurs paramètres, notamment de la viscosité du liquide silicaté : plus la viscosité est élevée, plus le métal pourra former des diapirs stables (Samuel, 2012), et plus la viscosité est faible, plus ces diapirs pourront se fractionner, ce qui favorise l'équilibre entre métal et silicate (Deguen *et al.*, 2014; Wacheul *et al.*, 2014). Les expériences HP-HT ne permettent pas (ou difficilement) de modéliser des écoulements de métal dans un liquide silicaté. De ce fait, les études numériques (par exemple Ulvrová *et al.*, 2011; Samuel, 2012) sont un bon moyen d'évaluer le taux d'équilibre entre métal et silicate. Dans cette thèse, nous avons ainsi étudié numériquement l'effet de la viscosité sur la ségrégation noyau/manteau, afin d'améliorer nos propres modèles construits à partir des données expérimentales.

En résumé, cette thèse a donc pour but d'apporter des éléments de réponse sur les questions suivantes :

- Peut-on expliquer les différences de composition entre Mars et la Terre par les conditions d'équilibre noyau/manteau ou par une différence de composition entre briques élémentaires pour chacune des deux planètes ?
- Est-il possible d'avoir une concentration non-négligeable en hydrogène dans les noyaux planétaires ?
- Quel est le budget initial en eau pour chacune des deux planètes, et quel est le rôle de cet élément dans la différenciation des planètes ?
- Quel est l'effet de la viscosité sur l'équilibre chimique entre métal et silicate ? Comment améliorer les modèles de ségrégation noyau/manteau en tenant compte de cet effet ?

Pour tenter de répondre à ces questions nous proposons dans le chapitre 1 un état de l'art permettant de mieux cerner les problématiques évoquées ici. Puis nous présentons les protocoles expérimentaux et analytiques que nous avons mis en place dans le chapitre 2. Ces protocoles expérimentaux ont ensuite été mis en application, et nous ont permis de mener une quarantaine d'expériences sur la presse multi-enclume du Laboratoire Magmas et Volcans.

Les résultats de ces expériences sont détaillés dans le chapitre 3. Ces résultats nous ont permis de mettre en évidence un effet quasi-nul de l'eau sur le partage d'autres éléments sidérophiles (Ni, Co, V, Cr et Mn), ainsi qu'un effet important sur les conditions d'oxydation des manteaux primitifs. Ce dernier effet nous a permis de construire des modèles d'accrétion de la Terre et de Mars basés sur l'évolution de l'état d'oxydation des manteaux planétaires à partir de chondrites EH et CI. Ces modèles nous ont permis d'évaluer la concentration primitive en eau maximum sur chacune des deux planètes (1,2 - 1,8 % pds sur Terre et 2,5 - 3,5 % pds sur Mars).

Dans le chapitre 4, nous avons aussi utilisé les expériences de partage métal/silicate pour contraindre le comportement de l'hydrogène lors de la ségrégation noyau/manteau. Nous montrons dans ce chapitre que l'hydrogène a un comportement plus lithophile que sidérophile, contrairement à ce qui était admis précédemment.

Le chapitre 5 présente l'étude préliminaire numérique que nous avons menée afin de contraindre l'effet de la viscosité sur l'équilibre métal/silicate. Nous montrons que cet équilibre est favorisé pour des écoulement turbulents. Le degré de turbulence (caractérisé par le nombre de Reynolds) choisi dans un modèle d'accrétion change l'extension maximale de l'océan magmatique et donc la composition finale du noyau (notamment la teneur en Si et S).

Enfin, le chapitre 6 résume l'ensemble des conclusions des chapitres précédents, et présente les perspectives de recherches qui s'ouvrent à partir des études expérimentales et numériques que nous avons menées, notamment l'étude de l'effet du carbone sur le partage des éléments, et l'amélioration des modèles numériques proposés dans la thèse (paramètres complémentaires, modèles 3D).

Chapitre 1

Propriétés, Origines, Similitudes et Différences entre la Terre et Mars.

Dans ce chapitre sont présentées quelques notions pour la compréhension de notre étude relative aux processus de formation et différenciation des planètes. En premier lieu seront présentées la structure du système solaire, les compositions et structures internes des planètes. On présentera ensuite les différentes hypothèses précédemment avancées sur la formation du système solaire dans son ensemble et des planètes telluriques en particulier, ainsi que les premières étapes de l'évolution des planètes telluriques (différenciation, refroidissement par exemple), et les contraintes temporelles associées. Enfin, la dernière partie présente les hypothèses que nous avons choisies pour définir le travail qui a fait l'objet de cette thèse, ainsi que le détail de la problématique que nous avons tenté de résoudre.

1.1 Structure du système solaire

Pour comprendre la formation de la Terre comme celle de Mars, il est nécessaire de comprendre la structure du système solaire. Si certaines planètes (étymologiquement " $\pi\lambda\alpha\nu\eta\tau\eta\varsigma$ ", soit "les corps errants") visibles à l'œil nu sont connues depuis l'époque de la Grèce antique, l'observation à l'aide de lunettes optiques dans un premier temps, puis via des télescopes de plus en plus perfectionnés (par exemple le Hubble Project) a permis d'affiner notre compréhension de la composition et de la structure du système solaire.

La première représentation moderne du système solaire, héliocentrique, a été proposée par Copernic en 1543 (cf. Figure 1.1); et a été améliorée par Kepler (*Astronomia Nova*, 1609), qui

a déterminé les lois empiriques du mouvement des planètes. Par la suite, Newton (*Principia Mathematica*, 1687) s'est servi de ces travaux pour mettre en évidence la loi de gravitation universelle.

Les lois de gravitation et l'observation des orbites ont permis de mettre en évidence plusieurs objets par le calcul (Neptune, en 1846 ; Pluton en 1930). Ces observations et ces calculs permettent aujourd'hui d'avoir une idée assez claire de la structure du système solaire. Ce dernier se divise en plusieurs parties :

- Le Soleil, concentrant 98.8% de la masse du système, qui est un des foyers de chaque ellipse décrite par chaque objet du système orbitant autour du Soleil. Sa position sert de référence pour toutes les distances de révolution des objets du système solaire, exprimées en unités astronomiques (1 U.A. = 149 597 870,700 km, soit la distance Terre-Soleil).
- Les planètes internes, dites telluriques, comprenant Mercure, Venus, Terre et Mars (dans leur ordre de proximité par rapport au Soleil), dont les orbites s'étendent de 0.39 U.A. (Mercure) à 1.5 U.A. (Mars).
- La ceinture d'astéroïdes, composée de nombreux corps relativement petits et denses, dont la masse totale est estimée à $3-3.5 \cdot 10^{21}$ kg. Ces objets orbitent dans une zone comprise entre 1.75 et 4.5 U.A.
- Les planètes gazeuses, comprenant Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune (dans leur ordre de proximité par rapport au Soleil) orbitant entre 5.2 U.A. (Jupiter) et 30 U.A. Ces planètes sont des objets de grandes tailles et de faibles densités (par exemple la densité de Jupiter est de 1328 kg/m^3 pour un rayon équatorial de 71 492 km).
- La ceinture de Kuiper, comportant différents objets petits, riches en glaces, relativement denses et orbitant entre 30 à 55 U.A. L'essentiel de ces objets sont des planètes naines (Pluton, Ceres) et des comètes à courte période.
- La zone externe du système solaire, au delà de 55 U.A., et dont l'étendue fait débat. L'étendue minimum est définie par l'héliosphère, c'est-à-dire la zone où l'effet du vent solaire est encore non-négligeable, et s'étend jusqu'à 95 U.A. Dans cette hypothèse, seule une partie du nuage d'Oort (composé de petits objets de glaces variées et de comètes à longue périodes) est prise en compte, tandis qu'une hypothèse estimant que le nuage d'Oort est entièrement compris dans le système solaire déporte la limite externe du système de 50 000 à 350 000 U.A.

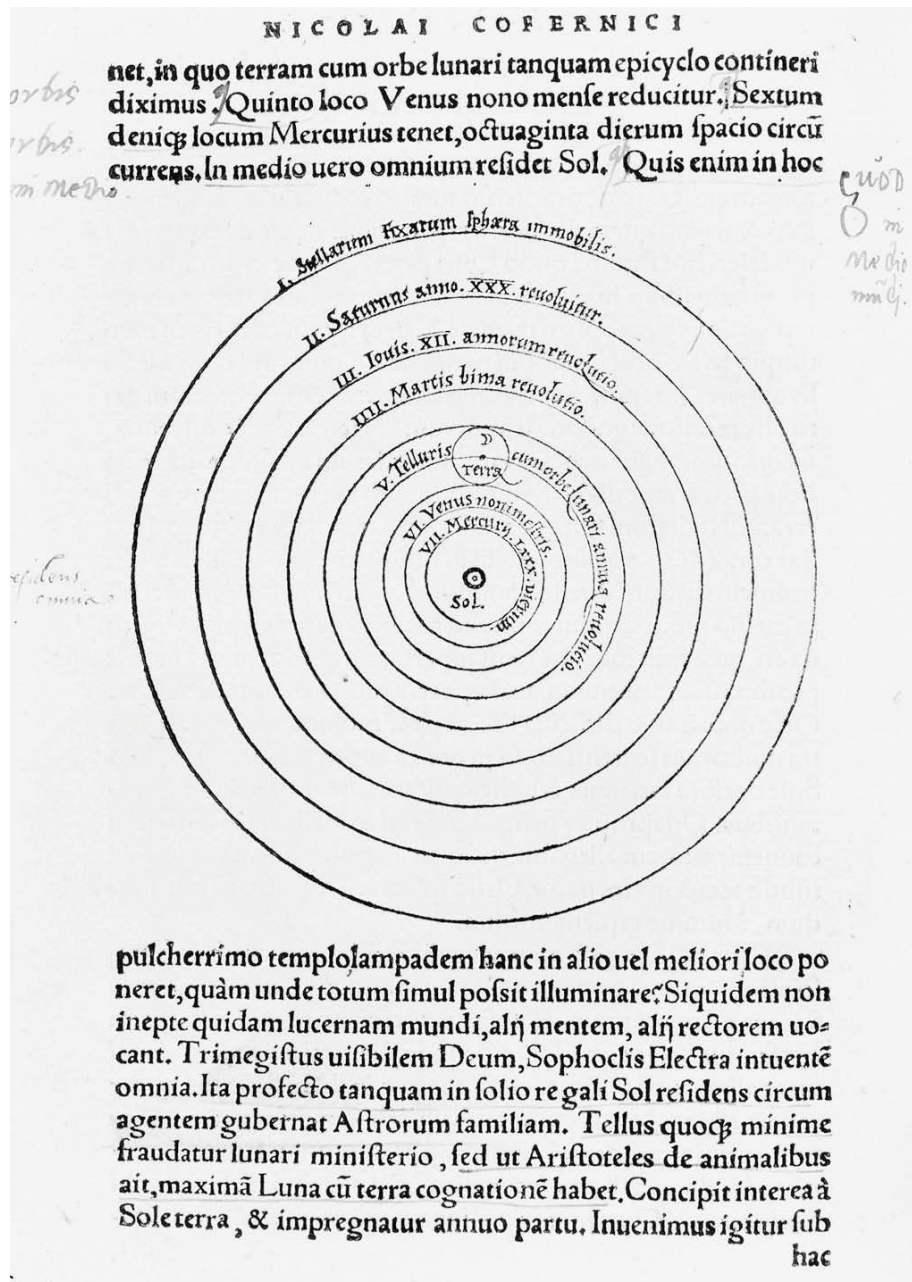


FIGURE 1.1 – Une des premières représentations héliocentriques du système solaire (où le soleil est représenté au centre du système), publiée par Nicolas Copernic dans le *De revolutionibus corpus coelestium* en 1543. Beaucoup d'objets ne sont pas représentés, et les orbites sont incorrectes, mais cette structure de base sera toujours conservée, bien qu'améliorée par d'autres auteurs au cours du temps. Illustration : Gallica.fr, BNF.

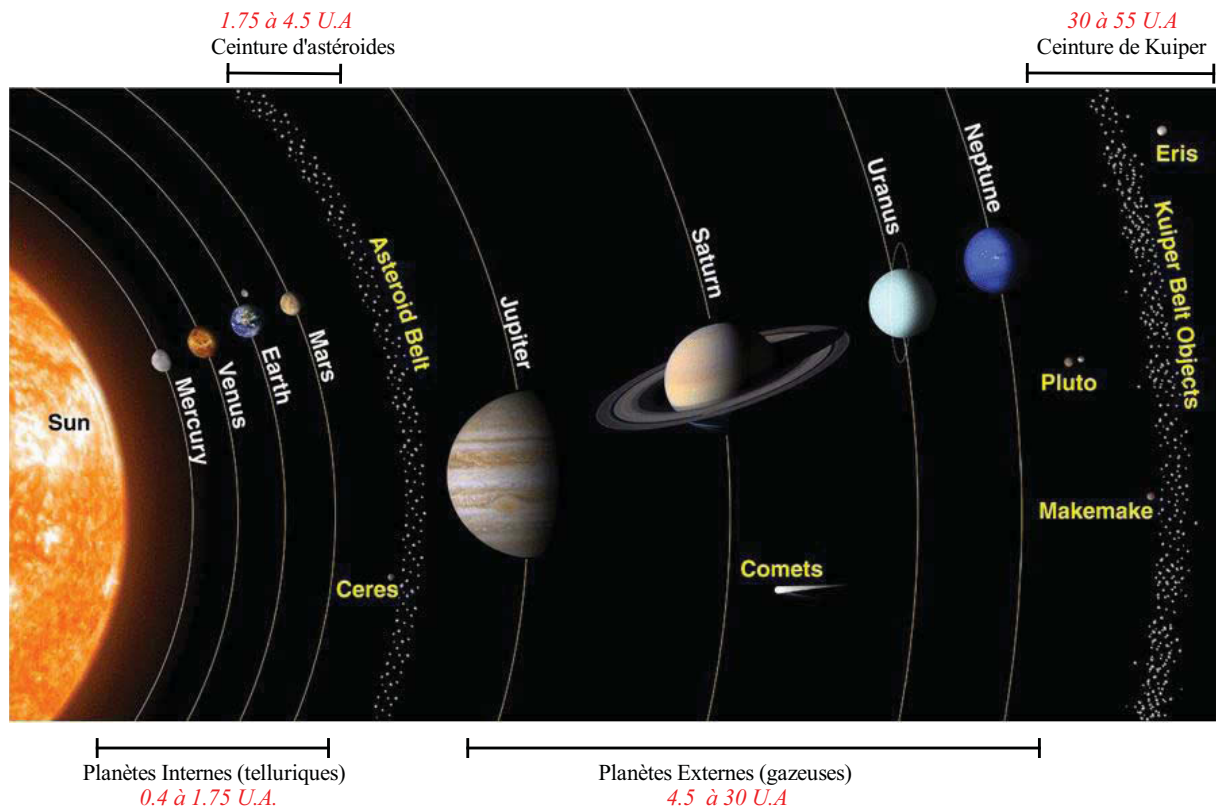


FIGURE 1.2 – Schéma du système solaire mettant en évidence les différentes zones qui le composent. L'échelle est variable selon les zones pour permettre la lisibilité. Image modifiée d'après <http://spaceplace.nasa.gov/ice-dwarf/en/>.

La Terre et Mars sont deux planètes du système solaire interne, partageant donc un certain nombre de caractéristiques communes qui permettent de les classer dans le groupe des planètes telluriques. Ces caractéristiques (gamme de densités, nature des sols, gamme de tailles) communes à toutes les planètes telluriques masquent des différences importantes entre chaque planète tellurique.

1.2 Propriétés des planètes telluriques

Afin de mieux appréhender les processus qui régissent les formations des planètes, il est nécessaire de connaître leurs compositions chimiques d'une part et leurs structures internes d'autre part. Les structures internes des planètes sont déduites de plusieurs observations essentiellement astronomiques et géophysiques (sismologie gravimétrie, mesures des flux de chaleur), ainsi qu'expérimentales, notamment les expériences de haute pression qui permettent en partie de discriminer les résultats des modèles géophysiques.

1.2.1 Observations astronomiques et structure interne

Les premières informations sur la structure interne de la Terre comme de Mars proviennent de la détermination de la masse des planètes, en utilisant les lois de Newton et de Kepler ainsi que les résultats de l'expérience de [Cavendish \(1798, Figure 1.3\)](#).

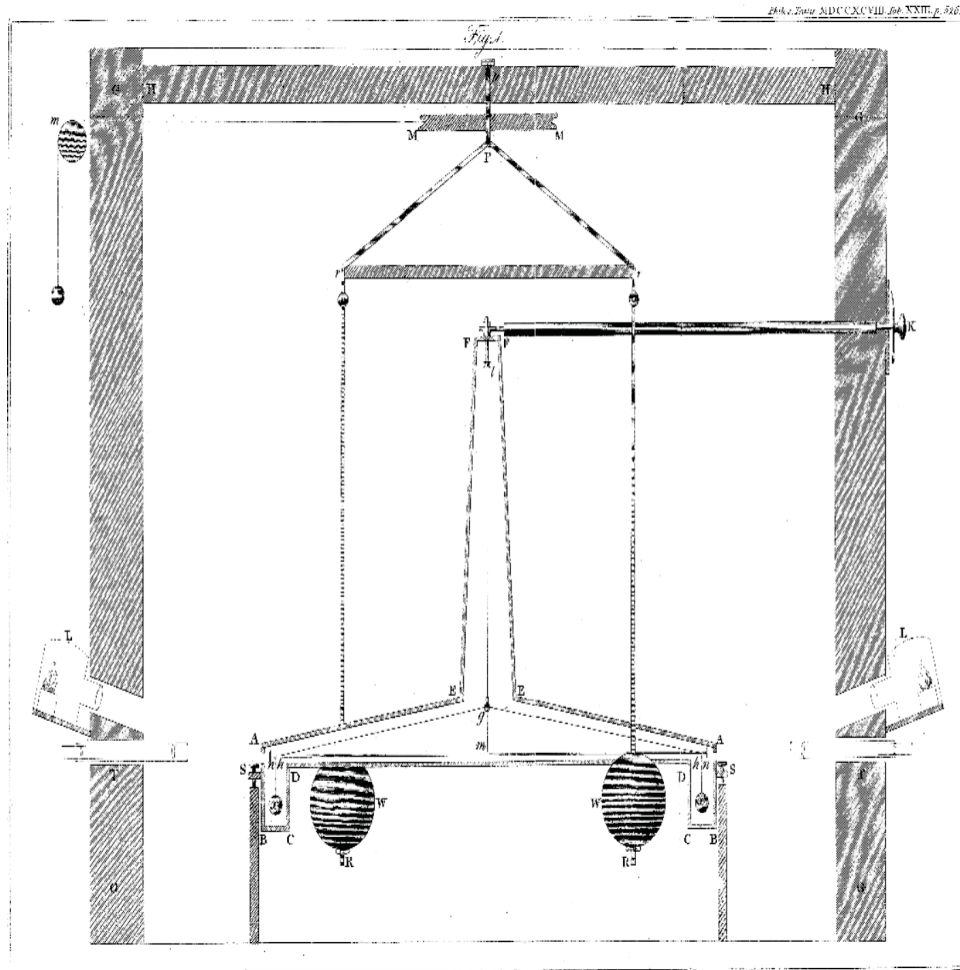


FIGURE 1.3 – Schéma original, publié en 1798, de l'expérience de détermination de la constante gravitationnelle de [Cavendish \(1798\)](#). Cette expérience utilise le principe fondamental de la dynamique (énoncé par Newton) de la manière suivante : les masses les plus petites sont déplacées de part et d'autre de la balance de torsion selon un angle donné puis retournent à leurs positions d'équilibre par oscillations successives qui s'atténuent. La deuxième loi de Newton permet d'exprimer le mouvement angulaire en fonction des masses des quatre billes, de la longueur du fil central et de la constante gravitationnelle. A l'équilibre, à cause de la constante de torsion du fil, les petites billes ne retournent pas à leurs positions initiale ($\alpha = 0$) mais forment un angle non-nul. Connaissant la constante de torsion du fil (déterminée par une série d'expériences), on peut remonter à la constante gravitationnelle. En couplant cette constante avec la troisième loi de Kepler, on peut alors déterminer la masse d'une planète.

En comparant les masses des planètes avec leurs tailles et leurs moments d'inertie, on remarque que l'ensemble du groupe des planètes telluriques a des densités globales relativement élevées : pour Mars, la densité moyenne est $3\,933\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, pour la Terre elle est de $5\,515\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Or, la densité des roches de surface sur Terre et sur Mars est de l'ordre de $2\,500\text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Cette différence avec la densité moyenne s'explique en partie par l'augmentation de densité des roches silicatées avec la profondeur (d'où la différence de densité entre la Terre et Mars) mais aussi par la présence d'un noyau de taille relative variable ($\sim 32\%$ de la masse sur Terre, $\sim 20\%$ sur Mars) composé d'éléments lourds métalliques. La nature métallique des éléments du noyau est mise en évidence par la présence d'un champ magnétique, actif dans le cas de la Terre, fossile dans le cas de Mars. La présence de ce champ magnétique actif sur Terre est observable depuis l'invention de la boussole, tandis qu'il a fallu attendre diverses missions d'exploration et d'observation orbitale martienne pour montrer la présence d'un champ magnétique fossile sur Mars. Ce champ magnétique a disparu relativement rapidement (à l'époque Noachienne, soit il y a 3.7 Milliards d'années), ce que montre la disparition du champ magnétique rémanent de surface pour des cratères post-Noachien (cf. Figure 1.4, [Connerney et al., 2001](#)).

Ces interprétations sur la structure interne des planètes sont confirmées par l'étude des ondes sismiques sur Terre, études qui ont permis de déterminer de manière assez précise l'organisation radiale, en différentes couches successives, de l'intérieur de la Terre.

1.2.2 Apport des données sismiques

En l'état actuel des connaissances et des techniques, il est impossible d'étudier des échantillons de roches terrestres provenant de profondeurs supérieures à 700 km. Deux sources d'échantillons de roches profondes sont possibles : les forages, dont le plus profond ne dépasse pas 12 km de profondeur (forage sg3 de la péninsule de Kola, entre 1970 et 1989) ; et les roches remontées par des éruptions volcaniques qui amènent en surface des roches du manteau, dont les plus profondes sont remontées depuis la zone de transition (soit 670-700 km), souvent sous la forme d'inclusions à l'intérieur de diamants (e.g. [Pearson et al. \(2014\)](#)). Le développement de la sismologie depuis la fin du XIX^{ème} siècle a permis de palier ce manque d'échantillons. En effet, lors des séismes différentes ondes très énergétiques sont émises. Parmi ces ondes, les ondes P (ondes de compressions) et les ondes S (ondes de cisaillement) sont des ondes de volumes qui peuvent traverser l'ensemble de la Terre. Les ondes de Rayleigh et de Love sont quant à elles

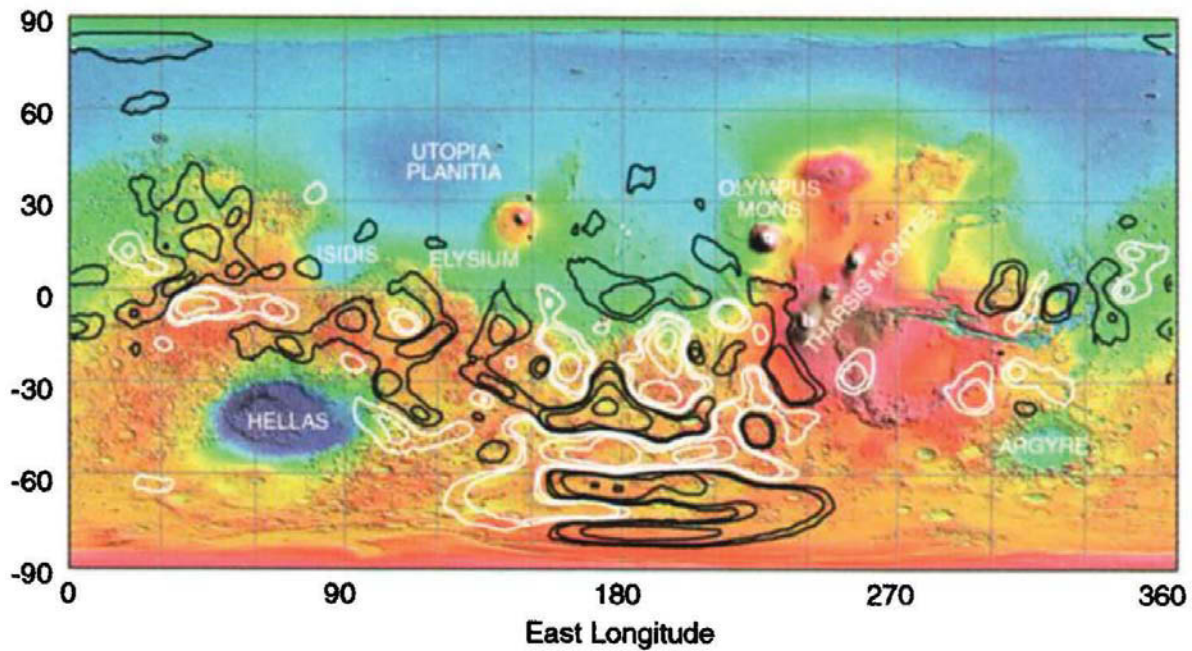


FIGURE 1.4 – Carte du magnétisme rémanent sur Mars obtenue pendant la mission du Mars Global Surveyor (1997-2006). Les lignes d'isomagnétisme sont tracées pour les valeurs 10, 20, 50, 100 et 200 nT (en noir pour les valeurs négatives et en blanc pour les valeurs positives). La valeur nulle du champ magnétique dans le cratère Hella démontre l'inactivité du champ magnétique martien passé la période noachienne. D'après [Connerney et al. \(2001\)](#).

des ondes de surface, ne se déplaçant que dans les couches superficielles de la Terre, provoquant l'essentiel des destructions lors d'un séisme, mais n'apportant pas d'informations quant à la structure interne de la Terre. Il existe des différences de temps d'arrivée des ondes P et S d'un même séisme entre l'hypocentre du séisme et les sismographes. Ces différences de temps d'arrivée sont dues aux phénomènes de réflexion et réfraction des ondes à chaque fois qu'une onde traverse un milieu aux propriétés différentes. Ces différences ont permis de mettre en évidence les principales couches composant la Terre, délimitées par des discontinuités sismiques majeures :

- i La discontinuité de Mohorovičić (Moho), séparant la croûte du manteau dont la profondeur varie de 0 à 10 km environ pour la croûte océanique, et de 10 à 70 km environ pour la croûte continentale (en moyenne 30 km de profondeur). Cette discontinuité est mise en évidence par la mesure des temps d'arrivée précoces de certaines ondes P, qui ne s'expliquent que par une réfraction sur la discontinuité entre croûte et manteau ([Mohorovičić, 1992](#)).

- ii La discontinuité de Gutenberg (Core-Mantle Boundary, séparant le noyau liquide et le manteau, qui est à l'origine de la zone d'ombre des ondes P entre 106 et 142° et la disparition des ondes S (Gutenberg, 1914, 1960), à 2900 km de profondeur.
- iii La discontinuité de Lehman, séparant la noyau liquide de la graine (ou noyau interne) solide, expliquant la réapparition d'ondes S (Lehmann, 1934, 1937).

A ces trois discontinuités ayant des effets importants sur les ondes sismiques sont associées d'autres discontinuités provoquant des effets moins nets sur les ondes sismiques, qui délimitent des zones internes du manteau pour l'essentiel : par exemple la low velocity zone entre le manteau lithosphérique et le manteau asthénosphérique (120-220 km) ou la transition manteau supérieur/manteau inférieur à 670 km de profondeur (transition de phase ringwoodite/bridgmanite).

Dans l'ensemble, les observations des temps d'arrivées des ondes P et S (ainsi que de leurs précurseurs, leurs ondes réfléchies ou réfractées), permettent d'établir des profils de vitesse des ondes sismiques en fonction de la profondeur. Ces vitesses sont reliées aux modules de compression et de cisaillement du matériau traversé, ainsi qu'à sa densité. Cela a permis à Dziewonski et Anderson (1981) de proposer un modèle global d'évolution de la densité en fonction de la profondeur. Ce modèle, dit modèle PREM (Preliminary Reference Earth Model) met en évidence la structuration de la Terre en un noyau (dont un noyau interne solide et un noyau externe liquide) métallique, un manteau inférieur (composé en majorité de bridgmanite) et supérieur (composé en majorité d'olivine), et une croûte peu épaisse en surface. A l'intérieur de ces structures principales, les roches ou métaux prédominants voient leurs densités respectives augmenter avec la profondeur (Figure 1.5).

Ce modèle, bien que nommé préliminaire, sert toujours de référence plus de trente ans après sa publication, pour la construction de différents modèles d'inversion, notamment la tomographie sismique permettant de mettre en évidence des zones plus ou moins chaudes du manteau. Dans le cadre de notre étude, l'information essentielle apportée par ce modèle est la structuration, au premier ordre, de la Terre en un noyau métallique (liquide et solide), un manteau silicaté et une croûte de faible épaisseur.

La sismologie confirme donc, indépendamment des observations astronomiques, la présence d'un noyau métallique sur Terre. La densité de ce noyau n'est compatible qu'avec un alliage métallique fer-nickel (à 90 %), avec la présence d'éléments plus légers (Birch, 1952). La nature

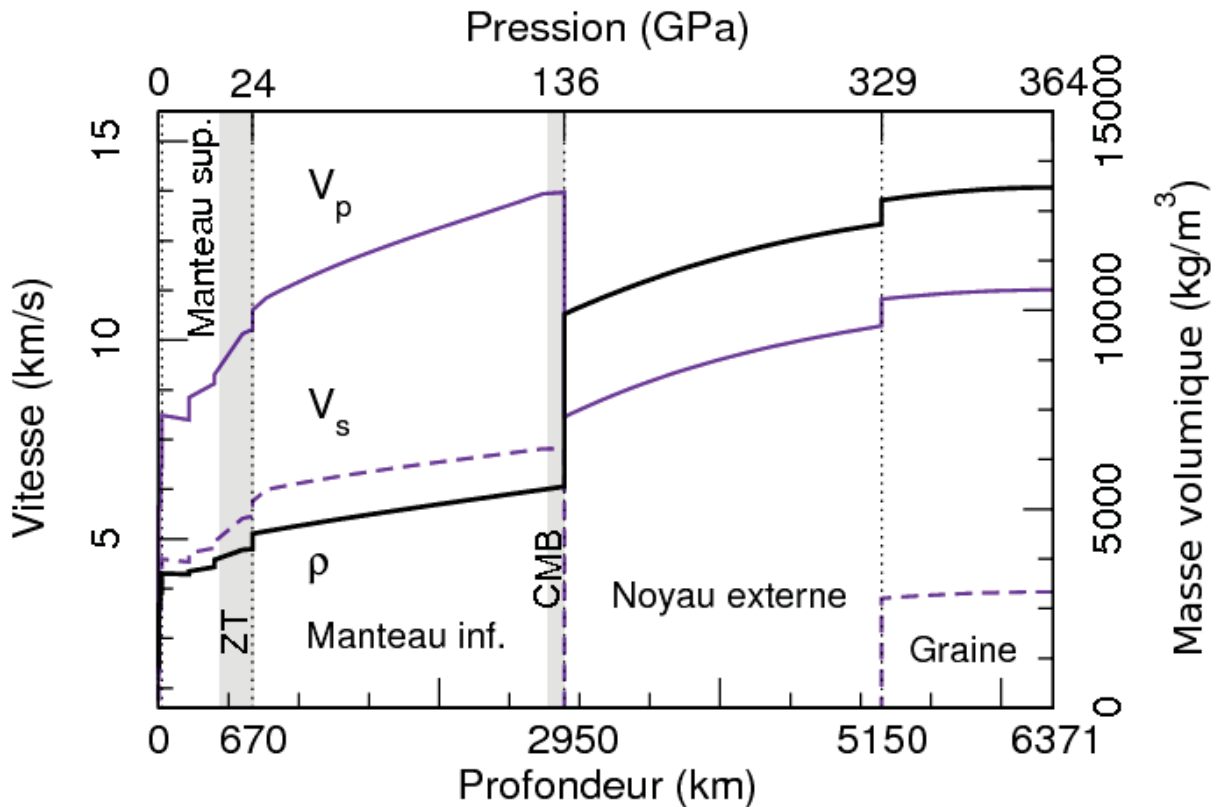


FIGURE 1.5 – Modèle PREM de variation des vitesses sismiques et de la densité en fonction de la profondeur. Les lignes violettes sont les vitesses des ondes sismiques (ligne continue pour les ondes P, ligne discontinue pour les ondes S), la ligne noire représente la densité. Les différentes couches sont précisées : on note clairement la discontinuité de Gutenberg (2950 km), avec un saut de densité (dû à la nature métallique du noyau) et la disparition des ondes S (due à l'état liquide du noyau); ainsi que la discontinuité de Lehman à 5100 km avec la réapparition des ondes S (créées à la réfraction des ondes P lors de leur passage dans le noyau interne solide). Les limites supérieures (Moho, LVZ etc...) dues à des changements de phase ou d'état dans le manteau sont visibles dans les variations plus faibles des vitesses sismiques entre 0 et 1000 km de profondeur. Les pressions équivalentes à la profondeur des principales limites géologiques sont indiquées sur l'axe horizontal supérieur. Image modifiée d'après *Dziewonski et Anderson (1981)* par la banque d'image de l'UMET (<http://umet.univ-lille1.fr>, ©C. Nisr.)

des éléments légers du noyau et leurs concentrations respectives sont encore mal connues et discutées aujourd'hui. Étant donné les fortes similitudes de densité entre planètes telluriques (Mercure, Venus, Terre et Mars), cette structure terrestre globale (croûte superficielle - manteau silicaté - noyau métallique) peut être extrapolée à toutes les planètes telluriques. Cependant, pour expliquer les différences de tailles, de composition en surface et de densités entre chaque planète tellurique il est nécessaire de nuancer ce modèle global, notamment en déterminant quelles sont les transitions de phases (qui dépendent essentiellement de la pression et de la tem-

pérature) à l'intérieur de chaque planète. De plus, les interprétations du modèle PREM pour la Terre en terme de variations de densité continues et de transitions de phases sont aussi dépendantes des connaissances relatives aux transitions de phases et changement d'état des minéraux et métaux qui composent les différentes couches.

1.2.3 Pétrologie expérimentale : interprétations et extrapolations des données sismiques

Les données sismiques ayant conduit à l'élaboration du modèle PREM sont interprétées à l'aune des données obtenues par, pour les couches les plus externes telles que la croûte et le manteau supérieur, l'observation des échantillons naturels de manteau (péridotites, ophiolites) remontés par des éruptions ou des mouvements tectoniques. Pour les couches les plus internes de la planète, il est nécessaire de réaliser des expériences simulant les conditions de pression et de température en profondeur, dont les résultats pourront permettre d'identifier les phases dont les propriétés sont compatibles avec le modèle PREM. De plus, ces données peuvent être extrapolées aux autres planètes, les lois thermodynamiques régissant les transitions de phases et les changements d'état étant les mêmes dans tout le système solaire.

Présentation des techniques de haute pression et haute température couramment utilisées.

Trois techniques expérimentales principales existent afin de reproduire les conditions qui prévalent à l'intérieur des planètes : la presse piston-cylindre, la presse multi-enclume et les cellules à enclumes de diamant. Les presses pistons cylindres, développée par [Boyd et England \(1960\)](#) (Figure 1.6) permettent d'atteindre des pressions de 1 à 5 GPa en routine ([Boyd et England, 1960](#)) et de 1 à 10 GPa pour des appareillages plus élaborés (appareils pressurisés sur les deux étages, voir [Léger, 2005](#)), correspondant à des profondeurs de 150 à 300 km (si on dérive la pression des données de densité du modèle PREM), et des températures variées qui dépendent du type d'assemblage (capsules, système de chauffage) utilisé. On peut ainsi reproduire les différents phénomènes (notamment les conditions de fusion partielle du manteau) affectant le manteau supérieur et la croûte.

Les presses multi-enclumes, utilisées dans cette étude et dont le fonctionnement est décrit plus en détail dans le chapitre 2, ont été développées par [Kawai et Endo \(1970\)](#), légèrement modifiées par [Walker \(1991\)](#) (Figure 1.7) pour les modèles plus récents, afin d'atteindre des pressions

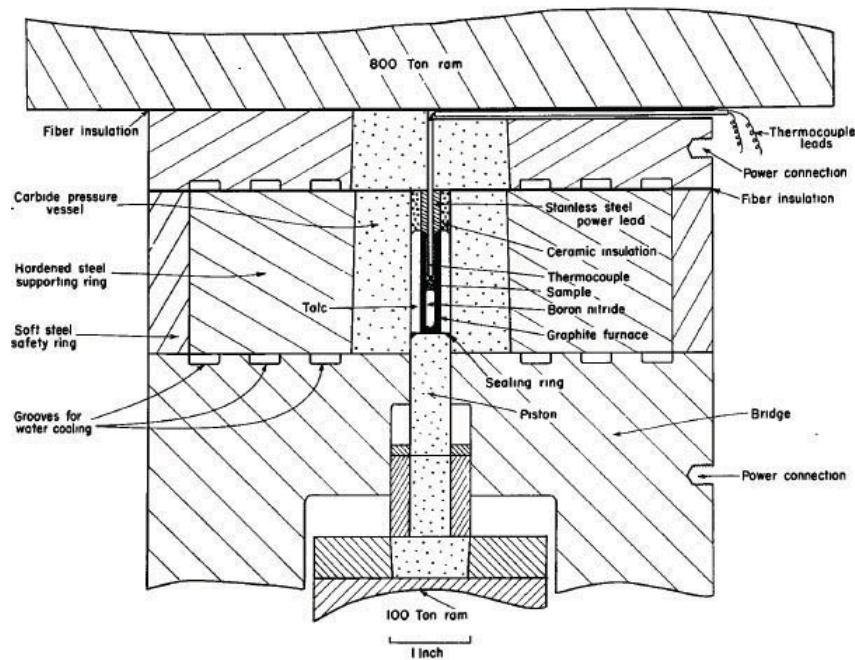


FIGURE 1.6 – Schéma d'une des premières presses pistons cylindre développées par *Boyd et England (1960)*. La pression est obtenue par le mouvement du piston inférieur pour un piston supérieur qui est fixe. Cette pression uniaxiale est transformée en pression hydrostatique par l'effet combiné du talc autour de l'échantillon et de la bombe en acier trempé qui empêche le fluage de l'assemblage sur les côtés. Le chauffage est résistif à travers l'acier de la bombe et le graphite autour de la capsule (ici en nitrure de bore). D'après *Boyd et England (1960)*.

supérieures à celles obtenues en piston-cylindre. Cette technique permet d'atteindre en routine des pressions de 25 GPa pour des assemblages classiques utilisant des enclumes en carbure de tungstène (voir chapitre 2). Plus récemment des pressions de 63 GPa à haute température (*Ito, 2006*), et de 100 GPa à température ambiante pour des assemblages utilisant des enclumes en diamants frittés (*Tange et al., 2008; Liebermann, 2011*). Ces pressions correspondent à la profondeur (sur Terre) de la zone de transition manteau inférieur/manteau supérieur (670 km, 25 GPa) et plus de la moitié de la distance jusqu'au noyau (environ 2000 km pour 63 GPa). Les températures que l'on peut atteindre en utilisant cette technique dépendent du système de chauffage utilisé et de sa stabilité à haute pression (graphite, rhénium, LaCrO_3), et peuvent atteindre jusqu'à 2500 - 3000 ° tout en restant stable.

Enfin, les cellules à enclume de diamant développées dans les années 1960 (*Weir et al., 1959*), permettent d'atteindre des pressions équivalentes à celles qui prévalent près du centre de la Terre (360-380 GPa), pour des tailles d'échantillons ne dépassant pas quelques microns à quelques dizaines de microns (pour atteindre des hautes pressions, il est nécessaire de réduire la taille des

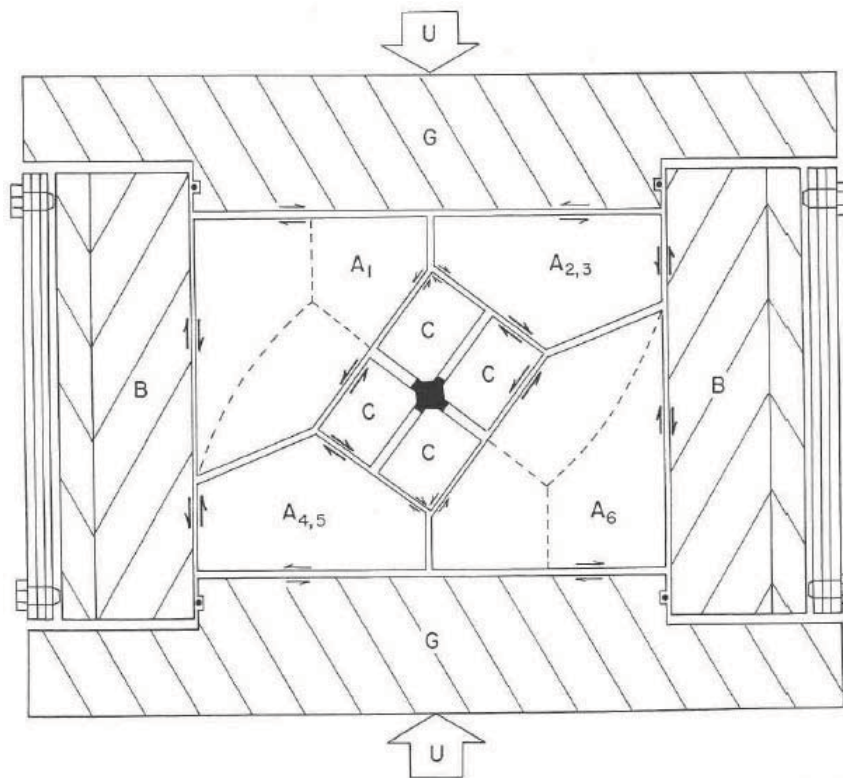


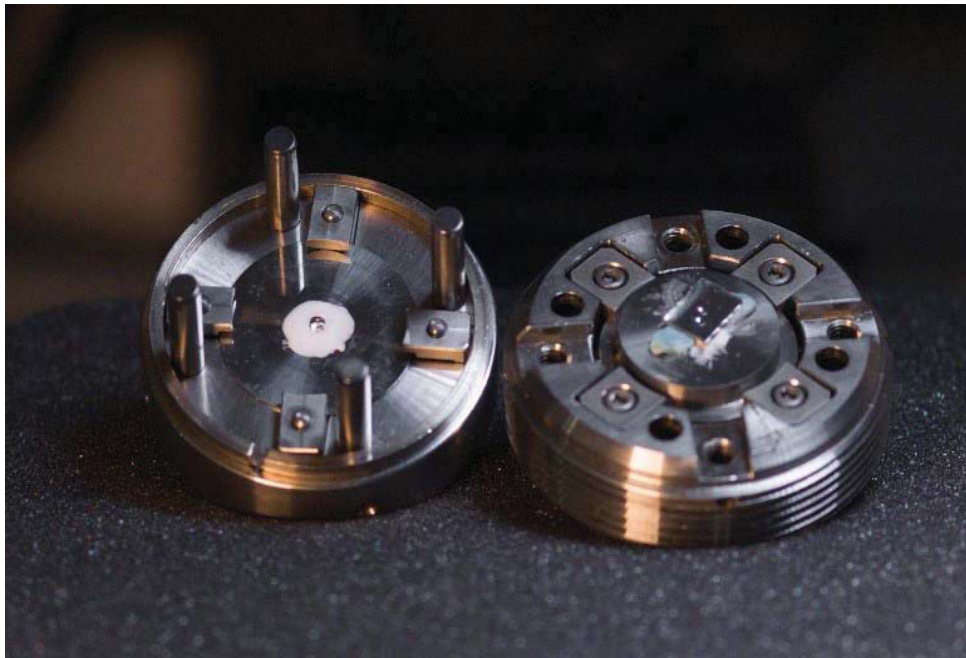
FIGURE 1.7 – Coupe de l'assemblage multi-enclume pendant la compression. *A* : enclumes primaires, *C* : enclumes en carbure de tungstène (secondaire). *G* et *B* sont les pistons transmettant la pression et l'enceinte de confinement respectivement. *U* est la pression hydraulique qui s'exerce sur l'assemblage. D'après Walker (1991).

tablettes du diamant en contact avec l'échantillon, et donc le diamètre de l'échantillon). Deux types de système de chauffage de ce type de cellules existent : le chauffage externe par résistivité électrique, qui chauffe l'ensemble de l'assemblage (diamants, joints et échantillon) ; et le chauffage par laser, qui ne chauffe que l'échantillon par contrôle de la confocalité du laser. Dans la première technique, la température est stable et facilement maîtrisable. Cependant, comme on chauffe l'ensemble de l'assemblage, lorsque l'on dépasse une température de 1000° sur les parties externes du diamant ce dernier se transforme en graphite et est petit à petit détruit. On peut augmenter la température atteinte en modifiant le système résistif pour le placer à l'intérieur de la cellule et en isolant les diamants de la partie chauffée (joints et échantillons), ce qui permet d'atteindre des températures de 1900 K (Zha *et al.*, 2008). Pour éviter le problème du chauffage du diamant et de sa destruction, et atteindre des températures très élevées (jusqu'à 5000 K), on utilise des systèmes laser développés depuis la fin des années 1980 (Bodea et Jeanloz, 1989). On focalise donc le ou les lasers sur l'échantillon, ce qui permet de ne chauffer que ce dernier, sans abimer les diamants ou le joint (Figure 1.8).

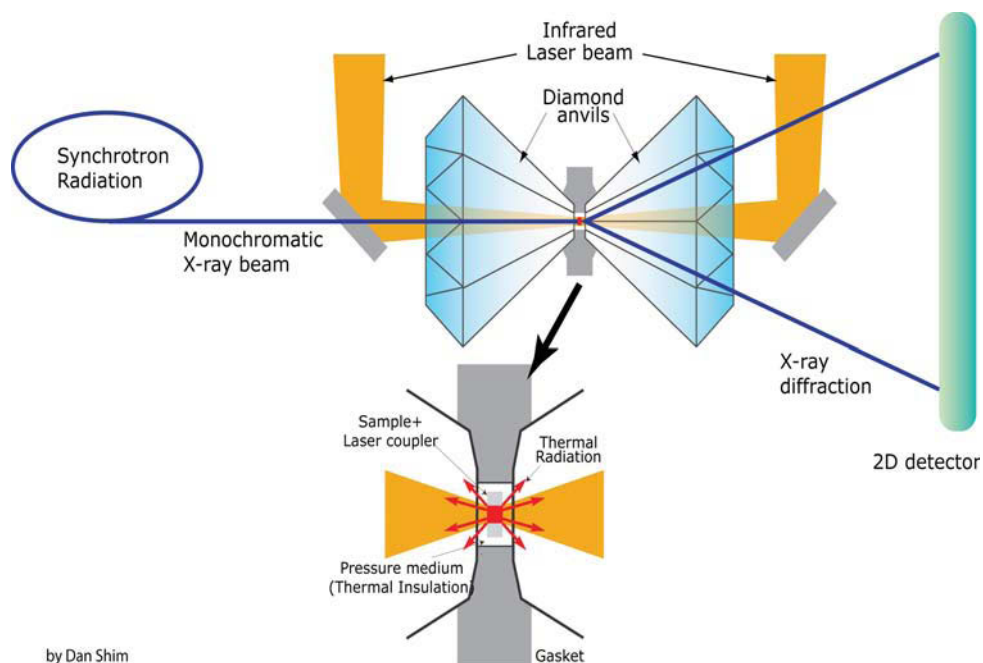
Cependant, cette technique de chauffage n'est pas aussi stable que le chauffage externe, à cause des variations d'intensité du faisceau ainsi que des mouvements éventuels de la zone chauffée, qui implique également un gradient plus ou moins élevé (de 0 à 100 K par microns) de température à l'intérieur même de l'échantillon (Sinmyo et Hirose, 2010, et les références qui y sont citées). De ce fait les incertitudes sur la température peuvent être élevées en valeurs absolues (jusqu'à 300-500 K, e.g. Tateno *et al.*, 2015), ou très faibles si le milieu transmetteur de pression est isolant (Sinmyo et Hirose, 2010).

Les techniques de haute pression et la minéralogie interne de la Terre.

Les techniques de haute pression permettent de construire des diagrammes de phases P-T qui permettent d'interpréter les données sismiques du modèle PREM. On peut ainsi confirmer le fait que les transitions de phase de l'olivine à haute pression, se transformant en wadsleyite à 410 km de profondeur et ringwoodite à 520 km sont à l'origine des variations de vitesse des ondes P dans la zone de transition (410- 670km sur la figure 1.5). Enfin à 670 km (environ 24 GPa et 2000 K, Okuchi *et al.* (2015) et les références qui y sont citées) l'olivine se transforme en brigmanite (anciennement appelée $MgSiO_3$ -perovskite) formant le manteau inférieur. On peut donc pour une composition donnée, suivre l'évolution des propriétés des minéraux : changement de phase ou changement d'état en fonction de la pression et température ainsi que les changements de densité et des propriétés élastiques associés. De plus, on peut tester la solubilité dans le métal des éléments légers à haute pression, donc proposer des éléments probables qui permettraient d'expliquer la densité du noyau. Ainsi, l'évolution des vitesses sismiques dans le manteau (Figure 1.5) peuvent être reliées en grande partie au diagramme de phases du manteau, comme présenté sur la Figure 1.9. L'évolution de la densité dans le noyau peut être aussi expliquée par la solubilité à haute pression d'éléments tels que Si (Fischer *et al.*, 2015), O (Frost *et al.*, 2010), C (Chi *et al.*, 2014) ou H (Okuchi, 1997) par exemple, voire Al ou Mg (Badro *et al.*, 2016). En effet, la densité du noyau obtenue par l'étude des ondes sismiques (Dziewonski et Anderson, 1981) ne correspond pas à la densité à haute pression du fer pur ou à la densité d'un alliage fer-nickel (Birch, 1964, et les références qui y sont citées). Le travail de résolution de la minéralogie des structures internes de la Terre est relativement aisé du fait de la combinaison de plusieurs techniques d'études indépendantes, notamment la sismologie et la pétrologie expérimentale. Pour les autres planètes, on peut utiliser les données astronomiques (masses, moment d'inertie, gravimétrie) et extrapoler les données pétrologiques et sismiques



(a)



by Dan Shim

(b)

FIGURE 1.8 – a) Photo d'une cellule à enclume de diamants. Source <http://www.esrf.eu/files/live/sites/www/files/news/general/2016/Xenon/Diamond-Anvil-Cell-ESRF-web.jpg> b) Schéma de fonctionnement de la cellule à enclume de diamant à chauffage laser. Le principe de l'utilisation des cellules à enclumes de diamant dans un synchrotron pour des études in situ est aussi figuré. Source : http://www.public.asu.edu/~sshim5/images/images/Shim_DACplusSynchrotron.png

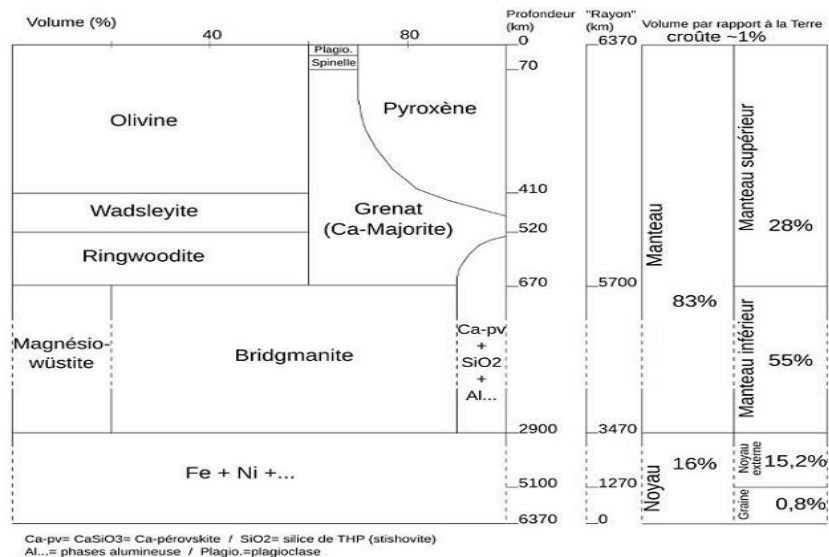


FIGURE 1.9 – Diagramme de phases présentant la minéralogie du manteau en fonction de la pression, ainsi que les parts relatives de chacun des minéraux dans le manteau. Image tirée de l'article de Dequincey & Thomas sur le site planet-terre (ENS de Lyon) <http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/bridgmanite-mineralogie-manteau.xml>.

pour déterminer les structures internes des planètes.

Détermination de la structure interne de Mars.

Dans le cas de Mars, le diagramme de la Figure 1.9 ne peut pas être extrapolé tel quel, étant donné que les gammes de pressions et de températures ne sont pas aussi élevées dans le manteau martien que sur Terre, du fait principalement de la différence de taille. De plus, la gamme d'échantillons analysables provenant de Mars sont des échantillons de surface : soit des météorites dites SNC (Shergottites-Nakhlites-Chassignites), qui sont des roches martiennes éjectées par impact et tombées ensuite sur Terre (McSween, 1994) ; soit les analyses des missions d'exploration de Mars par la NASA (Mars Rover, Curiosity). Enfin, il n'y a aucune donnée sismologique disponible pour cette planète à ce jour. En utilisant des compositions modèles pour Mars, on peut obtenir le détail de sa structure interne, d'autant plus facilement que la pression au niveau de la CMB (Core-Mantle Boundary, équivalent de la discontinuité de Gutenberg sur Terre) est relativement faible (25 GPa, soit une pression 5 fois moins élevée que sur Terre). Le résultat essentiel est la quasi absence de bridgmanite dans le manteau martien (Figure 1.10, Bertka et Fei, 1997). Cette absence de bridgmanite a des implications sur la densité de la planète, ainsi que sur l'évolution primordiale de la planète (notamment la ségrégation noyau/manteau et la

cristallisation de l'océan magmatique primordial).

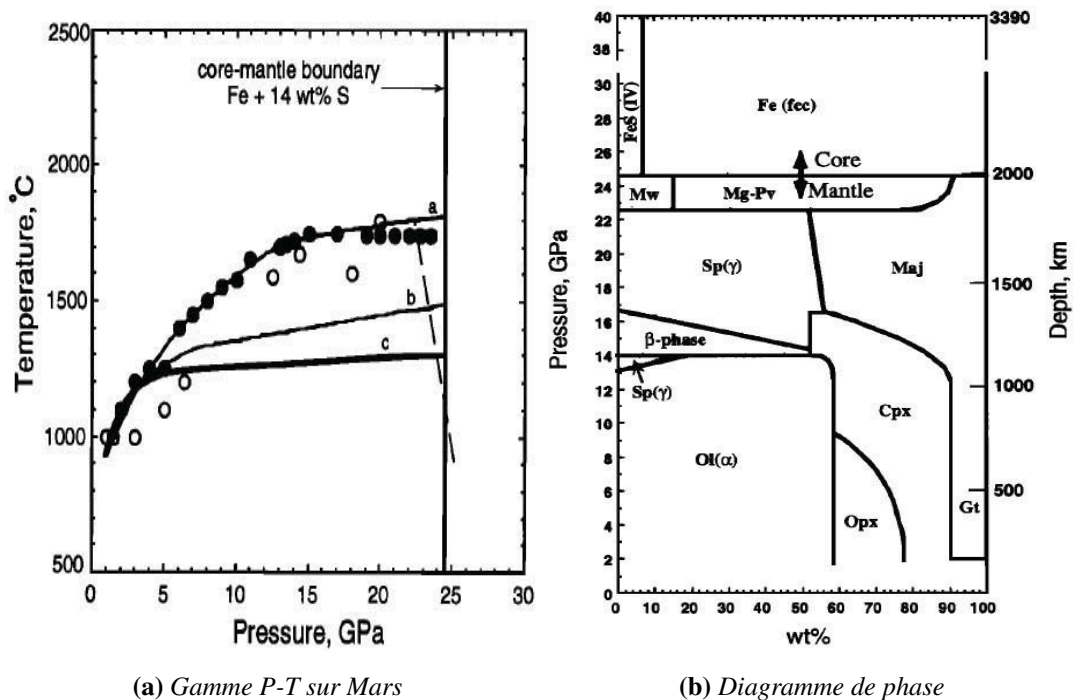


FIGURE 1.10 – (a). Profils possibles de Pression-Température sur Mars, d'après Bertka & Fei (1997). Les 3 lignes de profils sont dérivées de différentes hypothèses sur l'état du noyau (a. FeS liquide ; b. partiellement fondu ; c. liquide dans un système Fe-FeS). (b) Minéralogie du manteau martien déterminée par expériences de haute pression par Bertka et Fei (1997), en utilisant l'évolution P-T c. sur la figure (a). Un des points importants est la quasi absence de bridgmanite sur Mars, qui contraste avec la prédominance de ce minéral sur Terre (Figure 1.9).

1.2.4 Structures des planètes telluriques et importance de la chimie

Grâce aux connaissances physiques provenant de divers domaines de la science, on peut mettre en évidence des structures communes aux planètes telluriques, notamment la présence d'un noyau métallique, principalement composé de fer, ce qui pose la question des mécanismes de formation de ce noyau et de sa composition chimique, questions qui sont les objets d'études principaux du présent travail. En effet, les noyaux planétaires sont de taille et de composition variables selon les planètes. De même, chaque planète tellurique possède un manteau dont la composition, tant sur le plan des structures minéralogiques (Figures 1.9 et 1.10) que sur le plan des abondances des éléments chimiques qui le composent, diffère d'une planète à l'autre. Ce dernier point est crucial afin de comprendre les structures actuelles des planètes : les interpréta-

tions des modèles sismiques ou minéralogiques sont dépendantes de la composition globale de la planète étudiée. La détermination de la composition chimique de chaque planète doit pouvoir expliquer au mieux les différentes observations de nature physique décrites dans cette section. La section suivante décrit quelques modèles de composition et comment ils ont été construits, ainsi que les informations qu'ils nous apportent sur la formation des planètes.

1.3 Compositions chimiques des planètes : cosmochimie et géochimie

Déterminer les mécanismes de formation et de différenciation des planètes ne peut se faire sans une idée précise de la composition chimique des planètes. Les données physiques présentées dans la partie précédente permettent de mettre des conditions limites sur la composition des planètes, notamment la nature principalement ferrique du noyau, et silicatée du manteau. Il est évidemment impossible d'analyser la composition totale des planètes de manière directe, mais on peut créer, à partir des connaissances géochimiques, des modèles de compositions qui serviront de compositions standards lors de normalisation de concentrations pour des études pétrologiques (telles que celle décrite dans le présent travail), ainsi que de compositions de référence pour comparer les résultats de simulations numériques de la formation du système solaire ou d'une planète en particulier. Ces modèles sont obtenus par l'étude des concentrations en éléments majeurs et traces, ainsi que les abondances isotopiques relatives pour différents éléments.

1.3.1 Cosmochimie : composition du système solaire

Nébuleuse solaire et distribution des éléments

Les observations astronomiques de galaxies lointaines (notamment par le télescope Hubble, Figure 1.11) ont permis de comprendre que les étoiles se forment par effondrement gravitaire des nébuleuses stellaires sur elles-mêmes. Les nébuleuses stellaires sont des nuages de gaz, principalement H_2 et He, et de poussières interstellaires diverses (essentiellement SiO) qui s'accumulent localement dans la galaxie. Lorsque ce nuage est assez gros, la gravité commence à concentrer les différentes composantes au centre du nuage. Lorsque les forces gravitationnelles sont suffisantes, le nuage est déstabilisé et devient un disque en rotation (disque proto-planétaire) dont

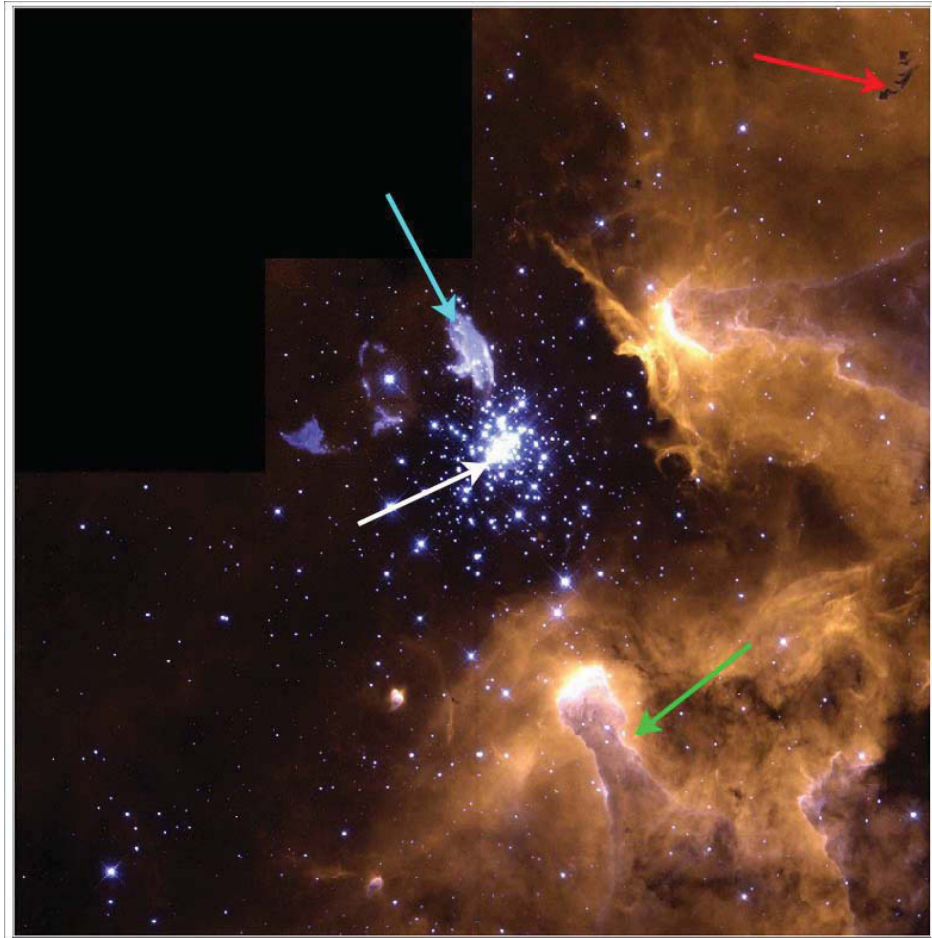


FIGURE 1.11 – Photo de la nébuleuse NGC 6306, prise par le télescope Hubble en 1999. Cette photo permet de visualiser différentes étapes de la vie des étoiles. La flèche rouge indique des globules de Bok, qui sont une étape primitive dans la vie de la nébuleuse. La flèche verte indique les « piliers de la création » qui sont les nuages de gaz qui évolueront ensuite en disque proto-planétaires. La flèche blanche indique un cluster d'étoiles formées, donc la fin de vie de la nébuleuse et le début de vie d'un système stellaire. Enfin, la flèche bleue indique une explosion de supernova (géante bleues), soit la fin de vie d'une étoile. Photo modifiée d'après : NASA, Wolfgang Brandner (JPL/IPAC), Eva K. Grebel (Univ. Washington), You-Hua Chu (Univ. Illinois Urbana-Champaign) (http://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_1154.html).

l'essentiel de la masse est concentré au centre. La rotation du disque favorise les chocs entre poussières, qui s'agrègent et forment des planétésimaux qui finissent ensuite par trouver une orbite stable et pourront former ensuite les planètes (Voir Figure 1.12). Les dernières étapes (accrétion des planétésimaux et formation des planètes) sont détaillées en section 1.4, la problématique abordée dans cette section étant la distribution des éléments dans le disque proto-planétaire.

La structure du système solaire (Partie 1.1) est liée directement à la distribution des éléments

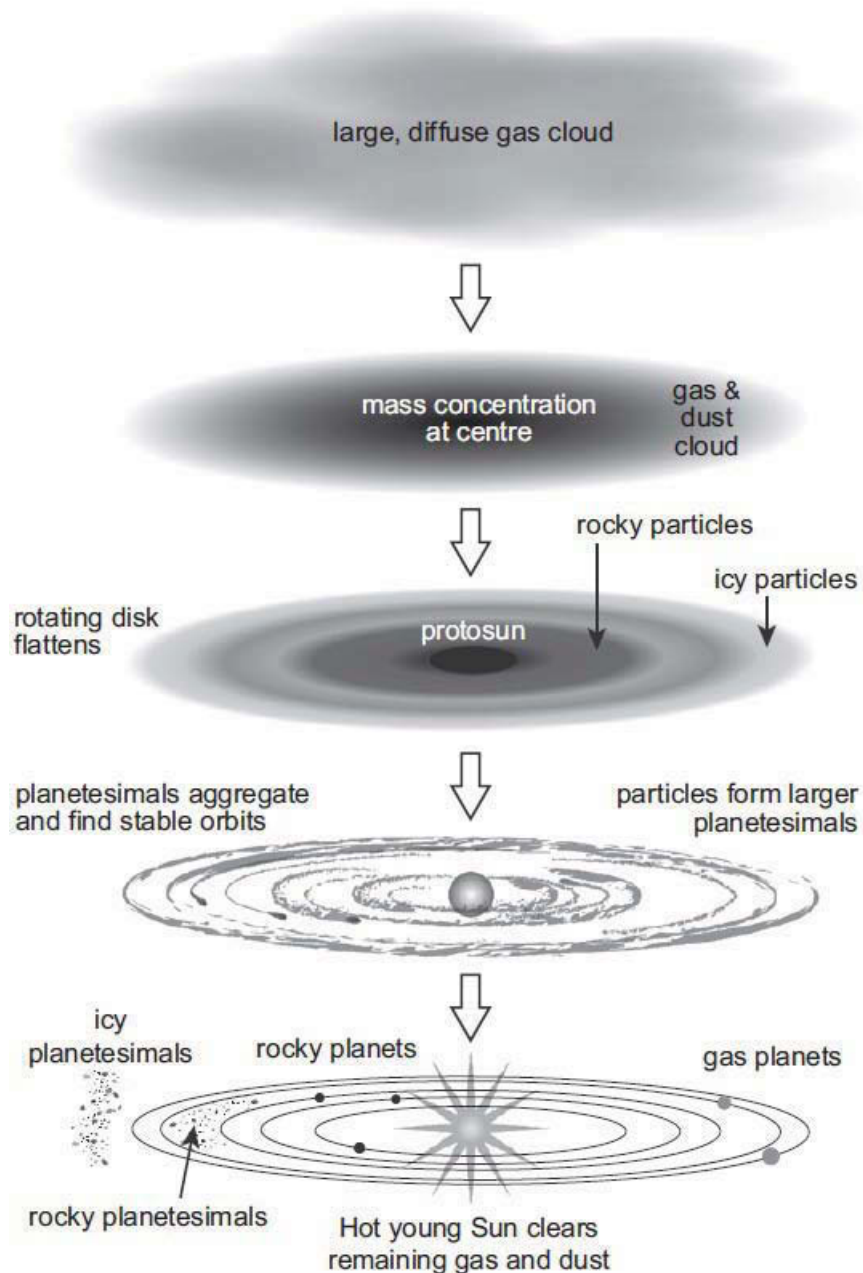


FIGURE 1.12 – Etapes de la formation du système solaire depuis la nébuleuse jusqu'à l'étoile finale et les planètes orbitant autour d'elle. D'après Taylor (2011).

dans le disque proto-planétaire : les éléments ont différentes températures de condensation, c'est-à-dire la température minimum laquelle 50 % d'un élément donné passe d'une phase gazeuse dans une phase condensée (cristaux, métal ou verre) ; la température étant plus élevée au centre du disque proto-planétaire qu'à la périphérie. Les éléments se distribuent radialement dans le disque proto-planétaire, en fonction de leur volatilité (voir Figure 1.13).

Les éléments réfractaires peuvent se condenser dans une zone plus chaude, donc plus proches

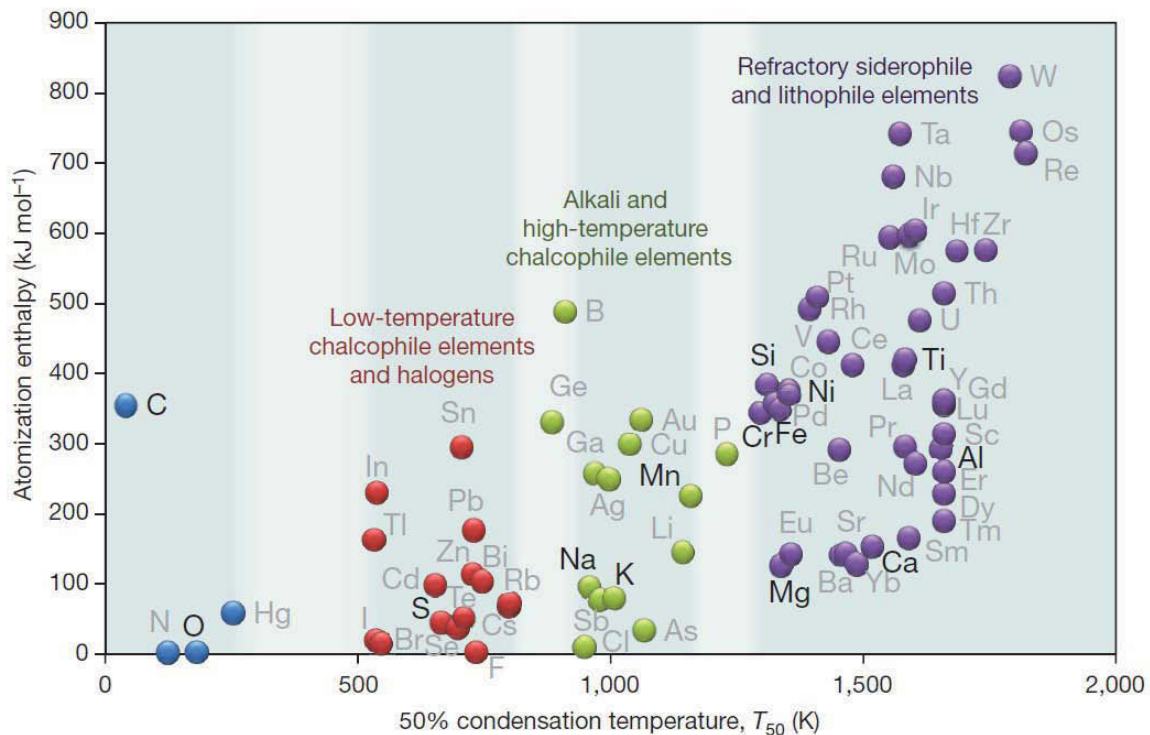


FIGURE 1.13 – Diagramme présentant les éléments du système solaire en fonction de leur enthalpie d'atomisation (énergie nécessaire pour lier ces éléments dans une liaison covalente, en ordonnées) et de leur température de condensation (en abscisse). A droite du graphique (en bleu) se trouvent les éléments réfractaires (entre 1250 K et 2000 K), notamment Fe, Si, Ca, Al, Mg, Ni. Plus l'enthalpie d'atomisation est élevée plus l'élément est réfractaire. Entre 640 et 1240 K, les éléments modérément volatils, dont les alcalins et les halogènes dont beaucoup sont des éléments chalcophiles (qui se lient facilement au soufre). Enfin, en dessous de 640 K on trouve les éléments volatils et très volatils dont notamment Pb, O, C et H. D'après Albarède (2009).

du Soleil en formation, et sont donc présents dans la zone interne du système solaire, participant majoritairement à la formation des planètes telluriques et de la ceinture d'astéroïdes. Les éléments modérément volatils se distribuent en partie sur les zones qui seront occupées par les planètes telluriques (Terre, Mars), la ceinture d'astéroïdes et les planètes gazeuses. Pour une grande part, les éléments fortement volatils ne se condensent que dans les zones externes du disque, et formeront en grande partie les planètes gazeuses et la ceinture de Kuiper.

Cependant, cette distribution radiale n'est valable qu'au premier ordre, les planètes s'étant formées aussi par un mélange radial à l'intérieur du disque proto-planétaire (voir Section 4 de ce chapitre). De plus, on trouve une très forte concentration en éléments volatils au centre même du système solaire, le Soleil étant composé principalement d'hydrogène et d'hélium, ce qui

montre que la condensation de la nébuleuse planétaire n'est pas le seul mécanisme contrôlant la distribution des éléments dans le système solaire.

Relations entre le Soleil, les chondrites CI et la composition primitive du système

Le Soleil concentre 99,9 % de la masse du système solaire. L'étude de la photosphère solaire par spectroscopie montre que le Soleil est essentiellement composé de 71% d'hydrogène et de 27 % d'hélium (e.g. [Albarède, 2009](#)). Moins de 2% du Soleil est composé d'éléments plus lourds. L'abondance de H et He dans le Soleil est due à la nucléosynthèse stellaire, qui produit les éléments légers (H et He) dans un premier temps. En fin de vie de l'étoile, une fois que tout l'hydrogène présent au départ est consommé, des éléments plus lourds sont produits (Li, Na et suivants).

L'analyse en détail de la photosphère permet de montrer une assez forte corrélation entre les abondances des éléments de la photosphère solaire et l'abondance des éléments dans les chondrites de type CI (Figure 1.14). Les chondrites CI sont une classe de météorites appartenant au type des chondrites carbonées (cf. section **Classification et origines des météorites**, p 35).

Les chondrites dans leur ensemble sont caractérisées par la présence de chondres, qui sont interprétées comme étant des billes issues de la condensation de la nébuleuse primitive. Bien que ces chondrites aient subi plusieurs types d'altération (métamorphisme, entrée dans l'atmosphère, altération aqueuse), ce sont les éléments du système solaire dont la composition se rapproche le plus de la composition primitive de la nébuleuse dans laquelle elles se sont formées. Parmi les chondrites, les chondrites CI, du fait de leur proximité avec la composition de la photosphère solaire, sont celles qui permettent le mieux d'estimer les abondances relatives des éléments dans le système solaire. De ce fait, les compositions des planètes sont dérivées de la composition des chondrites CI, combinées ou non aux compositions d'autres chondrites. Lors de cette étude, le matériel de départ est aussi composé d'éléments dans des proportions qui sont celles des chondrites CI, et ce afin d'obtenir un analogue du système solaire dans son ensemble (Table 2.1, Chapitre 2).

Classification et origines des météorites : importance des chondrites

Afin de contraindre la composition du système solaire, en plus de l'étude des spectres obtenus par des télescopes terrestres ou spatiaux qui ne permettent d'obtenir que des compositions de surface, une autre source d'information est disponible : le matériel météoritique. Les météoro-

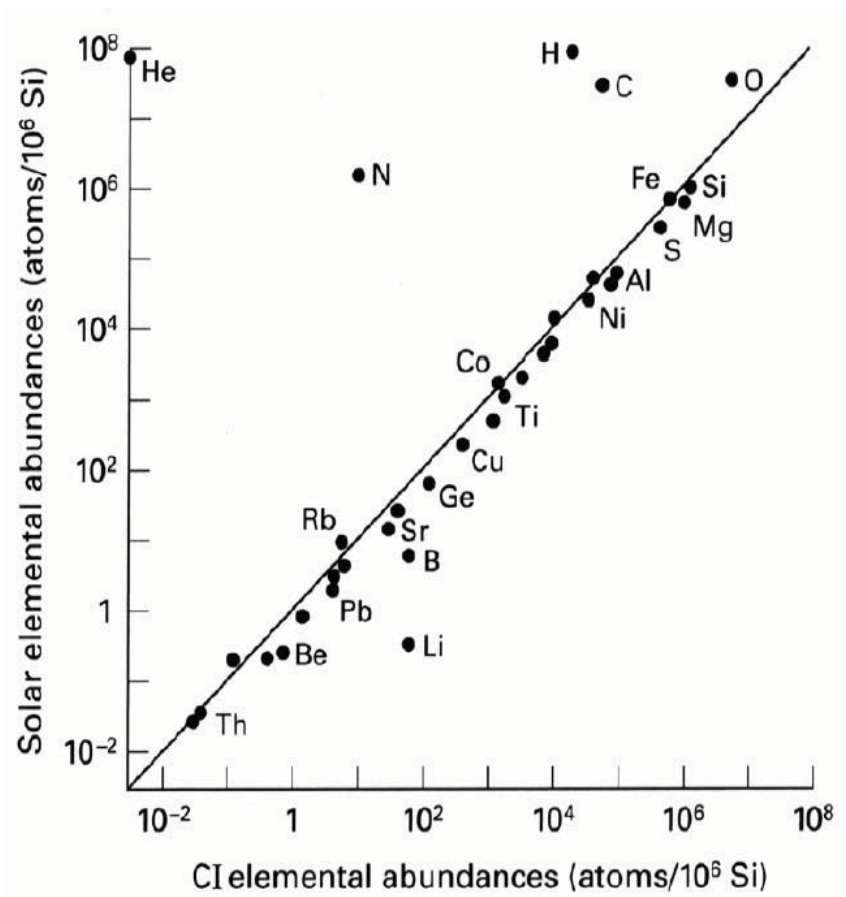


FIGURE 1.14 – Abondances des éléments, normalisés à 10^6 atomes de Si, mesuré dans la photosphère solaire par rapport à l'abondance des éléments dans les chondrites CI. D'après *Sears et Dodd (1988)*.

rites sont du matériel rocheux ou métallique tombant depuis la haute atmosphère. Leur nature extra-terrestre a été démontrée dès le XIX^{ème} siècle (pour un historique de la démonstration, voir *Sears (1975)*). On distingue plusieurs types de météorites, la classification pouvant être ramenée à quatre grands groupes : chondrites, achondrites, sidérites, litho-sidérites. Les sidérites sont des météorites métalliques, essentiellement des alliages Fer-Nickel, représentant 5 % des météorites tombant sur Terre. Les litho-sidérites, rares (1% des chutes), sont des météorites comportant une phase métallique et une phase rocheuse. Les achondrites sont des météorites rocheuses dites différenciées, classées différemment en fonction de leur chimie et de leur provenance. On y distingue les météorites dont les corps parents sont identifiés : Mars (météorites du groupe SNC : Shergottites-Nakhlite-Chassignites), le Lune (météorites lunaires), Vesta (météorites du groupe HED : Howardite-Eucrites-Diogénites) ; et les météorites dont les corps parents ne sont pas identifiés mais se trouvent probablement dans la ceinture d'astéroïdes : angrites, aubrites, uréliites. Cette classification est toutefois très simplifiée, et plusieurs sous classifications

existent, basées sur la texture, la composition chimiques, les âges et les origines des météorites (voir par exemple [Krot et al. \(2005\)](#)).

Enfin, le groupe le plus important dans le cadre de cette étude, les météorites indifférenciées ou chondrites. Bien que subdivisées en plusieurs catégories, les météorites de ce groupe possèdent des caractéristiques communes ([Scott et Krot, 2005](#)) :

- i Des inclusions dites réfractaires : CAI (Calcium-Aluminium rich Inclusions) et AOA (Amoeboid Olivine Aggregates). Ces inclusions, du fait de leur haute teneur en éléments réfractaires (Al, Ca, Ti, voir Figure 1.13), sont considérées comme les premiers éléments s'étant condensés dans la nébuleuse planétaire. Cette hypothèse est renforcée par la datation par isotopes à courtes durées de vie, qui donne un âge de 4.57 ± 0.34 Ga ([Jacobsen et al., 2008](#)).
- ii Des grains de métaux Fe-Ni souvent associés à des sulfures (troilites)
- iii Des chondres (Figure 1.15), qui donnent leur nom à ce type de météorites. Ce sont des particules quasi-sphériques, composées de minéraux typiques des roches mafiques et ultramafiques issues de cristallisation de magmas (olivine et pyroxène) ainsi que de métal, d'oxydes et de sulfures. Deux types de chondres existent : les chondres de type I, plus réduits, plus riches en Fer et pauvres en oxydes et sulfures ; et les chondres de type II, plus oxydés (riches en oxydes et sulfures) et pauvre en fer métallique.
- iv Une matrice maintenant la cohésion de tous les éléments précédents, composée principalement de silicates (olivine), mais aussi d'autres éléments en moins grande quantité : sulfures, oxydes, matière organique (chaînes carbonées).

Des différences notables existent cependant à l'intérieur du groupe des chondrites, qui ont menées à la subdivision des chondrites en trois groupes principaux : chondrites ordinaires (87% des chondrites, plus de 13000 échantillons), chondrites carbonées (~170 échantillons) et chondrites à enstatite (~60 échantillons).

Les chondrites ordinaires sont des chondrites dont l'essentiel du volume est occupé par les chondres (60-80 % du volume) et la matrice (10-15% du volume). Elles sont sous-divisées en catégories H, L et LL, correspondant à leur teneur en fer métallique ou oxydé, H (High) étant la catégorie contenant le plus de fer notamment sous forme métallique, L (Low) contenant moins de fer que les chondrites de type H, et LL (Low iron, Low metal) contenant le moins de fer, ce dernier étant présent pour l'essentiel sous forme d'oxyde.

Les chondrites à enstatite, subdivisées en deux sous groupes (EH et EL pour Enstatites High et

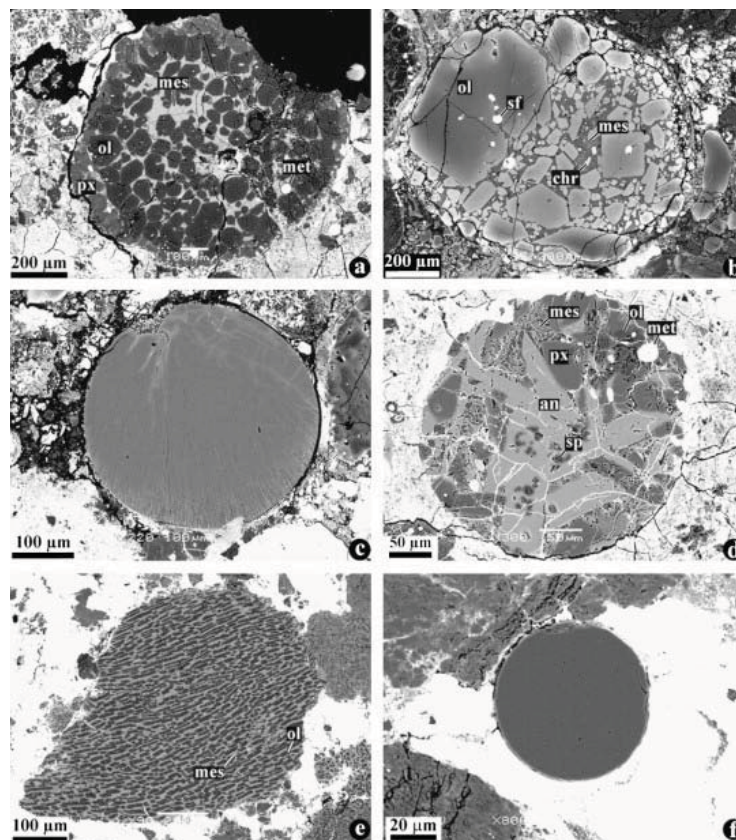


FIGURE 1.15 – Images obtenues par électrons rétro diffusés (BSE) de différents chondres pour différentes météorites. (a) Chondre de type I composé d'olivine magnésienne (ol), de métal Fe-Ni (met), d'une mesostase (dernière partie à avoir cristallisée) vitreuse (mes) et de pyroxène (px). (b) Chondre de type II composé d'olivine ferreuse, de troilite (sf), chromite (chr) et mesostase à grains fins. (c) Chondre composé d'un pyroxène ferrique ayant cristallisé radialement. (d) Chondre alumineux porphyritique, composé d'anorthite (an), olivine (ol), pyroxène (px), spinelles (sp), métal Fe-Ni (met) et d'une mesostase à grain fin (mes). (e) Chondre composé d'olivines magnésienne (ol) prises dans une mesostase vitreuse. (f) Chondre crypto-cristallin, i.e. composé de cristaux trop petit pour être visible à l'échelle de la taille du chondre, ici ce sont des olivines magnésiennes. On voit donc ici la grande variété de texture et de composition des chondres, de même que leur origine probable par fusion-condensation : les textures porphyriques sont interprétées comme de la fusion partielle du chondre puis recristallisation et sont les textures dominantes dans toutes les chondrites. Les textures crypto-cristallines et squelettiques indiquent un degré de fusion et de recondensation plus avancé. D'après *Krot et al. (2009)*.

Enstatites Low) sont caractérisées par la présence en plus ou moins grande quantité d'enstatite ($\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$) dans leurs chondres. Ce sont des objets très réduits, contenant peu d'oxydes de fer par rapport au fer métallique et aux sulfures de fer. Ces météorites sont intéressantes d'un point de vue isotopique, notamment pour l'oxygène : la ligne de fractionnement $\delta^{17}\text{O}$ vs. $\delta^{18}\text{O}$ recoupe celle du fractionnement lunaire et terrestre, faisant ainsi de ces météorites des analogues probables aux briques élémentaires du système Terre-Lune (Clayton *et al.*, 1984).

Les chondrites carbonées ont d'abord été définies comme contenant du carbone, notamment sous forme organique (CI, CM), puis ont été définie par une isoabondance d'éléments relativement aux chondrites CI, indépendamment de la teneur en carbone. Ces chondrites sont très oxydées, avec une forte teneur en FeO, $\sim 10\%$ pds pour les chondrites CI par exemple, et en éléments volatils tels que l'eau ou le carbone (Jarosewich, 1990).

Parmi ces dernières, les chondrites CI, du fait d'abondances relatives des éléments proches de celles de la photosphère solaire (à l'exception de H et He, Figure 1.14), sert de matériel de référence pour la détermination des compositions des planètes, astéroïdes et autres objets du système solaire.

En résumé, les chondrites sont des objets les plus importants du système solaire lorsque l'on s'intéresse à sa composition : les chondrites sont considérées comme les objets les plus primitifs du système solaire, et donc les plus à même de représenter le matériel ayant formé les planètes.

1.3.2 Modèles chimiques de la Terre

Terre Silicatée (BSE) et chondrite CI

Il existe plusieurs modèles de Terre chondritique, i.e. construit à partir de la comparaison entre la composition des chondrites (les abondances relative des éléments par rapport à Si ou Mg) et la composition des échantillons terrestres. Le plus utilisé actuellement (notamment pour normaliser les compositions des roches terrestres) est celui de McDonough et Sun (1995), basé sur les rapports élémentaires dans les chondrites CI. Deux observations sous-tendent leur modèles : l'évolution des rapports Mg/Si dans les chondrites, ainsi que le fait que les modèles de manteau dit « pyrolitiques » (c'est-à-dire reconstruits par la somme des compositions des roches de la croûte, des roches issues de la fusion partielle du manteau telles que les basaltes océaniques, et des roches du manteau supérieur appauvris ou enrichi telles que les lherzolites et harzburgites) sont très proches des compositions des chondrites CI pour les éléments lithophiles réfractaires. Ainsi, ils peuvent déterminer un rapport Mg/Si terrestre supra chondritique

$((Mg/Si)_{Terre} = 2.75 \times (Mg/Si)_{CI})$. A partir de ce rapport, en assumant que les rapports initiaux (Al/Si, Ca/Si, Mg/Fe, etc.) des éléments réfractaires soient chondritiques, on obtient une ligne de base normalisée à la composition des chondrites CI, et les écarts entre cette ligne de base et les rapports élémentaires s'expliquent d'une part par la volatilité des éléments, et leurs caractères sidérophiles (ayant une affinité pour les phases métalliques), chalcophile (ayant une affinité pour les phases sulfurées) et lithophiles (ayant une affinité pour les silicates). La combinaison de ces caractères pour chaque élément permet de construire une composition globale de la Terre silicatée (Bulk Silicate Earth), c'est-à-dire de la Terre dans son ensemble sans le noyau, normalisée à la composition des chondrites CI (Figure 1.16).

L'utilisation des chondrites CI comme référence pour la composition BSE de la Terre fait cependant débat, et d'autres modèles ont été proposés, basés sur d'autres observations, même si la normalisation de [McDonough et Sun \(1995\)](#) reste la référence pour la plupart des travaux géochimiques.

Oxydo-réduction et chondrites EH

Un autre modèle a été proposé à la même époque, basé sur les compositions des chondrites EH ([Javoy, 1995](#)). Ce modèle se base sur la similarité isotopique entre la Terre et les chondrites à enstatites pour les isotopes de l'oxygène ([Clayton et al., 1984](#)). Ces chondrites étant réduites, l'évolution redox du manteau est ainsi contrainte par les relations entre le tampon IW (Fer-Wüstite) et le tampon Si-SiO₂, ce qui est important pour expliquer le partage de certains éléments lors de la formation du noyau (cf. Partie 5.2 de ce chapitre et Chapitre 3). Le problème qui se pose dans ce modèle est alors le rapport Mg/Si qui est trop faible dans la chondrite EH et ne peut être entièrement expliqué par l'évolution de l'état d'oxydation du manteau à partir d'une chondrite EH. [Boujibar et al. \(2015\)](#) ont expliqué le rapport Mg/Si terrestre dans le cadre de ce modèle par érosion du manteau primitif, favorisant la perte des éléments volatils et modérément volatils et augmentant le rapport Mg/Si (ces deux éléments étant lithophiles et réfractaires). La masse de Terre à éroder dépend de la pression à laquelle se fait la fusion post-impact et donc la volatilisation de certains éléments du manteau (Figure 1.17).

D'autres explications sont aussi possibles, notamment l'incorporation du silicium dans le noyau à haute pression, ce qui permet d'augmenter le rapport Mg/Si lors de la ségrégation du noyau (e.g. [McDonough et Sun, 1995](#); [Allègre et al., 1995](#)).

Ces dernières considérations montrent que les modèles chimiques de la Terre sont dépendants

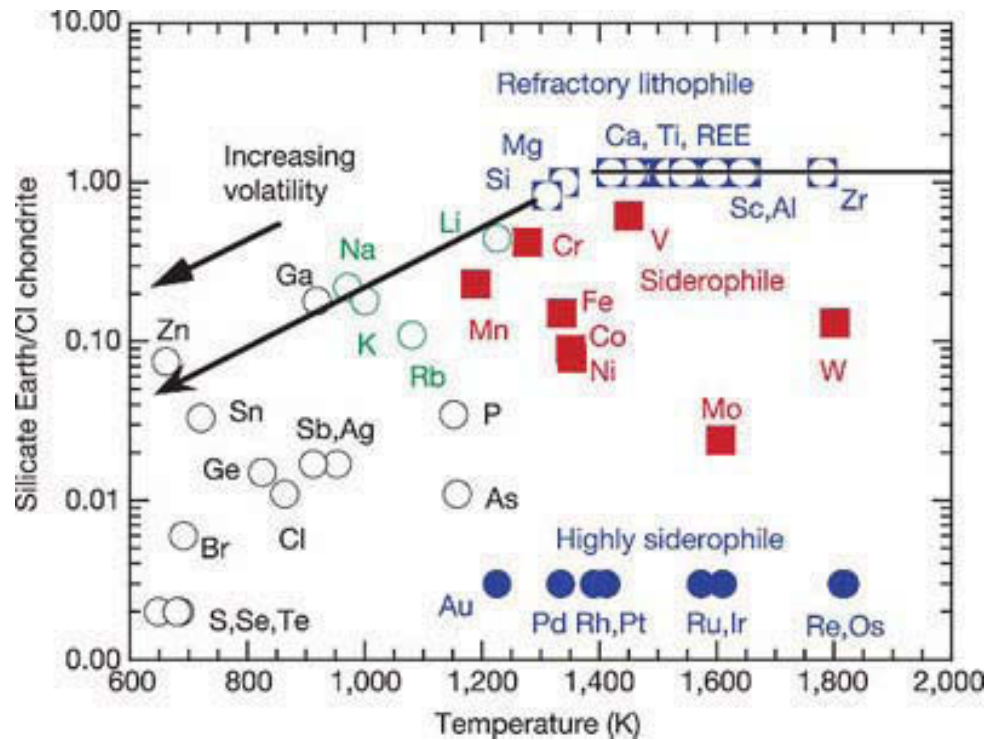


FIGURE 1.16 – Abondances des éléments calculées par *McDonough et Sun (1995)* normalisées par rapport à Mg et la composition des chondrites CI, en fonction de la température de condensation (marqueur de la volatilité, voir Figure 1.13). Les éléments lithophiles sont marqués par un cercle, les éléments sidérophiles par un carré et les éléments chalcophiles par une croix. On notera que les éléments lithophiles réfractaires ont par construction une abondance chondritique, de même que les éléments très sidérophiles sont hautement appauvris et ont les mêmes abondances. Les autres éléments devraient se disposer le long de la ligne de volatilité, mais beaucoup d'éléments s'éloignent de cette courbe, principalement à cause de la ségrégation du noyau (voir Section 5 du présent chapitre). Figure modifiée par *Wood et al. (2006)*, d'après *McDonough et Sun (1995)*.

des modèles de formation de la planète que l'on utilise et des connaissances disponibles sur ce sujet. Il en va de même pour Mars, dont les connaissances sur la composition du noyau et du manteau sont encore moins précises que celles disponibles pour la Terre.

1.3.3 Modèles chimiques de Mars

La composition de Mars est plus difficile à établir que celle de la Terre, par manque d'échantillons analysables. Cependant, la comparaison des rapports isotopiques de l'argon, de l'azote et du xénon dans l'atmosphère martienne avec des gaz piégés dans des inclusions vitreuses de shergottites a permis de mettre en évidence que Mars est le corps parent du groupe de météorite

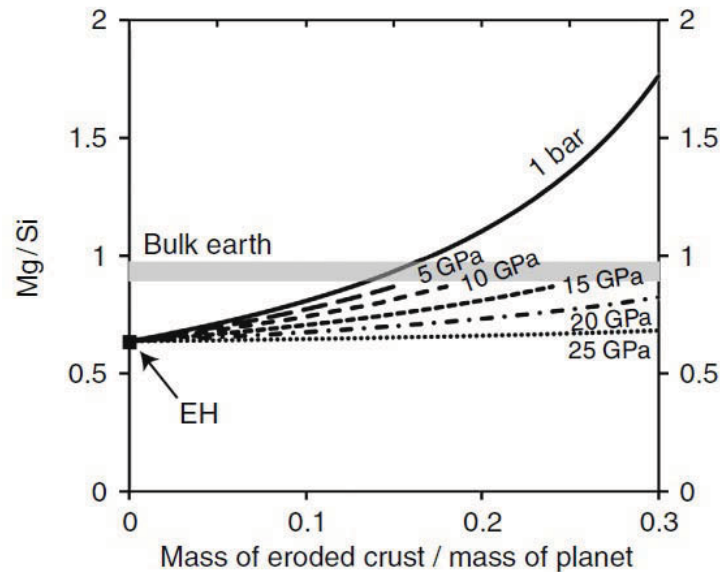


FIGURE 1.17 – Evolution du rapport Mg/Si en fonction de la fraction massique de la Terre érodée par chocs successifs et de la pression de fusion après impact. Après chaque impact, la température augmente jusqu'à une certaine profondeur, favorisant la perte d'éléments volatils et enrichissant le manteau en éléments lithophiles réfractaires. La masse érodée par impacts nécessaire pour obtenir un rapport Mg/Si réaliste varie entre 0.1 et 0.25 fois la masse actuelle de la Terre. Cependant, le métamorphisme qui a affecté les chondrites EH depuis leurs formations peut avoir contribué à la diminution du rapport Mg/Si, ce qui diminuerait la masse de Terre primitive à éroder pour ajuster les rapports Mg/Si de la Terre et des chondrites EH. D'après [Boujibar et al. \(2015\)](#).

SNC ([McSween, 1994](#)). De ce fait, l'analyse des météorites SNC permet de trouver les rapports élémentaires au moins de la croûte martienne. [Wänke et Dreibus \(1988\)](#) ont construit un modèle basé sur ces abondances d'éléments normalisées aux chondrites CI. En considérant une abondance chondritiques des éléments, notamment Mg, Al, Si, Ca et Ti, et en effectuant des calculs d'équilibre de masse à partir des rapports élémentaires dans les shergottites, il devient alors possible de remonter de proche en proche à la composition du manteau et du noyau martien, en tenant compte de la nature sidérophile, chalcophile ou lithophile des éléments lors de la formation du noyau, et de la volatilité de ces derniers. La principale différence avec la Terre réside dans la concentration en soufre du noyau martien, 14 % pds selon [Wänke et Dreibus \(1988\)](#), qui permet seule d'expliquer la teneur en soufre et en éléments chalcophiles dans les SNC et la croûte martienne (Figure 1.18). L'étude de [Wänke et Dreibus \(1988\)](#) ne prend pas en compte les éléments hautement sidérophiles (Os, Ir, Ru, Pt, etc.), mais des études plus récentes réactualisent leurs méthodes (e.g. [Taylor, 2013](#)), et montrent des concentrations plus élevées

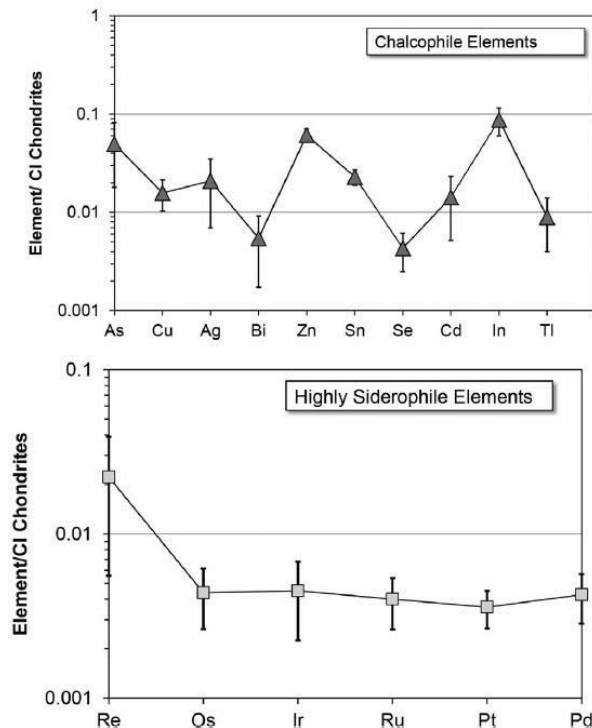


FIGURE 1.18 – Abondances relatives des éléments chalcophiles et hautement sidérophiles dans le manteau et la croûte martienne (Bulk Silicate Mars) déterminées par Taylor (2013). Les abondances sont normalisées par rapport à la composition des CI et par rapport à Mg. Pour les chalcophiles, l'appauvrissement relatif s'explique par la présence de soufre dans le noyau (~ 15 % pds). Les éléments hautement sidérophiles ont une abondance relative plus élevée que sur Terre, ce qui permet d'avancer l'hypothèse d'un noyau formé plus vite et séparé du manteau avant la fin de l'accrétion.

en éléments hautement sidérophiles dans le manteau martien (Figure 1.18). Ces concentrations s'expliquent par la concentration en soufre dans le noyau et par la plus faible pression d'équilibre noyau-manteau due à la taille plus faible de cette planète. Un troisième facteur expliquant la plus haute concentration en éléments hautement sidérophiles est le temps de ségrégation du noyau, plus faible sur Mars que sur Terre, qui favorise l'enrichissement relatif du manteau martien en éléments sidérophiles.

Si l'étude de Wänke et Dreibus (1988) se base uniquement sur les corrélations d'éléments entre météorites SNC et chondrites CI, l'étude de Taylor (2013) prend en compte plusieurs contraintes, en combinant à la fois les corrélations entre abondances élémentaires CI-SNC, les lignes de fractionnement isotopiques et les contraintes géophysiques. Lorsque l'on prend en compte tous ces facteurs, on se rend compte qu'il est impossible de comprendre la formation des planètes à partir d'un seul corps parent (Wänke et Dreibus (1988) avait déjà proposé de

dépasser ce problème en faisant un mélange entre un composant CI réduit et un composant CI oxydé pour Mars comme pour la Terre). Cela pose l'idée d'un corps parent, pour Mars comme pour la Terre, qui ne soit ni EH, ni CI mais un mélange en proportions variables de chondrites de différents types. Ces chondrites sont alors considérées comme les briques élémentaires ayant formé les planètes.

1.3.4 Modèles planétaires d'après la géochimie isotopique : concept des briques élémentaires

Les modèles de compositions des planètes qui donnent chacun des compositions relativement similaires, en tout cas comparables en tenant compte des erreurs analytiques, qu'ils soient basés sur les chondrites CI, les chondrites EH ou d'autres méthodes : par exemple [McDonough et Sun \(1995\)](#) donnent une concentration de 8% pds de FeO dans le manteau terrestre, alors que [Javoy \(1995\)](#) estime la concentration à 6% pds de FeO. De plus, les teneurs en silicium dans le noyau sont comparables dans les deux modèles (de l'ordre de 1 à 5 % pds.). De ce fait, on peut comparer les compositions de la Terre ou de Mars obtenues en mélangeant différents matériels de départ.

Un des moyens les plus utilisés pour déterminer les proportions de briques élémentaires est la comparaison des corrélations isotopiques et les modèles de mélange que l'on peut construire à partir des droites de fractionnement. La Figure 1.19 montre les différentes droites de fractionnement pour une série de corps planétaires et de météorites. Les pentes $\frac{1}{2}$ sont caractéristiques des processus d'évolution des corps planétaires qui fractionnent les isotopes de masses différentes ([Albarède, 2009](#)). Pour chaque corps, même si la pente est la même, l'ordonnée à l'origine est différente (sauf pour le système Terre-Lune). Cela montre que chaque corps a évolué depuis un corps parent ayant une signature isotopique propre.

A partir du diagramme de la Figure 1.19, on peut construire des droites de mélange partant des lignes de fractionnement des chondrites, qui coupent les lignes de fractionnement de la Terre ou de Mars (Figure 1.20). Ces droites de mélange sont définies à partir d'un autre paramètre (rapport Mg/Si, conservation de la masse, etc.), et permettent de définir les planètes en fonction de la proportion de briques élémentaires qui les auraient formées.

Plusieurs modèles basés sur l'isotopie ont été construits, soit par mélange de deux composants (e.g. pour Mars [Sanloup et al., 1999](#)), soit par mélange de trois ou plus composants (par exemple, pour Mars également [Lodders et Fegley, 1997](#)). Dans ces modèles, les briques élé-

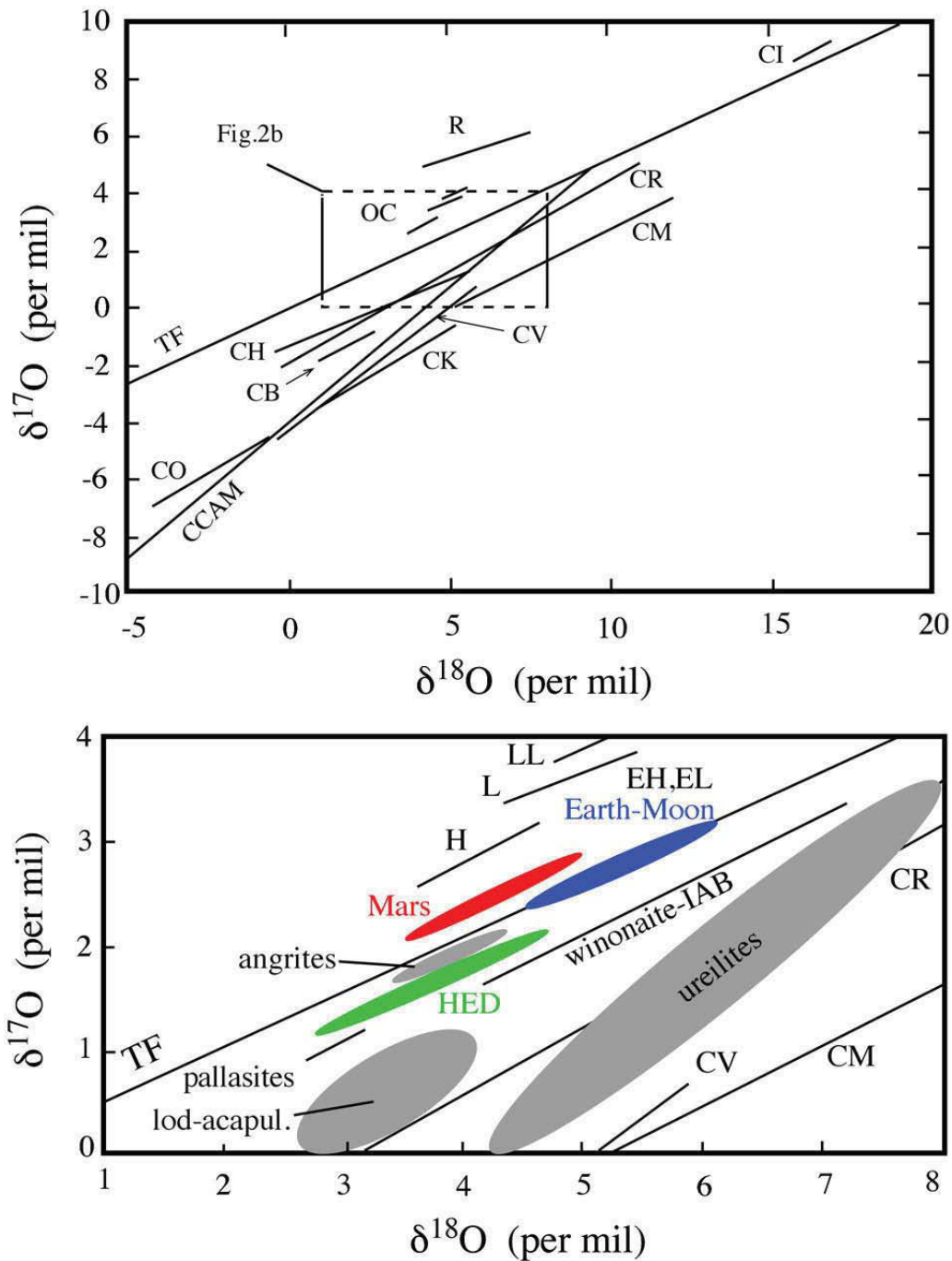


FIGURE 1.19 – Fractionnement isotopique entre l'isotope 17 et l'isotope 18 de l'oxygène. Les valeurs $\delta^{17}\text{O}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sont les déviations de la concentrations de ces isotopes normalisée par la concentration des isotopes 16 de l'oxygène, par rapport au standard SMOW (Standard Mean Ocean Water), et sont données par $\delta^x\text{O} = \frac{(x\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{mesure}}}{(x\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1$. Le diagramme du bas est un zoom sur la zone délimitée par des pointillés dans le diagramme du haut. On remarque la proximité des lignes de fractionnement de la Terre et de Mars avec celles des chondrites EH, H, L, LL et CM, alors que la ligne de fractionnement des chondrites CI est beaucoup plus éloignée. D'après [Righter et O'Brien \(2011\)](#).

mentaires ne sont plus majoritairement des chondrites carbonées CI comme dans les modèles de [McDonough et Sun \(1995\)](#) (pour la Terre) ou [Wänke et Dreibus \(1988\)](#) pour Mars. Les chondrites majoritaires deviennent alors les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatites :

- Pour Mars, les isotopes de l'oxygène permettent d'obtenir EH et H en proportion 45 et 55 % respectivement ([Sanloup et al., 1999](#)), ou CV, H et CI en proportion 85, 11 et 4 % respectivement ([Lodders et Fegley, 1997](#)). Les isotopes d'autres éléments (^{50}Ti , ^{62}Ni et ^{92}Mo par exemple) donnent des modèles de mélange différents, par exemple un mélange d'APB (Angrite Parent Body), CI et H en proportion 55, 9 et 36 % respectivement, en contraignant le modèle par les rapports Ca/Mg ([Fitoussi et al., 2016](#)).
- Pour la Terre, on obtient par exemple un mélange EH et CO si on étudie les isotopes stables du calcium ([Valdes et al., 2014](#)), mais un mélange EH, H, CI en proportion 91, 7 et 2 % respectivement, si on contraint le modèle par les isotopes ^{48}Ca , ^{17}O , ^{50}Ti , ^{62}Ni et ^{92}Mo ([Dauphas et al., 2014](#)). De même, en mélangeant des chondrites à partir des données isotopiques contraintes par les rapports Mg/Si et Al/Si du manteau terrestre ([Burbine et O'Brien, 2004](#)) on obtient des proportions de briques élémentaires de 55.36 % EL, 6.30 % H, 10.40 % L, 9.13 % LL, 4.50 % EH et de 15 % de chondrites carbonées (CI, CV et CM).

Les comparaisons des briques élémentaires qui précèdent permettent de mettre en évidence que la composition du matériel primitif ayant servi de base à la formation des planètes est dépendante du modèle utilisé, ainsi que des données météoritiques disponibles. [Drake et Righter \(2002\)](#) ont montré qu'il est difficile de construire des modèles d'assemblage des planètes à partir des données chondritiques et de réussir à prendre en compte toutes les contraintes isotopiques ou chimiques de la Terre. Par exemple, avec le matériel chondritique que l'on connaît aujourd'hui, il est impossible d'obtenir un mélange cohérent de briques élémentaires qui permettent d'expliquer les rapports isotopiques $^{17/16}\text{O}$ et $^{187/188}\text{Os}$ avec les rapports Mg/Si. Ces auteurs proposent donc qu'il est possible que nous n'ayons aucun échantillon représentatif du matériel primitif ayant pu former la Terre, de même que [Carlson et al. \(2014\)](#) dans une review plus complète et plus récente.

Néanmoins, on peut souligner l'importance dans tous les modèles des chondrites à enstatites et chondrites carbonées dans la formation des planètes. De ce fait, une part du travail présenté dans cette thèse est la construction de modèles d'accrétion de la Terre et de Mars basés sur le mélange de ces deux types de chondrites.

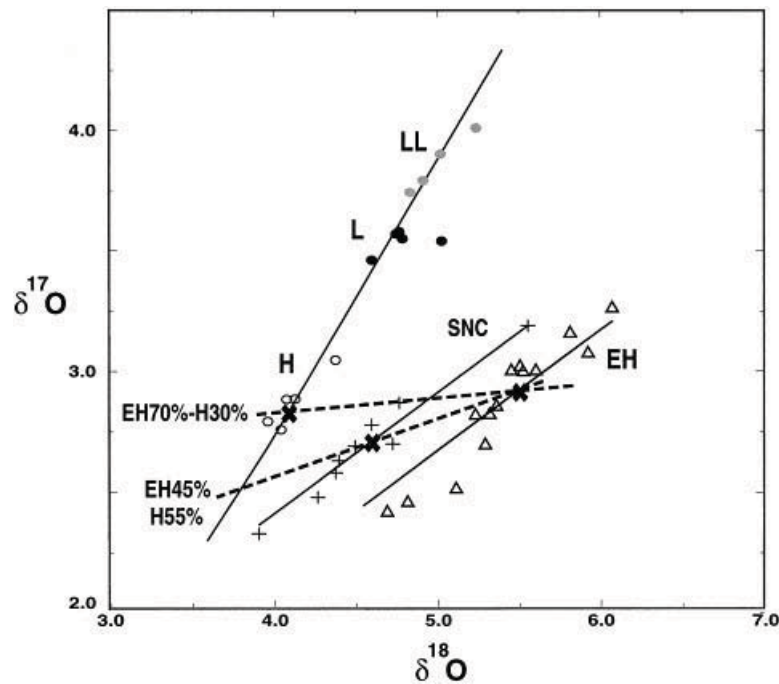


FIGURE 1.20 – Modèles de mélange isotopique de l'oxygène pour la détermination des briques élémentaires de Mars, par [Sanloup et al. \(1999\)](#). En utilisant H et EH comme composantes extrêmes du mélange, on obtient un rapport EH :H de 70 :30 en utilisant uniquement la droite de fractionnement des SNC, et un rapport EH :H de 45 :55 si on utilise la valeur moyenne de $\delta^{17}\text{O}$ et de $\delta^{18}\text{O}$ des SNC. Cette dernière valeur est considérée comme la plus probable, car elle permet d'obtenir un noyau à la bonne taille, ainsi qu'une concentration de soufre dans ce dernier proche de la réalité (16 % pds). D'après [Sanloup et al. \(1999\)](#).

1.4 Modèles dynamiques de formation du système solaire

Nous avons vu que les planètes se sont formées à partir de matériels issus de la condensation de la nébuleuse solaire, dont les compositions (chimiques et isotopiques) sont fixées radialement en fonction de la distance au Soleil et de la volatilité des éléments. Cependant, les modèles de compositions de planètes impliquent des mélanges de matériaux, donc un mélange radial des composants issus de la condensation de la nébuleuse, notamment les planétésimaux. Pour expliquer la formation du Système Solaire, il est nécessaire de passer par des simulations numériques et de comparer les résultats de ces simulations avec les observations d'aujourd'hui, notamment les positions relatives des planètes, leurs masses, et leurs paramètres orbitaux (excentricité, forme de l'orbite, inclinaison)

1.4.1 Modèle numérique de mise en résonance des planètes gazeuses : le "Nice Model"

Le modèle de Nice, tirant son nom de l'université de Nice où il a été en partie développé, est le premier modèle relativement complet permettant non seulement d'expliquer la disposition actuelle des planètes (surtout des planètes géantes gazeuses), mais aussi de faire des prédictions pouvant être confirmées par des observations indépendantes (Tsiganis *et al.*, 2005; Morbidelli *et al.*, 2005; Gomes *et al.*, 2005).

Ce modèle repose sur la migration des orbites de Jupiter et Saturne, chaque planète entrant en résonance l'une avec l'autre. Cette résonance permet à ces planètes de « nettoyer » leurs orbites respectives, et favorise le croisement des orbites de Neptune et Uranus, qui échangent leurs positions respectives au moment de la mise en résonance de Jupiter et Saturne (Figure 1.21 (a)). Le nettoyage gravitaire des orbites des planètes géantes gazeuses précipite alors une part importante de la masse contenue précédemment dans ces régions vers la ceinture d'astéroïde d'une part, et la ceinture de Kuiper et d'Oort d'autre part, ce qui provoque l'évènement connu sous le nom de Late Heavy Bombardment (LHB, bombardement massif tardif, cf. Gomes *et al.*, 2005; Morbidelli *et al.*, 2005; Tsiganis *et al.*, 2005).

Les troyens de la ceinture d'astéroïdes sont capturés lors de la fin de la migration de Jupiter vers son orbite actuelle. Dans ce modèle, qui reproduit la plupart des caractéristiques du Système Solaire, les astéroïdes dits troyens (piégés gravitairement dans une certaine position par rapport à Jupiter) sont issus du même matériel primordial que les objets de la ceinture de Kuiper (Figure 1.21 (b)). Le modèle peut donc être testé par comparaison des signatures isotopiques des astéroïdes et des objets rocheux de la ceinture de Kuiper. Jusqu'à présent, rien n'a pu être infirmé, du fait de grandes erreurs analytiques dans les mesures de rapports isotopiques pour l'un ou l'autre des types d'objets. L'origine du mélange radial de la nébuleuse primitive est donc ici due à la résonance de Jupiter avec Saturne et l'expulsion des masses proches vers l'intérieur et l'extérieur du système solaire.

Cependant, ce modèle bien que relativement complet, se concentre essentiellement sur les planètes gazeuses et la zone externe du système solaire, laissant de côté la formation des planètes telluriques. De ce fait, les mêmes auteurs ont amélioré le modèle et ajouté des paramètres pour tenir compte de la formation des planètes internes, ce qui a transformé le modèle de Nice en un modèle du grand renversement (Grand Tack Scenario).

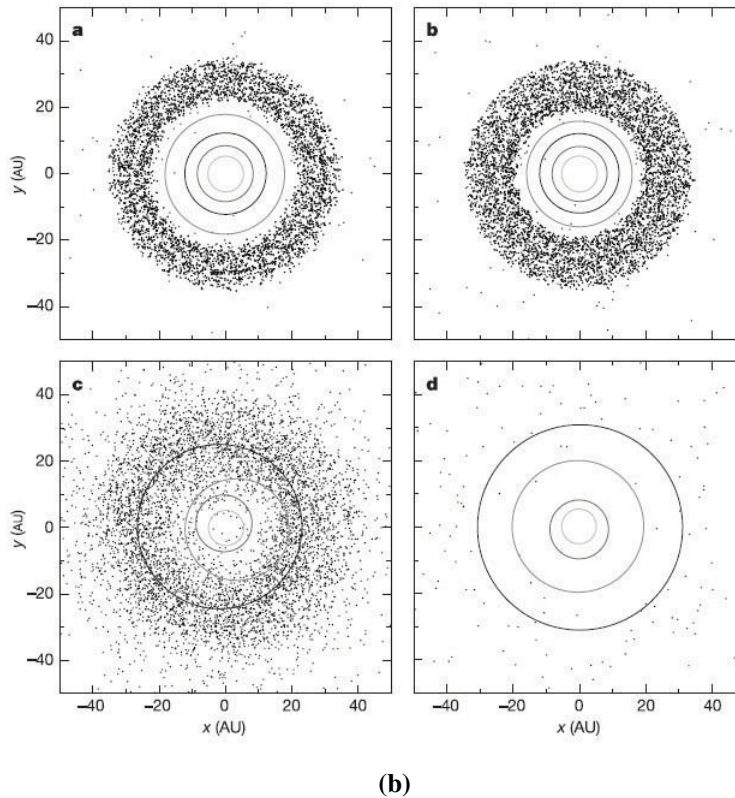
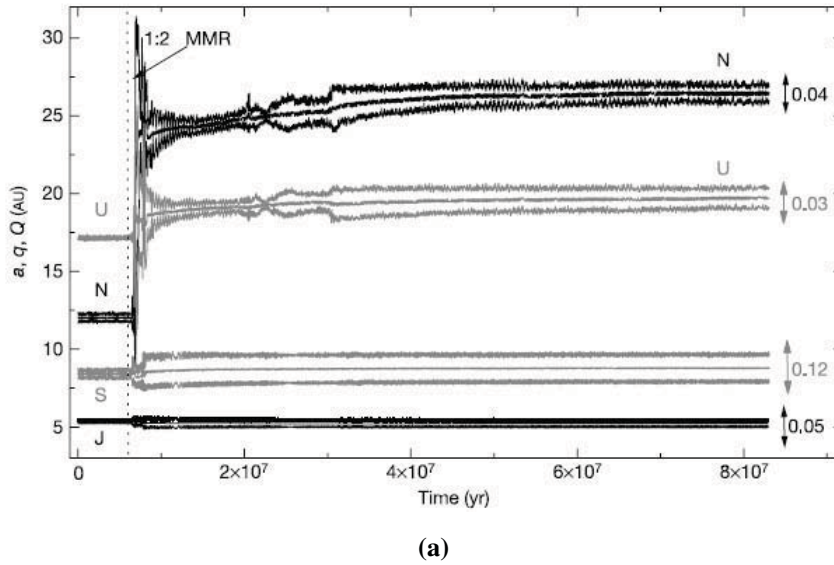


FIGURE 1.21 – a). Evolution des orbites de Jupiter (J), Saturne (S), Neptune (N) et Uranus (U) au cours du temps dans le modèle de Nice (Tsiganis et al., 2005). On y voit que rapidement Jupiter et Saturne entrent en résonance (résonance 1 : 2, notée 1 : 2 MMR sur la figure), impliquant des mouvements orbitaux (inversion des positions d'Uranus et Neptune notamment). **b)** Instantanés de la position des orbites pris à quatre temps différents, de gauche à droite et de haut en bas : 100 Ma après le début de la simulation, 879 et 882 Ma (avant et après le LHB) et 1000 Ma après le début de la simulation (Gomes et al., 2005). Les orbites initiales des planètes gazeuses sont circulaires, et placées à 5.15, 8.18, 11.5 et 14.2 U.A. pour Jupiter, Saturne, Neptune et Uranus respectivement.

1.4.2 Le Grand Tack Scenario

Le Grand Tack Scenario (modèle du grand renversement ou du grand virement de bord selon la traduction) est une amélioration du modèle de Nice qui permet non seulement d'expliquer la formation des planètes gazeuses, mais aussi celles des planètes telluriques.

Plusieurs études avaient mis en évidence l'importance de Jupiter (orbite, excentricité) sur la formation des planètes telluriques, notamment leur masse et leur composition (Chambers, 2004; Raymond *et al.*, 2004) : plus l'excentricité de Jupiter est importante, plus la masse de la dernière planète tellurique se rapproche de celle de Mars. Ce pendant, l'excentricité de Jupiter telle qu'elle est observée aujourd'hui ne permet pas d'expliquer les masses et orbites des planètes internes dans le cadre du modèle de Nice. Pour régler cette question, Walsh *et al.* (2011) ont proposé que Jupiter et Saturne puissent migrer vers l'intérieur puis l'extérieur du disque proto-planétaire. Les deux planètes entrent alors en résonance (comme dans le modèle de Nice) tout en migrant vers l'intérieur puis vers l'extérieur du disque. Cette migration produit une expulsion d'une partie des planétésimaux qui étaient présents dans la zone interne du disque proto-planétaire, soit vers le Soleil en cours de formation, soit vers l'extérieur du disque jusque dans la ceinture de Kuiper (Figure 1.22).

Le mouvement de ces deux planètes empêche ainsi l'accrétion de planètes de la taille de la Terre ou de Vénus sur ce qui est aujourd'hui l'orbite de Mars et de la ceinture d'astéroïdes. Les simulations du Grand Tack Scenario permettent d'expliquer la petite taille de Mars, ainsi que la permanence de petits corps dans la ceinture d'astéroïdes. De plus, il permet le mélange radial entre des corps anhydres et réduits initialement proches du Soleil et des corps oxydés et plus riches en volatils initialement éloignés du Soleil, ce qui permet d'appuyer l'hypothèse d'une accrétion primitive des éléments volatils dans les planètes telluriques, hypothèse qui sous-tend l'étude principale de cette thèse. Dans le chapitre 3, nous avons ainsi proposé des modèles de formation de la Terre et de Mars, mélangeant du matériel réduit et pauvre en eau dans un premier temps et du matériel oxydé et riche en eau dans un second temps lors de l'accrétion. L'accrétion de l'eau présente dans les briques élémentaires permet ainsi d'expliquer l'évolution de la teneur en FeO des manteaux de Mars et de la Terre.

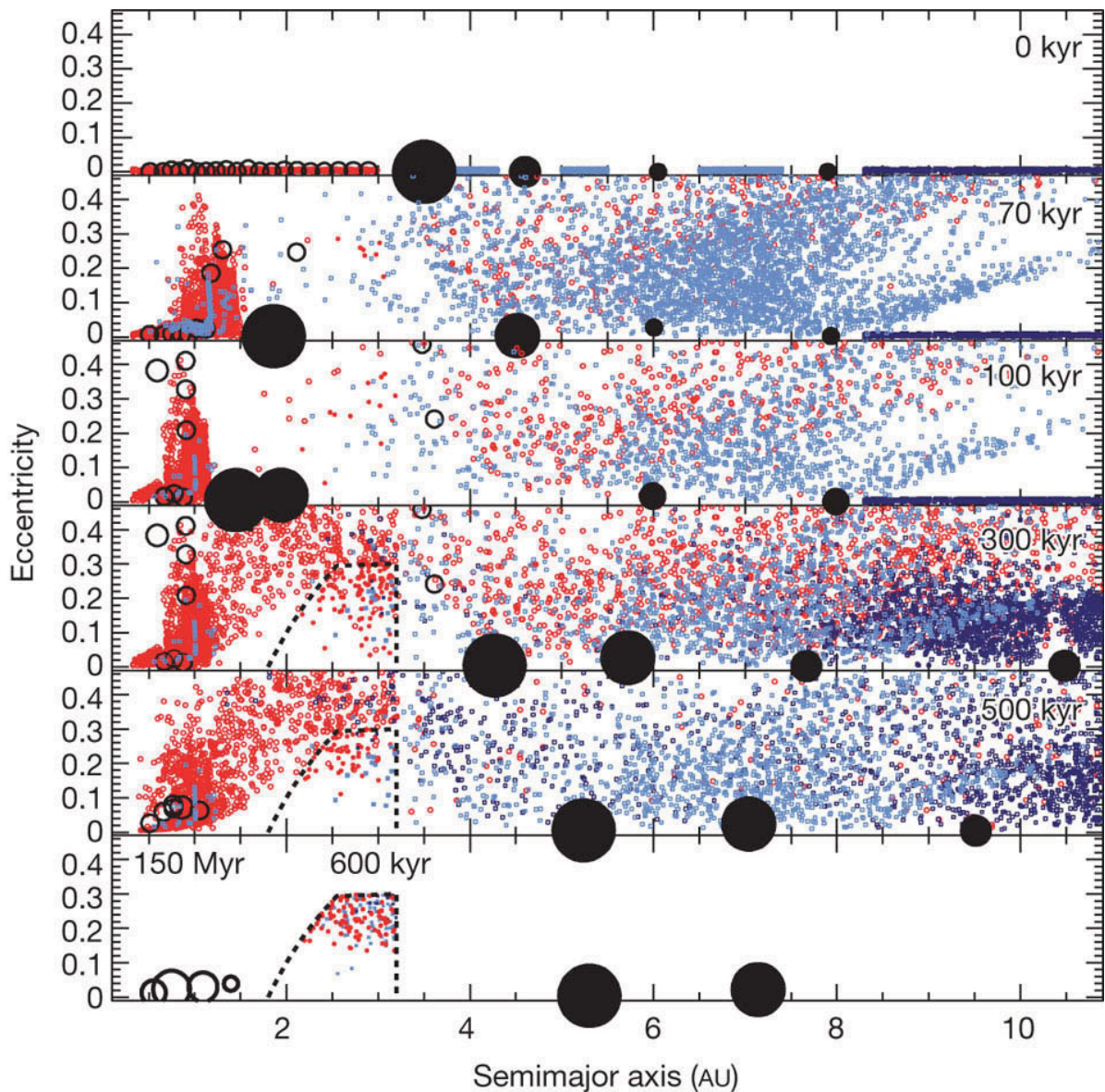


FIGURE 1.22 – Résultat d'une simulation de Grand Tack Scenario par [Walsh et al. \(2011\)](#). Les cercles noirs pleins représentent Jupiter Saturne, Uranus et Neptune dans leur ordre initial, les cercles noirs vides les planétésimaux précurseur de Mercure, Vénus, la Terre et Mars. Les cercles bleus représentent de petit corps de moins de 100 km de diamètre oxydés et hydratés, les cercles rouges des corps anhydres et réduits de même taille que les précédents. On peut voir les mouvements de Jupiter et Saturne vers le centre du système, qui permettent d'amener du matériel oxydé dans le système solaire interne, puis se replacer sur leurs orbites actuelles. Le mouvement a aussi pour effet de changer la position relative de Neptune et Uranus, tout en les éloignant du centre du disque. Le remplacement de Jupiter et Saturne sur leurs orbites actuelles empêche l'accrétion du matériel présent dans la zone 2-3.5 U.A. et favorise une grande gamme d'excentricité de ces éléments par rapport aux restes des éléments du système solaire.

1.5 Accrétion et différenciation : l'océan magmatique

Jusqu'à ce point, nous avons laissé de côté le problème de l'évolution chimique primitive des planètes pendant et juste après l'accrétion, qui est un phénomène important permettant de construire les modèles de compositions et de structures internes des planètes, ainsi que de contraindre précisément les compositions des briques élémentaires pour chaque planète. De plus, ces phénomènes permettraient d'expliquer en partie les différences observées entre chaque planète, malgré une origine proche voire commune.

L'évènement majeur de l'évolution primitive des planètes est la constitution du noyau, qui retire une partie des éléments les plus sidérophiles et chalcophiles du manteau des planètes. Les conditions dans lesquelles s'effectuent la ségrégation noyau/manteau sont importantes à plusieurs égards, notamment parce qu'elles influent sur le caractère sidérophile ou lithophile d'un élément. Par exemple, le niobium ou le tantale deviennent sidérophiles dans des conditions de faible fugacité d'oxygène ($\log f_{O_2} = -5\Delta IW$) qui sont les conditions probables de différenciation du noyau au début de l'accrétion. Ils deviennent lithophiles dans des conditions plus oxydées ($\log f_{O_2} \approx -2\Delta IW$), qui sont les conditions qui prévalaient lors des phases terminales de la ségrégation du noyau (Tuff *et al.*, 2011; Cartier *et al.*, 2015). L'objectif est donc de contraindre les conditions de différenciation des différentes planètes, afin de mieux contraindre la composition des briques élémentaires de celles-ci.

La dynamique d'accrétion se fait par impacts successifs et transfert de masse (e.g. Chambers (2004)), ce qui produit assez de chaleur pour permettre la fusion d'une partie de la planète (Tonks et Melosh, 1993). Cela a mené à considérer comme mécanisme principal de différenciation l'hypothèse d'un océan magmatique. Cet océan magmatique est une hypothèse ancienne, proposée par Ringwood (1966), qui permet d'expliquer sur le plan dynamique et chimique la séparation du noyau et du manteau. En effet, il est plus facile, d'un point de vue cinétique, d'équilibrer deux phases liquides entre elles puis de les séparer par la gravitation, que d'équilibrer deux phases solides entre elles ou une phase liquide et une phase solide. L'hypothèse d'une ségrégation de deux liquides, l'un métallique et l'autre silicaté, permet en outre d'expliquer les temps de formation rapides des noyaux planétaires (e.g. Kleine *et al.*, 2002). Si la possibilité d'existence d'un océan magmatique dans lequel les phases métalliques et silicatées s'équilibrent est largement admise, l'extension de cet océan magmatique en profondeur, ainsi que les conditions d'oxydation et la composition des différentes phases initiales font toujours débat.

Eléments	$D^{\text{met/sil}}$ terrestre (McDonough et Sun, 1995)	$D^{\text{met/sil}}$ calculé à 1 bar et 1300 °C (Capobianco et al., 1993)
Ni	25 ⁺²	3 100
Co	24 ⁺²	450
P ¹	30 ⁺²⁰	5 à 50
W	16 ⁺⁵	50 à 90

TABLE 1.1 – Valeurs du coefficient de partage de quelques éléments modérément sidérophiles dérivées du modèle de chondritique de composition de la Terre (McDonough et Sun, 1995) et de calculs thermodynamique à basse pression (Capobianco et al., 1993). Les valeurs des coefficients de partage entre noyau et manteau sont plus faibles que les valeurs théoriques et observées à 1 atmosphère. On peut se rapprocher des valeurs terrestres pour les éléments modérément sidérophiles par un équilibre métal-silicate à haute pression (Figure 1.23).

1.5.1 Le problème des éléments sidérophiles sidérophiles en excès

Hypothèses fondatrices du problème

La composition de référence de McDonough et Sun (1995), présentée sur la Figure 1.16, pose quelques problèmes relatifs à la ségrégation noyau/manteau. En effet, cette composition est calculée à partir de rapports élémentaires dans les roches du manteau supérieur, la différence de concentration par rapport aux chondrites CI s'expliquant par la volatilité pour les éléments volatils, ou l'incorporation dans le noyau, surtout pour les éléments sidérophiles. Cependant, lorsque l'on compare les abondances théoriques d'éléments sidérophiles, obtenues à partir d'expériences et de calculs thermodynamiques à basse pression (Capobianco et al., 1993) avec les abondances calculées pour la Terre, les abondances terrestres sont plus élevées (Figure 1.23) et Table 1.1.

Ces concentrations relativement élevées dans le manteau des éléments hautement ou modérément sidérophiles (que l'on retrouve sur Mars, Figure 1.18), sont expliquées par deux théories : le vernis tardif pour les éléments hautement sidérophiles et l'équilibrage du noyau dans un océan magmatique profond pour les éléments modérément sidérophiles. Ces deux hypothèses sont différentes mais ne sont pas mutuellement exclusives :

- Le vernis tardif consiste à expliquer les teneurs en éléments hautement sidérophiles du manteau, terrestre comme martien, par l'accrétion après la ségrégation du noyau de matériel de type CI (Albarede et al., 2013) qui enrichit relativement le manteau en éléments

1. Les fortes incertitudes sur cet éléments s'expliquent par son caractère à la fois modérément sidérophile et volatile

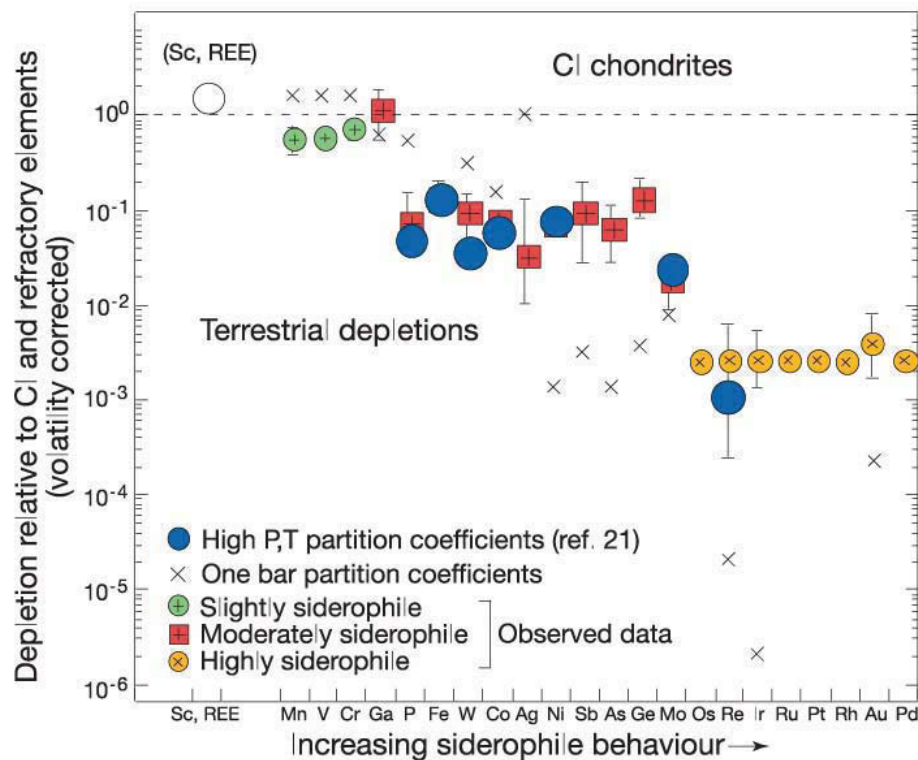


FIGURE 1.23 – Concentrations des éléments sidérophiles dans le manteau terrestre normalisées à la chondrite CI et aux éléments réfractaires, corrigées de la volatilité relative. Ces concentrations sont comparées aux concentrations obtenues par des expériences de partage métal/silicate à 1 atmosphère et à haute pression (Capobianco et al., 1993). Les expériences à un bar sous estiment les concentrations des éléments, tandis que les expériences hautes pressions/ hautes températures sont plus proches des concentrations actuellement estimées du manteau terrestre. D'après Drake et Righter (2002).

hautement sidérophiles et en volatils.

- L'équilibre dans un océan magmatique profond permet d'expliquer la plus forte concentration d'éléments sidérophile dans le manteau par une diminution du caractère sidérophile de ces éléments avec l'augmentation de la pression et de la température.

La différence entre ces deux hypothèses est que le Vernis Tardif est une hypothèse *ad hoc*, c'est-à-dire que les éléments en surabondance sont ajoutés au modèle après les calculs de composition par accréation des éléments manquants après la formation du noyau, tandis que l'hypothèse de l'océan magmatique profond est une hypothèse intrinsèque aux mécanismes de ségrégation du noyau, que l'on peut tester expérimentalement. En fonction des éléments étudiés, l'une ou l'autre des hypothèses se trouve favorisée : l'abondance des éléments sidérophiles sur Terre ne

peut être expliquée sans un vernis tardif de l'ordre de 0.5 % de la masse de la Terre (Médard *et al.*, 2015; Laurenz *et al.*, 2016). Quant aux éléments modérément sidérophiles, le vernis tardif ne permet pas d'expliquer leur surabondance relative, tandis que l'hypothèse de l'océan magmatique profond permet d'expliquer cette surabondance par rapport à la tendance de volatilité de ces éléments (volatility trend, Figure 1.16).

Partage du Nickel et du Cobalt : équilibre en océan magmatique profond

L'étude de l'évolution des coefficients de partage métal/silicate ($D_X^{Met/Sil}$, où X est l'élément étudié) du nickel et du cobalt en fonction de la pression a permis d'apporter des arguments favorisant l'hypothèse d'une ségrégation noyau/manteau dans un océan magmatique profond. En effet, de nombreuses études (par exemple : Thibault et Walter, 1995; Li et Agee, 1996; Bouhifd et Jephcoat, 2003; Wade et Wood, 2005; Kegler *et al.*, 2008; Corgne *et al.*, 2008a; Bouhifd et Jephcoat, 2011; Siebert *et al.*, 2011, 2012; Fischer *et al.*, 2015, liste non exhaustive) sur ces deux éléments montrent que les valeurs des coefficients de partage pour le nickel et le cobalt diminuent lorsque la pression d'équilibre augmente. De ce fait, il est possible d'expliquer les abondances relatives du nickel et du cobalt dans le manteau, notamment le rapport Ni/Co, par l'équilibre dans un océan magmatique profond, pour des pressions de 40-50 GPa pour la Terre (Figure 1.24) et 10-13 GPa pour Mars, ce qui correspond à une extension maximale de l'océan magmatique jusqu'à 1000 -1500 km sur Terre (e.g. Bouhifd et Jephcoat, 2011; Siebert *et al.*, 2011) et 800-1200 km sur Mars (Richter *et al.*, 2015, et les références qui y sont citées).

Partage des éléments hautement sidérophiles

Si l'on peut expliquer les abondances relatives des éléments modérément sidérophiles (au premier rang desquels Ni et Co) sur Terre et sur Mars par un équilibre noyau/manteau atteint dans un océan magmatique profond, il est plus difficile d'expliquer l'abondance des éléments hautement sidérophiles dans les manteaux terrestre et martien sans ajout d'un vernis tardif. En effet, les coefficients de partage de ces éléments (Ru, Rh, Re, Pd, Ir et Pt) ont tendance à diminuer avec la pression (Mann *et al.*, 2012), mais les pressions de 40-50 GPa nécessaire pour expliquer les concentrations en nickel et cobalt ne permettent pas d'expliquer les abondances des éléments hautement sidérophiles sur Terre (Figure 1.25). La diminution du caractère sidérophile des éléments hautement sidérophiles peut aussi se faire par l'incorporation de soufre dans le noyau, combinée à l'augmentation de la pression (Laurenz *et al.*, 2016). Cependant, la

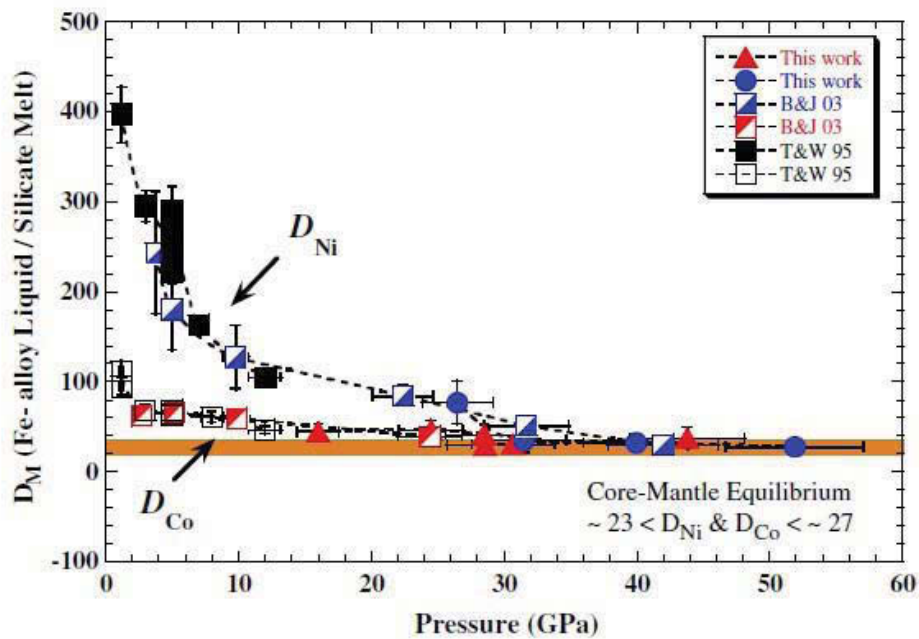


FIGURE 1.24 – Diminution des coefficients de partage du Nickel (Ni) et du Cobalt (Co) avec la pression. En orange, les valeurs du coefficients de partage noyau/manteau terrestre., que l'on atteint pour une pression de 40 à 50 GPa, avec la température correspondante pour le liquidus du manteau. D'après Bouhifd et Jephcoat (2011).

présence de sulfure de fer qui diminue significativement les valeurs des coefficients de partage des éléments hautement sidérophiles ne permet pas à elle seule d'expliquer entièrement la surabondance relative de ces éléments dans le manteau terrestre primitif, ce qui nécessite l'apport d'un vernis tardif en fin d'accrétion (Figure 1.26). Les mêmes raisonnements (pour la pression et la présence de soufre) s'appliquent pour Mars où les pressions d'équilibre de l'océan magmatique profond sont plus faibles (Richter et Chabot, 2011). Cependant, il est possible d'expliquer les abondances des éléments hautement sidérophiles par une formation rapide de Mars, avec un équilibre noyau/manteau atteint rapidement lors de l'accrétion, pour une pression d'équilibre de 14 GPa (Yang *et al.*, 2015; Richter *et al.*, 2015), d'autant plus que le noyau martien est supposé riche en soufre (Wänke et Dreibus, 1988), ce qui diminue le coefficient de partage métal-silicate de ces éléments (Laurenz *et al.*, 2016).

Le cas des éléments hautement sidérophiles indique clairement la nécessité d'un apport par vernis tardif d'éléments sidérophiles intégrés après la formation du noyau au manteau terrestre. Pour Mars, l'équilibre noyau/manteau dans un océan magmatique profond est suffisant pour

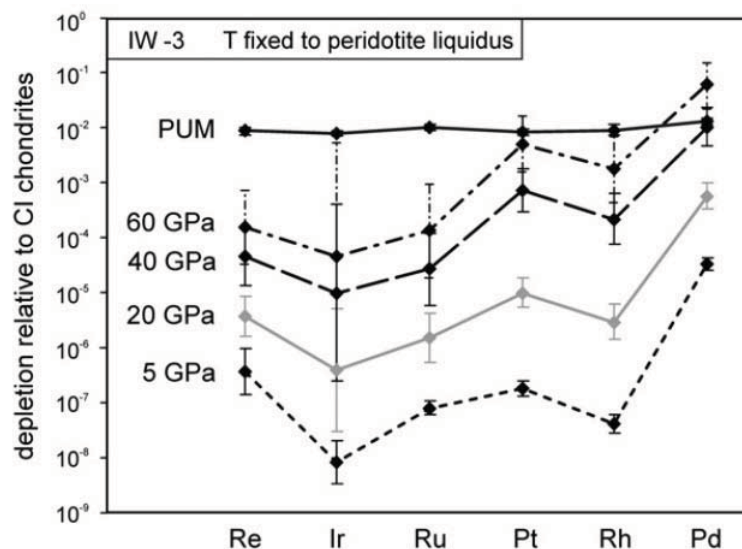


FIGURE 1.25 – Abondances relatives des éléments hautement sidérophiles normalisées aux chondrites CI, calculées pour différentes pressions d'équilibre de l'océan magmatique à une fugacité d'oxygène de $-3 \Delta IW$. PUM : Primitive Upper Mantle, soit la composition primitive du manteau terrestre calculée par McDonough & Sun (1995). Seules les abondances du platine (Pt) et du palladium (Pd) peuvent être expliquées par une pression d'équilibre très élevée, elle-même irréaliste au regard des données sur les éléments modérément sidérophiles (Figure 1.24). Il est nécessaire de compléter les abondances initiales par un apport de ces éléments dans un vernis tardif. D'après Mann *et al.* (2012).

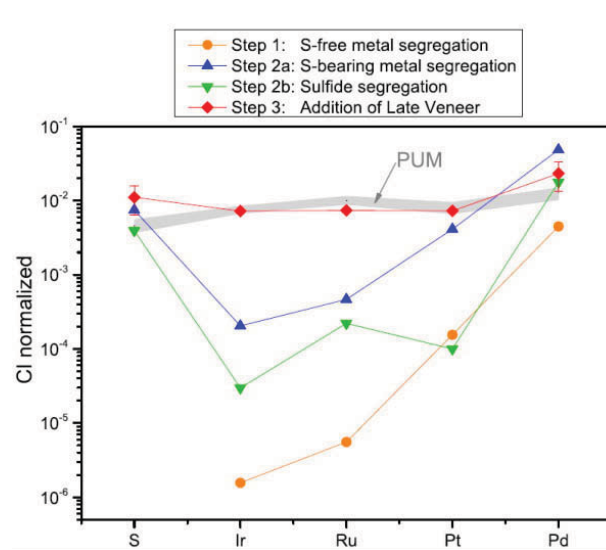


FIGURE 1.26 – Modèle d'évolution de la concentration en élément hautement sidérophiles dans le manteau primitif à partir d'un modèle d'accrétion en plusieurs étapes développé par [Laurenz et al. \(2016\)](#). Dans l'étape 1 (ligne orange), l'accrétion se fait en conditions réduites et sans soufre, ce qui induit un appauvrissement relatif du manteau primitif. Dans l'étape 2 (lignes bleues et vertes), du matériel riche en soufre est apporté, diminuant l'appauvrissement relatif en éléments hautement sidérophiles (ligne bleue), puis la phase de sulfure du manteau primitif est ségréguée vers le noyau du fait des hautes pressions qui prévalent en profondeur, ce qui appauvrit le manteau primitif à nouveau (ligne verte). Il est donc nécessaire pour obtenir les abondances primitives en éléments hautement sidérophiles d'ajouter un vernis tardif de l'ordre de 0.5 % de la masse finale de la Terre. Figure d'après [Laurenz et al. \(2016\)](#).

expliquer la composition de la planète, d'autant plus si l'on tient compte de la concentration élevée en soufre du noyau martien (Richter *et al.*, 2015; Laurenz *et al.*, 2016).

1.5.2 Variations de la fugacité d'oxygène : conditions d'oxydo-réduction lors de l'accrétion

Comme précisé précédemment, l'augmentation de la pression et de la température dans un océan magmatique profond permet d'expliquer totalement la surabondance relative des éléments modérément sidérophiles dans les manteau planétaires, et une partie de celle des éléments hautement sidérophiles sur Terre. Cependant, les abondances de certains éléments très modérément sidérophiles (par exemple V, Cr ou Mn) ne peuvent pas être entièrement expliquées par un équilibre à haute pression et haute température. Un autre paramètre, la fugacité d'oxygène, doit être pris en considération pour expliquer les abondances relatives de certains éléments (Wade et Wood, 2005; Corgne *et al.*, 2008a; Tuff *et al.*, 2011). En effet, des changements dans l'état d'oxydation du milieu entraîne des changements de spéciation et de valence des éléments (e.g. Cartier *et al.*, 2015), ce qui peut induire un changement d'affinité des éléments pour les phases métalliques ou silicatées. L'étude des changements des coefficients de partage des éléments en fonction de la fugacité d'oxygène, en comparaison avec les modèles dynamiques d'accrétion planétaire, permet de contraindre les conditions d'oxydo-réduction qui prévalaient lors de la ségrégation noyau/manteau (e.g. Rubie *et al.*, 2015).

De manière générale, la majorité de ces études (Wade et Wood, 2005; Boujibar *et al.*, 2014; Cartier *et al.*, 2014; Rubie *et al.*, 2015) favorisent une accrétion en milieu réduit ($\log f_{\text{O}_2} \sim -5\Delta\text{IW}$), puis une oxydation en fin d'accrétion avec l'apport d'éléments oxydés ($\log f_{\text{O}_2} \sim -2\Delta\text{IW}$) riches en éléments volatils et/ou en soufre. Bien que des modèles concurrents favorisant une accrétion depuis un matériel oxydé vers un matériel réduit existent (Siebert *et al.*, 2013; Badro *et al.*, 2014), nous avons construit (cf. Chapitre 3) des modèles de formation des planètes par accrétion dans un premier temps d'éléments réduits, puis dans un second temps d'éléments oxydés ; ce type de modèle étant le plus compatible avec les résultats obtenus dans le cadre de cette étude.

Fugacité d'oxygène en fin de ségrégation noyau/manteau

La fugacité d'oxygène est définie par rapport à un tampon, qui est la réaction impliquant l'O₂ qui prédomine sur toutes les autres et dont l'équilibre (ou déséquilibre) détermine l'état

d'oxydation du milieu. Dans le cas des planètes telluriques, du fait de la présence d'un noyau composé essentiellement de fer, la réaction qui fixe la fugacité d'oxygène est la suivante :



La réaction (1.1) est la réaction tampon dite Fer-Wüstite (Iron-Wüstite en anglais, abrégé en IW), par rapport à laquelle on définit la fugacité d'oxygène des planètes. En effet, la fugacité d'oxygène est, au premier ordre, une estimation de l'activité de l'oxygène dans un milieu. On définit la fugacité d'oxygène relative à un tampon par $[log f_{O_2}]_{relative} = [log f_{O_2}]_{milieu} - [log f_{O_2}]_{tampon}$; où $[log f_{O_2}]_{tampon}$ est définie par l'équilibre de la réaction tampon. Dans notre cas il s'agit de l'activité de l'oxygène lorsque la réaction 1.1 est à l'équilibre. Pour une planète, on définit une fugacité d'oxygène par :

$$[log f_{O_2}]_{relative} = 2log \left(\frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} \right) \simeq 2log \left(\frac{[FeO]_{manteau}}{[Fe]_{noyau}} \right) \quad (1.2)$$

Dans l'équation (1.2), on fait l'hypothèse que les activités du FeO et du Fe sont égales à la concentration, i.e. que le coefficient d'activité γ est égal à 1 pour les deux éléments. Cette approximation est justifiée par le fait que l'erreur sur la concentration est plus grande que l'erreur induite par l'approximation $\gamma = 1$. De ce fait, en utilisant les concentrations terrestres (McDonough et Sun, 1995) et martiennes (Taylor, 2013) et l'équation (1.2), on obtient des fugacités relatives de $\sim -2\Delta IW$ et $\sim -1.5\Delta IW$ pour la Terre et pour Mars, respectivement, qui correspondent à la fugacité d'oxygène terminale lors du processus de ségrégation du noyau par rapport au manteau.

Variations de $D^{Met/Sil}$ par rapport aux variations de f_{O_2}

Pour les valeurs de fugacité d'oxygène sus-citées, certains éléments ont un caractère lithophile, par exemple V, Cr, Nb, Ta ou Mn (e.g. Wood *et al.*, 2008; Gessmann et Rubie, 2000; Cartier *et al.*, 2014). Le coefficient de partage de ces éléments, déterminé empiriquement à basse pression (Gaetani et Grove, 1997) ou haute pression (Wood *et al.*, 2008) pour des fugacités d'oxygène de -2 à -1.5 ΔIW est inférieur à 1, indiquant un comportement lithophile, mais également inférieur au coefficient de partage calculé à partir des compositions primitives des manteaux et noyaux de la Terre et de Mars (Figure 1.27). Il est donc nécessaire d'expliquer cette différence, qui ne peut pas s'expliquer par une augmentation de la pression, et pas entièrement par des variations de température (Gessmann et Rubie, 1998, 2000). Cependant, pour

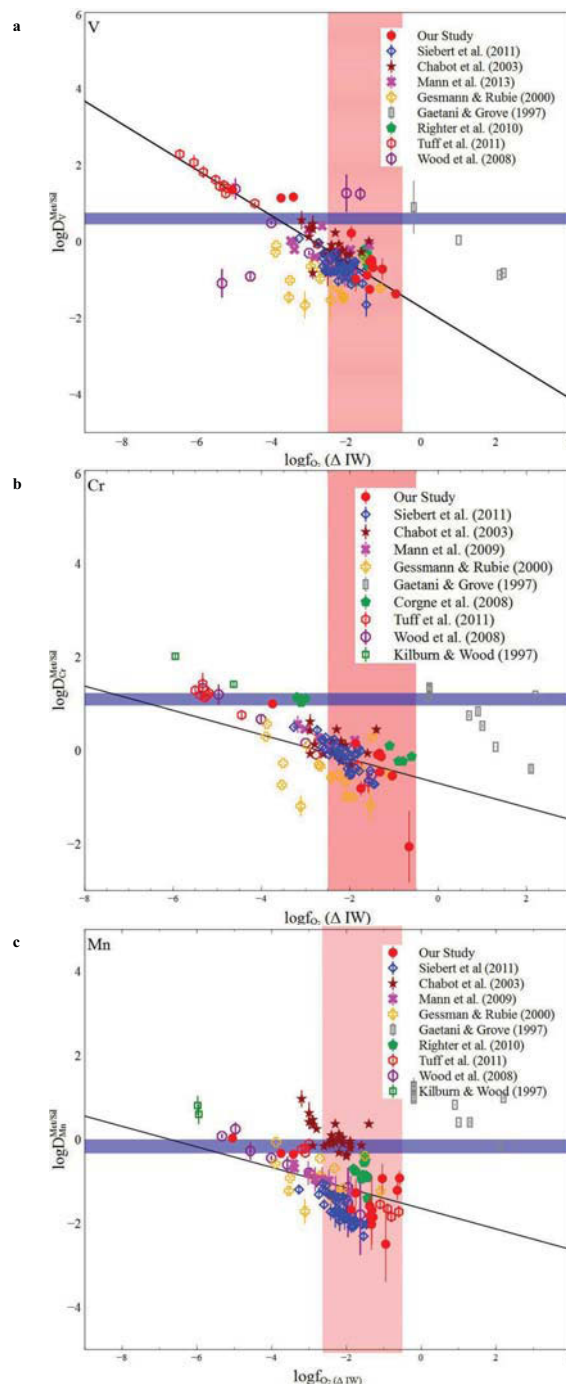


FIGURE 1.27 – Evolution du logarithme coefficient de partage métal-silicate ($\log D_x^{\text{met/sil}}$) de V (a), Cr (b) et Mn (c) en fonction de la fugacité d'oxygène. En rouge les valeurs probables de fugacité d'oxygène pour la Terre et pour Mars (-2 à -1.5 ΔIW), en bleu les valeurs probables de $\log D_x^{\text{met/sil}}$ pour la Terre d'après McDonough & Sun (1995). Pour les valeurs actuelles de fugacité d'oxygène, on ne peut pas expliquer le partage de ces éléments entre le noyau et le manteau. Plus de détails sur cette figure dans le Chapitre 3.

des fugacités d'oxygène plus faibles, de l'ordre de $-5 \Delta IW$, ces éléments ont un comportement sidérophile (Tuff *et al.*, 2011; Cartier *et al.*, 2014). Ce comportement est dû à une variation de l'état de valence de ces éléments, qui, en milieu réduit ($\log f_{O_2} \simeq -5\Delta IW$), passent d'une valence élevée (par exemple +5 pour Nb et Ta) à une valence plus faible (+2 pour Nb, et +3 pour Ta d'après Cartier *et al.* (2015)).

De ce fait, il est possible d'expliquer l'abondance de ces éléments sur Terre (et sur Mars, bien qu'il existe moins d'études spécifiques à ce sujet), par une accréation se faisant en partie en conditions réduites. La plupart des modèles de ce type favorisent une accréation réduite au début du processus de formation planétaire, complétée ensuite par l'accréation de matériel oxydé (e.g. Wade et Wood, 2005; Rubie *et al.*, 2015), ce qui est compatible avec les modèles numériques de formation du système solaire (cf. Figure 1.22 et Chambers, 2004; Raymond *et al.*, 2004).

Cette explication fonctionne bien pour certains éléments, mais ne permet pas, par exemple, d'expliquer les abondances des éléments hautement sidérophiles, qui sont peu affectés par la fugacité d'oxygène sauf dans des états très oxydés incompatibles avec les états d'oxydation des planètes aujourd'hui (O'Neill *et al.*, 1995), ce qui nécessite un vernis tardif pour expliquer l'abondance de ces éléments dans le manteau primitif (Laurenz *et al.*, 2016).

1.5.3 Echelle de temps pour la ségrégation noyau/manteau

Système isotopiques de datation

Si les variations temporelles des conditions d'équilibres noyau/manteau permettent d'expliquer la composition des planètes, il est nécessaire de contraindre le temps de formation du noyau. Classiquement, la datation est basée sur la décroissance radioactive d'isotopes instables, et de leur rapports entre eux dans différents systèmes. Le système isotopique père/fils utilisé varie en fonction de plusieurs facteurs : le temps de demi-vie de l'isotope père, l'affinité des isotopes père et fils pour les roches/liquides/métaux du système étudié et la durée du processus que l'on veut étudier (Albarède, 2009).

La Terre et Mars sont datés par des systèmes à demi-vie longue, les systèmes basés sur la désintégration de l'uranium 238 et 235. Ces deux éléments se désintègrent en une série d'éléments qui se stabilisent respectivement en plomb 206 et 207, avec des demi-vies respectives de 4.47 Ga et 703,8 Ma. En traçant le rapport $\frac{^{207}Pb}{^{204}Pb}$ en fonction du rapport $\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}$ pour différentes météorites chondritiques, on obtient une droite, indiquant un âge commun pour tous ces éléments de 4.55 Ga (Patterson, 1956). Cet âge a été légèrement modifié par des études ultérieures

($4567.6^{+0.36}$ Ma dans l'étude de [Jacobsen et al., 2008](#), par exemple), et est considéré comme l'âge canonique de la Terre. A partir de cet âge de 4.57 Ga pour la formation des planètes obtenu par datation Pb-Pb, on peut affiner les datations par l'étude des isotopes éteints. Le système solaire par exemple est daté par le Système $^{26}\text{Al}/^{26}\text{Mg}$ à partir des rapports $^{27}\text{Al}/^{26}\text{Mg}$ dans les CAI des chondrites et des rapports Pb-Pb dans le reste de la chondrite. Cette datation permet de montrer que les inclusions réfractaires se sont formées il y a 5.11 Ga ([Jacobsen et al., 2008](#)), ce qui permet de donner un âge probable du système solaire.

Les roches terrestres et martiennes s'éloignent de l'isochrone chondritique à cause de la formation du noyau. Pour résoudre ce problème, il y a peu d'isotopes pouvant être utilisés, puisqu'il faut que, soit l'isotope père, soit l'isotope fils, soit incorporé dans le noyau préférentiellement au manteau. Pour dater la formation du noyau sur Terre et sur Mars, le système isotopique préférentiel est le système $^{182}\text{Hf}/^{182}\text{W}$, combiné avec la datation Pb-Pb. Ce système isotopique est aujourd'hui éteint, sa demi-vie étant 8,5 Ma, et permet une datation relative de la formation du noyau.

1.5.4 Datation relative de la formation du noyau par le système Hf-W

La datation de la formation du noyau des corps planétaires se fait en regardant les rapports $^{182}\text{Hf}/^{182}\text{W}$ des manteaux planétaires. Ce rapport est stable dans les chondrites, ce qui permet d'obtenir une valeur initiale probable pour les planètes avant les processus de différenciation ([Jacobsen et al., 2008](#)). Par la suite, l'hafnium 182 (lithophile) se désintègre en tungstène 182 (sidérophile). Si l'équilibre noyau/manteau se fait avant la disparition de l'Hafnium 182, le rapport $^{182}\text{Hf}/^{182}\text{W}$ diminue par injection de tungstène dans la phase silicatée. Si l'équilibre noyau/manteau se termine après la fin de vie de l'Hafnium 182, une grande partie du tungstène produit part dans le noyau, augmentant ainsi le rapport $^{182}\text{Hf}/^{182}\text{W}$.

Des modèles d'évolution de ce rapport, dépendant d'un temps fixé pour la séparation noyau/manteau, peuvent être calculés en fonction d'un modèle de ségrégation (Figure 1.28). On obtient ainsi un temps court pour la formation du noyau de chaque planète : 30 Ma et 10 Ma pour la Terre et Mars, respectivement ([Kleine et al., 2002](#)). Ces temps de formation pour le noyau permettent d'expliquer les abondances d'éléments hautement sidérophiles sur Mars ([Yang et al., 2015](#); [Righter et al., 2015](#)) mais il est encore nécessaire de faire appel au vernis tardif pour expliquer les abondances relatives des éléments hautement sidérophiles dans le manteau terrestre. Cependant ces temps de formation dépendent du modèle de ségrégation et du taux d'équilibre atteint

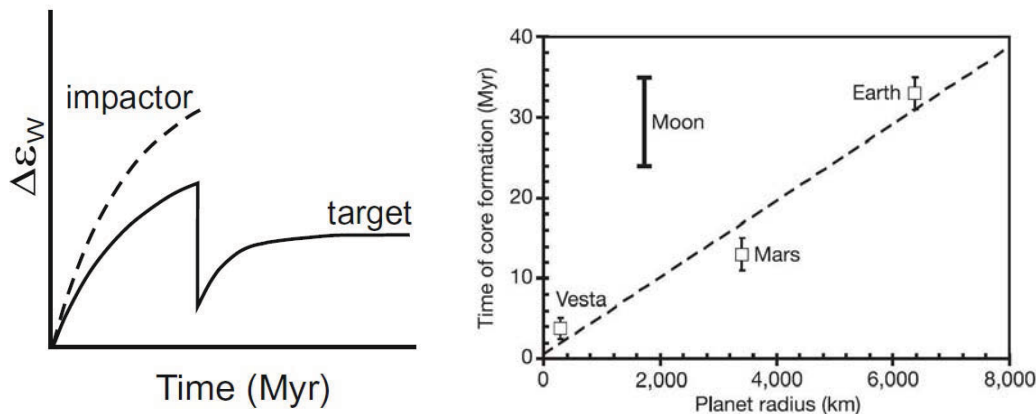


FIGURE 1.28 – A gauche, principe de la datation relative de la formation du noyau dans un océan magmatique (Kleine et al., 2009). Les axes sont en unités arbitraires. Le rapport $^{182}\text{Hf}/^{182}\text{W}$ augmente avec le temps, puis la séparation du noyau le fait diminuer brutalement, avant d'augmenter vers une valeur plateau. Cette valeur plateau varie en fonction de la date de séparation du noyau, et la comparaison de ces différentes valeurs avec le rapport présent permet de déterminer le temps qu'il a fallu pour isoler le noyau du manteau. A droite, les résultats de ces modélisations pour Vesta, Mars et la Terre (Kleine et al., 2002), en fonction de la taille de la planète. La Lune sort de la tendance dessinée par les autres corps différenciés, indiquant un mécanisme de formation différent de l'accrétion classique.

entre le noyau et le manteau primitif.

1.5.5 Mécanismes d'équilibre dans un océan magmatique

Les âges et les conditions d'équilibre noyau/manteau déterminés par l'étude des éléments sidérophiles dépendent du taux d'équilibre entre les deux phases que l'on retient pour construire les modèles d'accrétion. L'essentiel de cette problématique repose sur les régimes d'écoulement du métal dans l'océan magmatique.

Régime d'écoulement et équilibre métal/silicate

Rubie *et al.* (2003) ont comparé deux modèles d'équilibre noyau/manteau dans un contexte de ségrégation dans un océan magmatique :

- Un modèle où le métal tombe en tant que diapir, puis s'équilibre avec l'océan magmatique dans une « mare » de métal (metal pound) en base d'un océan magmatique convectif, avant de percoler à travers une partie cristallisée pour former le noyau.
- Un modèle où les diapirs sont instables et se fractionnent en une série de goutelettes qui

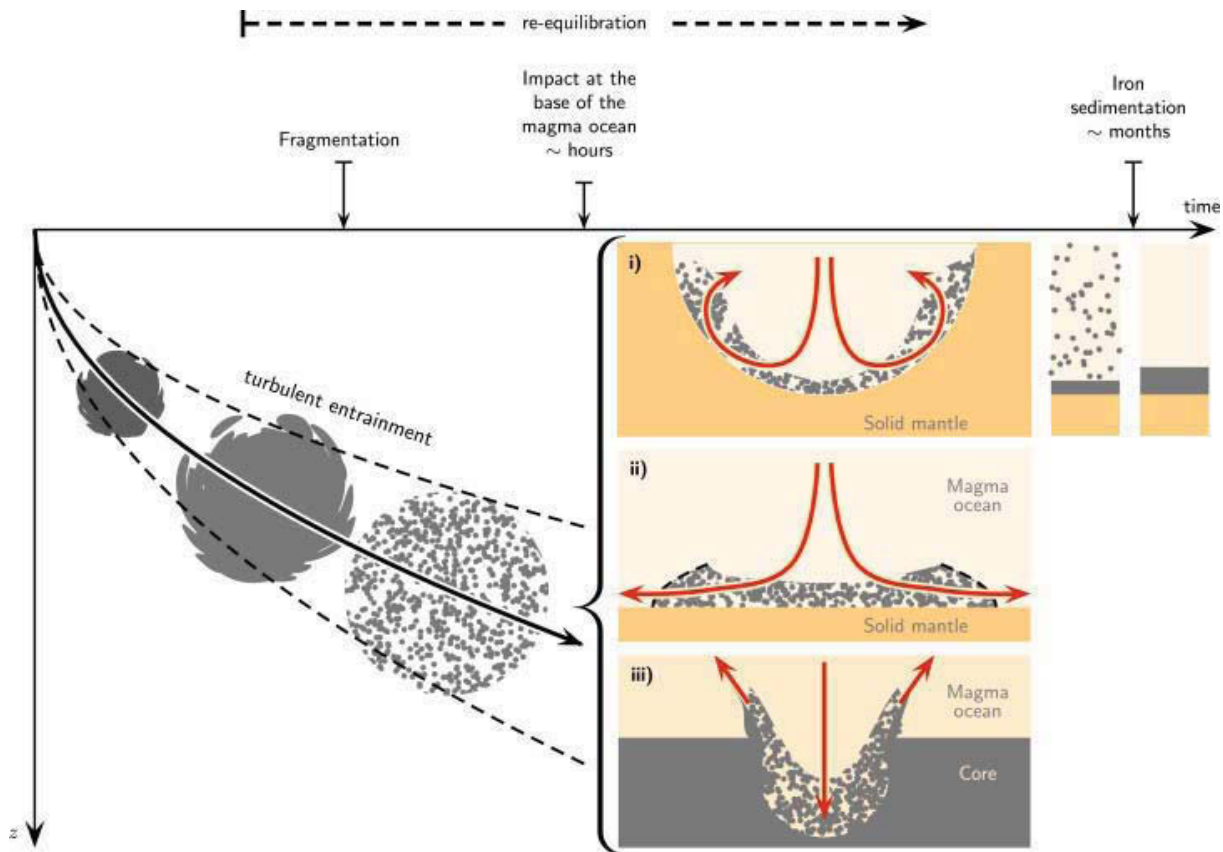


FIGURE 1.29 – *Modèle de fragmentation d'un impacteur métallique et de son équilibrage avec l'océan magmatique environnant. La différence de viscosité entre l'environnement silicaté et le métal liquide implique une fragmentation de ce dernier et un mélange efficace dans l'océan de magma, induisant un équilibre presque complet du noyau et du manteau. D'après Deguen et al. (2014)*

traversent l'océan magmatique et réagissent avec un volume réduit du magma environnant

Dans le premier modèle, le temps d'équilibre est très grand par rapport au temps de formation du noyau et à la cristallisation de l'océan magmatique, impliquant un déséquilibre chimique entre le noyau et le manteau primitif. Dans le deuxième modèle, l'écoulement turbulent permet un bon mélange de l'océan magmatique et l'équilibre est atteint très rapidement, une goutte s'équilibrant sur une distance type de 100 à 200 m (Ulvrová *et al.*, 2011). Ce dernier modèle (Figure 1.29) est considéré comme le plus probable. En effet, la viscosité du métal liquide comme du silicate liquide à haute pression est au maximum de l'ordre de 0,1 à 10 Pa.s (Liebske *et al.*, 2005; Kono *et al.*, 2015). Cela implique une instabilité des diapirs de métal dans l'océan magmatique et la formation de gouttelettes, comme montré par des études numériques (Samuel, 2012) ou expérimentales (Wacheul *et al.*, 2014).

Cependant, la taille des impacteurs joue également, soit en favorisant l'érosion du noyau par

instabilité de Rayleigh-Taylor (Dahl et Stevenson, 2010), soit parce que l'impacteur possède un noyau déjà formé qui traverse le manteau rapidement (core-merging). Ce dernier cas de figure peut impacter le taux d'équilibre significativement, notamment en fin d'accrétion où les impacteurs sont de plus en plus grands et différencié, dont Théia, l'objet dont l'impact avec la Terre est considéré comme l'évènement ayant permis la formation de la Lune.

Le dernier impact géant et la formation de la Lune

Depuis les missions Apollo et le retour d'échantillons lunaires sur Terre, il a été constaté que les roches lunaires ont le même âge plomb-plomb que la Terre, ainsi que le même âge Hf/W pour le noyau lunaire (Figure 1.28). De plus, le fractionnement isotopique de l'oxygène est similaire sur la Lune et sur Terre (Figure 1.19), indiquant une origine commune de la Terre avec son satellite. Pour expliquer ces similarités, le modèle le plus largement accepté est celui d'un impact géant avec un objet de la taille de Mars (Théia) en fin d'accrétion terrestre, qui a arraché une partie du manteau de la Terre et de Théia, partie qui s'est ensuite réaccrétée en orbite autour de la Terre (Canup, 2004, Figure 1.30).

La question qui se pose est la possibilité pour le noyau de Théia d'être incorporé directement au noyau terrestre, sans équilibre avec le manteau primitif, et de l'effet qu'aurait une telle fusion sur les rapports isotopiques du système Hf/W, ainsi que le degré d'équilibre à considérer alors entre le manteau et le noyau terrestre.

Cependant, l'impact arrivant en toute fin d'accrétion, l'effet de ce dernier sur les abondances relatives des éléments est limité et marginal, notamment sur le rapport Hf/W, le taux d'équilibre étant supérieur à 80 % pour ces isotopes 35 Ma après le début de l'accrétion, la formation de la Lune ne changeant pas l'âge Hf/W du noyau (Rudge *et al.*, 2010). Ce type d'étude d'équilibre n'est pas généralisé à tous les éléments, et une partie du présent travail sera d'étudier les problématiques d'équilibre dans un écoulement turbulent ou visqueux pour d'autres éléments (Chapitre 5).

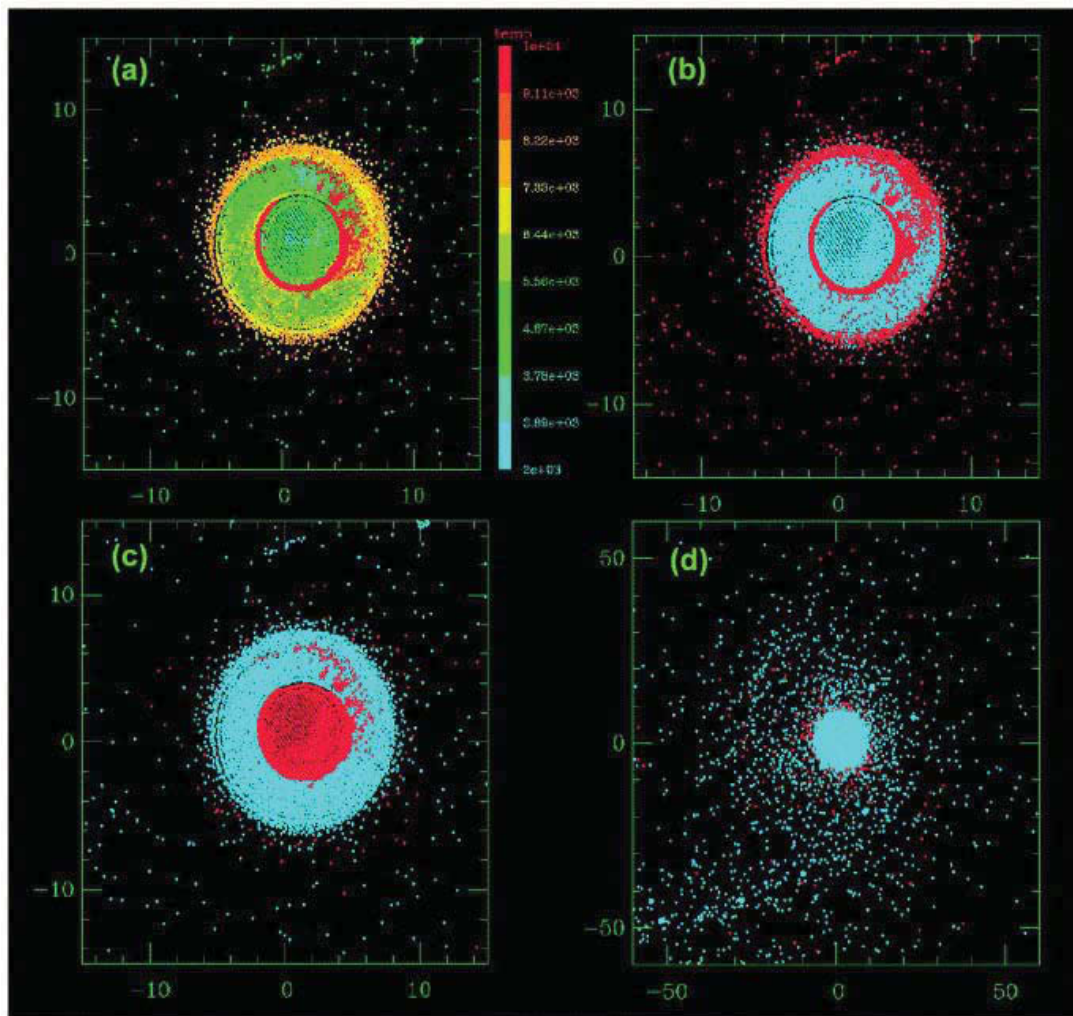


FIGURE 1.30 – Résultat d'une simulation d'impact entre un impacteur de la taille de Mars (Théia) et la Terre avant la fin d'accrétion (90% de la masse est accrétée). Ces simulations mettent en évidence le fort mélange entre les roches de l'impacteur. (a) Distribution de la température post-impact, vue en coupe sur le plan équatorial (b) Distribution du matériel de l'impacteur et de la proto-Terre (même vue que (a)) avec en rouge le matériel apporté par Théia, et en bleu le matériel de la Terre. (c) Même vue que (a) et (b), avec distribution du fer (en rouge) et des silicates (en bleu). (d) Vue d'ensemble Terre + disque de poussière post-impact, qui se réaccrétera pour former la Lune. En bleu le silicate, en rouge le métal. D'après [Canup \(2004\)](#).

1.6 L'origine des éléments volatils sur la Terre et sur Mars

En plus d'un excès d'éléments sidérophiles dans les manteaux terrestre et martien, il est aussi nécessaire d'expliquer les abondances sur Terre d'éléments volatils, notamment N, H et C. Ces éléments sont dits atmosphériques, et avec l'oxygène, composent la grande majorité des atmosphères terrestres et martiennes. L'origine et les mécanismes de formation des atmosphères, ainsi que leurs interactions avec le manteau, voire le noyau dans les temps les plus primitifs, sont des sujets de débats et de recherches, et l'objet principal des travaux effectués dans le cadre de cette thèse, notamment pour l'hydrogène (Chapitres 3 et 4).

1.6.1 Budget actuel en C et H des planètes

Les concentrations en éléments volatils sont calculées à partir d'observations d'échantillons (atmosphères, roches de surface, roches profondes), des spéciations des éléments en fonction de la fugacité d'oxygène du réservoir (H_2O , H_2 , C, CO_2 ou CH_4), des extrapolations à partir des rapports isotopiques stables (rapports D/H et $^{13}C/^{12}C$ Marty et Yokochi, 2006; Marty, 2012) des météorites (chondrites et SNC), des comètes et des atmosphères de Mars et de la Terre, ainsi qu'à partir des compositions globales des planètes (Taylor, 2013; McDonough et Sun, 1995; Javoy *et al.*, 2010).

Budgets actuels en eau

L'hydrogène est essentiellement présent sous forme d'eau et de radicaux -OH dans les minéraux. Sur Terre, l'essentiel de l'eau (c'est-à-dire les différentes formes que prend l'hydrogène oxydé dans les minéraux) est contenu dans le manteau terrestre qui est de loin le premier réservoir d'hydrogène, avec des capacités de stockages importantes (Marty, 2012; Bolfan-Casanova *et al.*, 2014), confirmées par la découverte d'échantillons riches en eau provenant de la zone de transition (Pearson *et al.*, 2014). Marty et Yokochi (2006), ont proposé une concentration globale pour la Terre d'au maximum 2000 ppm (soit environ $5,27 \cdot 10^{24}$ kg d'eau sur Terre). Pour Mars, les missions d'observations et d'exploration de la NASA ont montré que l'atmosphère martienne est pauvre en eau (Owen *et al.*, 1977), et les météorites SNC montrent que peu d'eau est présente dans les roches de surface (McSween, 1994). Les modèles de composition de Mars donnent donc une estimation de 50 (Wänke et Dreibus, 1988) à 200 ppm (Taylor, 2013) d'eau sur Mars.

Budgets actuels en carbone

Le budget en carbone est plus difficile à estimer, du fait de sa présence dans différents états d'oxydation sur les planètes : carbone réduit (diamants, clathrates) ou oxydé (CO_2 et CO atmosphérique, CO_3^{2-} dans les carbonates). De plus, le carbone est moins volatil que l'hydrogène et très soluble dans les phases métalliques, pouvant représenter jusqu'à 2-3% pds du noyau (Wood, 1993). Les estimations des concentrations en carbone de la Terre sont de ce fait moins précises et dépendent du modèle utilisé pour la solubilité du carbone dans le noyau. En tenant pour négligeable la teneur en carbone du noyau, Marty *et al.* (2013) ont calculé, sur la base des rapports isotopiques et des teneurs en carbone des roches volcaniques, une concentration globale sur Terre de 500 à 1000 ppm. Une concentration de plusieurs % pds dans le noyau telle que proposée par Wood (1993) augmenterait cette concentration à 6600 ppm, mais cela créerait un problème sur le plan des rapports C/Ar et C/N. Pour Mars, ce problème ne se pose pas, la teneur en soufre du noyau étant élevée (15 % pds environ). En effet, il existe une immiscibilité du carbone et du soufre dans les alliages métalliques à haute pression (Corgne *et al.*, 2008b; Dasgupta *et al.*, 2009).

Les réservoirs de carbone sur Mars sont donc l'atmosphère, composée à plus de 95 % de CO_2 (Owen *et al.*, 1977) et les roches du manteau. Pour expliquer cette composition très riche en carbone de l'atmosphère, la présence de roches volcaniques sur le sol martien, qui sont les précurseurs de beaucoup de SNC (McSween, 1994) est invoquée. Plusieurs auteurs ont fait le lien entre ces roches volcaniques et la composition de l'atmosphère par dégazage du carbone lors d'éruption volcanique (e.g. Hirschmann et Withers (2008) et les auteurs qui y sont cités). Cela suppose une concentration en carbone dans le manteau martien assez élevée (2960 ppm pour Lodders et Fegley (1997)), bien que d'autres auteurs proposent une concentration faible, sans qu'il n'y ait de dégazage du manteau, de 60 ppm (Morgan et Anders, 1979). La concentration en carbone actuelle de Mars dépend donc du taux de dégazage primitif du manteau martien, ainsi que du modèle de formation retenu (notamment les concentrations primitives en éléments volatils de la planète).

1.6.2 Origines des volatils

Les éléments volatils n'intègrent des condensats qu'à des températures faibles, et donc loin du centre du disque proto-planétaire. On a considéré pendant longtemps que les éléments volatils ayant formé l'atmosphère terrestre ou martienne sont arrivés lors du vernis tardif, par un

apport soit de comètes ou de chondrites carbonées riches en eau et en carbone (Albarede *et al.*, 2013). Cependant, les modèles de Nice et de Grand Tack ont permis de montrer un mélange radial entre objets riches en volatiles et objets plus réfractaires dans la zone interne pendant toute la durée de l'accrétion (Figure 1.22). Il est de plus thermodynamiquement possible d'accréter de l'eau adsorbée, ou intégrée dans des silicates hydratés, dans un environnement relativement chaud (e.g. Drake (2005) et les références qui y sont citées).

Dans ce cadre, l'étude des rapports isotopiques des éléments stables permet de contraindre l'origine des éléments volatils, c'est-à-dire contraindre une source d'éléments volatils qui serait proche des briques élémentaires qui ont formé les planètes. Par exemple, Marty (2012) a utilisé les rapport D/H et $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ pour contraindre l'origine de ces deux éléments. Ces rapports combinés impliquent sur Terre comme sur Mars une origine chondritique de l'azote et l'hydrogène (Figure 1.31). De plus, les résultats de la mission ROSETTA ont permis de mesurer plus efficacement que sur la Figure 1.31 les rapport D/H. La signature isotopique D/H de la comète Churyumov-Gerasimenko est trois fois supérieure à celle de l'hydrosphère terrestre. De ce fait, il est impossible, en tenant compte des équilibres de masse et en supposant que cette comète

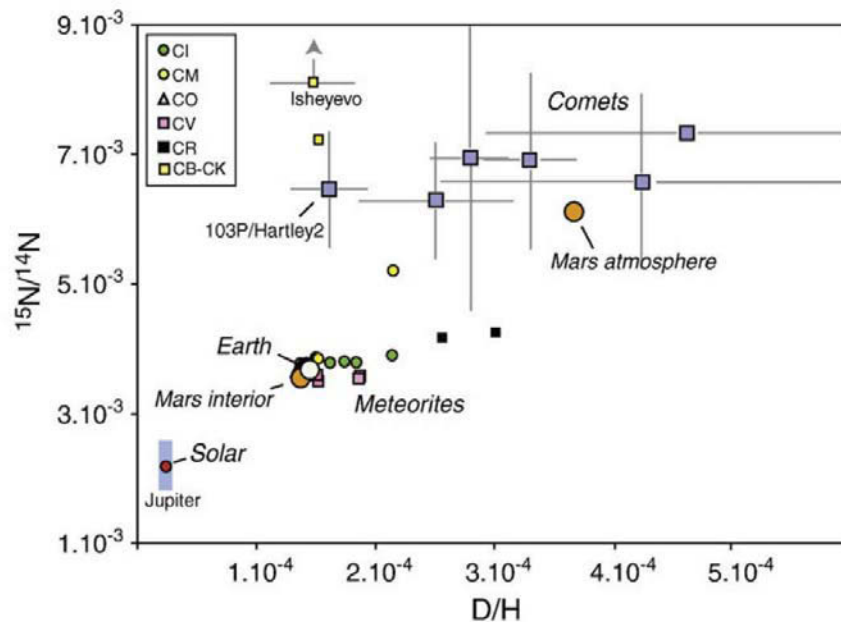


FIGURE 1.31 – Rapports isotopiques $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ et D/H de différents objets du système solaire. Les valeurs de D/H pour la Terre et pour Mars peuvent être dues à une contribution chondritique comme cométaire, mais les comètes ne peuvent expliquer les rapports isotopiques de l'azote (sauf pour l'atmosphère martienne). De ce fait, les volatils dans les manteau terrestres et martiens provient d'une contribution chondritique, en particulier des chondrites de type CI. D'après Marty (2012).

soit représentative du réservoir cométaire dans son ensemble, que les éléments volatils sur Terre aient été majoritairement apportés par des comètes, la contribution cométaire ne pouvant donc pas dépasser 1% (Marty *et al.*, 2016).

Les éléments volatils étant principalement issus de sources chondritiques, et les chondrites carbonées étant des éléments importants parmi les briques élémentaires des planètes (cf. Section 1.3.4), il est fortement probable que les éléments volatils aient été présents tout au long de l'accrétion. Cet argument est renforcé par des études théoriques de dévolatilisation montrant qu'il est possible qu'une grande partie du budget primitif ait été perdu (Elkins-Tanton *et al.*, 2005; Zahnle *et al.*, 1988). De ce fait, le budget en volatils peut être élevé, de l'ordre de 1 à 2 % poids sur chacune des planètes (Hirschmann et Withers, 2008; Marty, 2012; Marty *et al.*, 2013; Elkins-Tanton *et al.*, 2005). Ces budgets initiaux sont incompatibles avec un apport d'éléments volatils uniquement durant l'accrétion d'un vernis tardif composé de chondrites CI, ce qui implique une accrétion continue d'éléments volatils tout au long de la formation de la Terre et de Mars.

1.6.3 Les éléments volatils dans le contexte d'accrétion

Puisqu'il est très probable que les éléments volatils se soient accrétés pendant la phase principale d'accrétion, il est aussi probable qu'ils aient eu un impact sur la formation du noyau. Les éléments volatils peuvent avoir une influence sur le comportement des éléments sidérophiles, permettant d'augmenter ou de diminuer leur coefficients de partage, ou devenir eux-mêmes sidérophiles, i.e. être incorporés dans la phase métallique et devenir des éléments légers du noyau.

Partage du carbone entre métal et silicate

Le carbone est un élément important qui, bien que volatil, a aussi une composante sidérophile. En effet, le carbone s'éloigne, dans la composition classique présentée sur la Figure 1.16, de l'effet de la volatilité (son abondance est faible compte tenu de sa température de condensation). Le comportement sidérophile du carbone est bien établi par plusieurs études, qu'elles soient basées sur le calcul (Wood, 1993) ou sur des expériences de partage métal-silicate à hautes pressions (Jana et Walker, 1997; Malavergne *et al.*, 2008; Hirschmann et Dasgupta, 2009; Chi *et al.*, 2014). Les études expérimentales mettent en évidence que le carbone tend à diminuer les coefficients de partage de certains éléments modérément sidérophiles. Cette diminution est due à la compétition des atomes de carbone avec les atomes d'autres éléments sidérophiles pour

l'occupation de l'espace dans le liquide métallique (par exemple pour l'hydrogène voir [Ogawa, 2010](#), et les références qui y sont citées pour la théorie thermodynamique). Cela explique par exemple les études contradictoire des effets du carbone sur le partage du nickel : [Jana et Walker \(1997\)](#) observent une légère diminution du coefficient de partage du nickel (variation de 239 à 140 pour une pression de 80 kb dans les deux cas et une concentration en carbone dans le métal de 0 et 8,5 % pds., respectivement), tandis que [Chi et al. \(2014\)](#) observent une diminution de la solubilité du carbone lorsque du nickel est présent : les concentration en carbone variant de $\sim 6,5$ % à $\sim 4,5$ % pds. pour des concentration en nickel de variant de ~ 5 % pds. à ~ 7 % pds., respectivement. La différence de conclusion entre les deux études s'explique par le fait que l'alliage initial dans l'étude de [Jana et Walker \(1997\)](#) contient du carbone en saturation, tandis que celui de [Chi et al. \(2014\)](#) contient du nickel initialement. Cela souligne l'importance de la composition initiale du métal dans les expériences menées en laboratoire. Les chondrites contenant du nickel en plus grande quantité dans leurs phases métalliques, il est probable que la présence de nickel ou d'autres éléments (S, Co, Si) dans la phase métallique empêche le carbone de se dissoudre dans le noyau : on observe ainsi une anti-corrélation entre les concentrations en carbone et en silicium dans le métal (e.g. [Bouchard et Bale, 1995](#); [Dasgupta et Walker, 2008](#)). Néanmoins, les coefficients de partage du carbone sont très élevés lorsqu'il est présent en phase saturante (le graphite principalement), impliquant une concentration non négligeable du carbone dans le noyau malgré sa volatilité ([Hirschmann et Dasgupta, 2009](#); [Chi et al., 2014](#); [Righter, 2015](#)).

Pour l'instant, aucune étude expérimentale n'étudie l'effet du carbone présent sous forme de CO_2 ou CH_4 seuls lors du partage des éléments, ce qui permettrait d'élargir le champ de recherche à l'effet de la spéciation du carbone sur le partage métal-silicate des éléments. Les études contenant du CO_2 contiennent également d'autres éléments volatils, par exemple H_2O ([Jana et Walker, 1999](#); [Chi et al., 2014](#)), ou des formes différentes de carbone (telles que CH_4) coexistant avec la forme oxydée ([Dasgupta et al., 2013](#); [Chi et al., 2014](#)). La spéciation et la concentration initiale du carbone dans les briques élémentaires sont donc des éléments cruciaux pour la compréhension de l'effet de cet élément sur la formation des noyaux planétaires, ainsi que sur l'évolution de l'océan magmatique ([Hirschmann et Withers, 2008](#)).

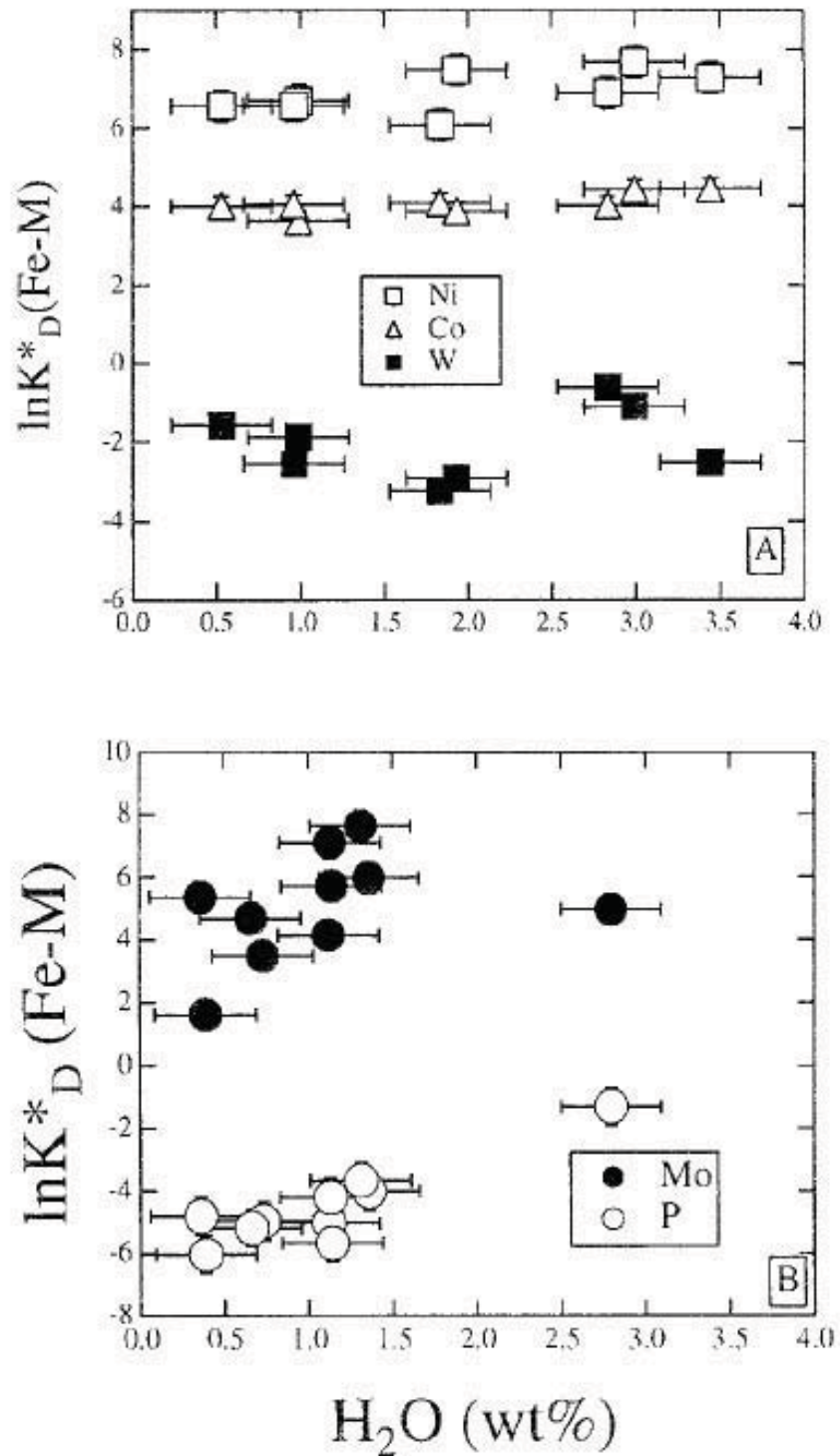


FIGURE 1.32 – Coefficients de partage corrigés de la fugacité d'oxygène et de l'effet de la composition du liquide silicaté pour Ni, Co, W, Mo et P en fonction de la concentration en eau dans le liquide silicaté. Lorsque tous les paramètres sont pris en compte l'eau n'a pas d'effet sur le partage de ces éléments. D'après *Richter et Drake (1999)*.

Eau et coefficient de partage métal/silicate

Tout comme pour le carbone, il existe peu d'étude de partage métal/silicate en présence d'eau. Soit l'eau est présente en même temps que le carbone (Jana et Walker, 1999; Chi *et al.*, 2014), soit les pressions atteintes sont relativement faibles, de l'ordre de 1 GPa (Righter et Drake, 1999; Jana et Walker, 1999). Ces études ont montré un effet de l'eau quasi nul sur les éléments modérément sidérophiles (Figure 1.32) lorsque l'on prend en compte toutes les variables. Cependant, l'eau a un effet sur la structure du liquide silicaté et la fugacité d'oxygène, ce qui diminue indirectement les coefficients de partage des éléments sidérophiles (Righter et Drake, 1999). Ces effets sont réétudiés pour de plus hautes pressions (jusqu'à 20 GPa) dans le chapitre 3.

Comme pour le carbone, il est possible pour l'hydrogène d'être intégré au noyau lors de la ségrégation noyau/manteau. En effet, des études à 1 bar sous atmosphère saturée en dihydrogène ont mis en évidence une solubilité de l'hydrogène dans les alliages métalliques de l'ordre de quelques dizaines de ppm (e.g. Boorstein et Pehlke (1974); Lob *et al.* (2011)). L'augmentation de la pression et de la température permet d'augmenter la solubilité de l'hydrogène dans les alliages métalliques (e.g. Yagi et Hishinuma (1995); Figure 1.33). Dans un contexte de réaction métal/silicate, l'étude d'Okuchi (1997) a montré la possibilité pour l'hydrogène d'avoir un comportement sidérophile ($D_H > 1$), avec des concentrations d'hydrogène dans le métal pouvant aller jusqu'à 1000 ppm. Cela mène l'auteur, dans cette étude, à proposer l'hydrogène comme un élément léger important du noyau. Cependant, la phase métallique est composée de fer pur, ce qui néglige l'effet de la compétition de l'hydrogène avec d'autres éléments (Ni, C, Si) pour l'intégration dans la phase métallique. De plus, la pression partielle en hydrogène est très élevée (de l'ordre de 7 GPa), l'eau étant ajoutée directement en tant qu'élément liquide à côté de la phase silicatée, et non pas comme élément intégré dans le liquide silicaté, comme cela est le cas dans l'étude de Righter et Drake (1999). Cette possibilité d'intégration de l'hydrogène dans le noyau lors de la ségrégation noyau/manteau dans un océan magmatique profond et hydraté est ré-évaluée dans le Chapitre 4, en partant de conditions plus réalistes, notamment des pressions partielles en hydrogène plus faibles durant les expériences, et des compositions du métal plus complexes (alliages dans le système Fe-Ni-Co-C ainsi que Fe-Ni-Co-C-Si et Fe-Ni-Co-C-S).

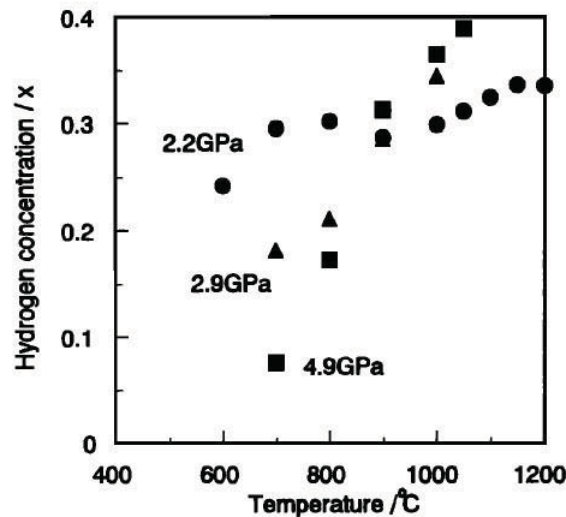


FIGURE 1.33 – Evolution de la solubilité de l'hydrogène sous la forme d'hydrure de Fer (FeH_x) en fonction de la pression et de la température. Cercles : données pour $P = 2.2$ GPa ; triangles : données pour $P = 2.9$ GPa et carrés : données pour $P = 4.9$ GPa. L'augmentation de la température permet d'incorporer plus facilement de l'hydrogène dans le métal à une pression donnée. L'effet de la pression s'inverse au delà de 900° : en-deçà de cette température, l'hydrogène devient moins sidérophile avec l'augmentation de la pression ; au-delà l'hydrogène devient plus sidérophile avec l'augmentation de la pression. D'après *Yagi et Hishinuma (1995)*.

1.7 Résumé et présentation du travail de thèse

Au vu des données présentées sommairement dans ce premier chapitre, le travail mené durant cette thèse porte sur la formation de la Terre et de Mars, en utilisant comme pré-requis les hypothèses suivantes :

- (1) Il y a peu de différences dans les types de briques élémentaires qui ont formé les planètes telluriques, seulement dans les proportions de chaque type de brique élémentaire. Les processus internes tels que les conditions de formation du noyau sont les éléments majeurs expliquant les différences entre les deux planètes.
- (2) La ségrégation noyau/manteau se fait dans un océan magmatique profond, donc à haute pression et haute température, et ce, pour les deux planètes étudiées, seuls la taille et le temps d'existence de l'océan magmatique étant différents pour chaque planète.
- (3) Les éléments volatils, au premier rang desquels l'hydrogène (sous la forme d'eau), se sont accrétés dès le début de l'accrétion et ont un effet probable sur le partage des éléments sidérophiles et la formation du noyau dans un contexte d'océan magmatique profond.

Ces hypothèses étant prises en compte, on peut remarquer plusieurs faits qui nous ont menés à la définition des objectifs de l'étude présentée ici. Ces remarques sont les suivantes :

- (i) Peu d'études ont été réalisées sur l'effet des volatils dans les conditions probables d'accrétion (concentration initiale, pression d'équilibre).
- (ii) L'étude du partage des éléments volatils entre du métal liquide et un liquide silicaté à haute pression permettra de contraindre la présence ou l'absence de ces éléments dans les noyaux planétaires.
- (iii) Les modes de ségrégation du noyau, notamment les régimes d'écoulement du métal dans un contexte d'océan magmatique, doivent être contraints pour corriger les résultats des études expérimentales, notamment le taux d'équilibre entre phase métallique et phase silicatée. Les taux d'équilibre obtenus permettent d'améliorer les modèles d'accrétion et de ségrégation des planètes.

L'hypothèse (1) nous a conduit à considérer comme un bon analogue à la fois de Mars et de la Terre une composition modèle de chondrite CI, dont les éléments majeurs sont en proportion chondritique (cf. Chapitre 2). De ce fait, les résultats des expériences que nous nous sommes proposés de mener peuvent être extrapolés à la fois pour la Terre et pour Mars.

Les hypothèses (2) et (3) et la remarque (i) nous ont conduit à proposer un protocole expérimental afin d'atteindre de hautes pressions et de hautes températures, et ce pour obtenir un liquide silicaté initialement hydraté en même temps qu'une phase métallique liquide, ce qui nous permet de reproduire expérimentalement les différentes profondeurs d'un océan magmatique. Ainsi, on pourra contraindre l'effet de l'eau sur les autres éléments dans des conditions réalistes de ségrégation noyau/manteau, notamment l'effet de l'eau sur l'évolution de l'état d'oxydation du manteau primitif.

De plus, pour répondre à la remarque (ii), nous avons utilisé la spectroscopie ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis) ainsi que l'analyse d'image de phases métalliques afin d'estimer la concentration en hydrogène, et ce pour estimer les concentrations probables en hydrogène dans les noyaux de la Terre et de Mars. Notre estimation du coefficient de partage de l'hydrogène se fait en tenant compte de contraintes réalistes sur le partage de l'hydrogène entre le métal et le silicate dans un contexte d'océan magmatique, à savoir une concentration en eau (et donc un pression partielle) plus faible et des compositions de silicate et de métal proches des noyaux et manteaux primitifs. Enfin, la remarque (iii) nous a conduit à utiliser le logiciel COMSOL pour étudier numériquement l'effet des régimes d'écoulement de diapirs de métal dans un liquide

silicaté sur le taux d'équilibre entre ces deux phases. Ce logiciel nous a permis de mener une étude préliminaire (cf. Chapitre 5) sur le taux de contamination chimique ou thermique d'une colonne de silicate par un diapir métallique ; en fonction, d'une part, des contrastes de viscosité entre le diapir et le silicate et, d'autre part, du régime d'écoulement du diapir. Ces travaux devraient permettre à terme de ré-évaluer le taux d'équilibre entre le noyau et le manteau, et ainsi améliorer les modèles d'accrétion tels que ceux que nous proposons dans le Chapitre 3. Ils permettront également d'apporter de plus fortes contraintes sur la composition des noyaux planétaires.

Chapitre 2

Méthodes expérimentales et analytiques

Dans ce chapitre, nous détaillerons les techniques expérimentales et analytiques qui nous ont permis d'explorer les mécanismes de formation des planètes, et notamment les équilibres chimiques noyaux/manteaux. En premier lieu, seront présentés les détails des expériences de haute pression et haute température, puis les techniques utilisées pour l'analyse des expériences : compositions, textures et teneurs en volatils.

2.1 Expériences Haute Pression-Haute Température

2.1.1 Composition de la charge expérimentale

Composition des phases principales : silicate et métal

Comme indiqué dans le Chapitre 1, la chondrite CI est un bon analogue pour la composition du système solaire (Lodders, 2003). Nous avons donc synthétisé un mélange de poudre d'oxydes pour les éléments majeurs (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , FeO , CaO), dont les proportions sont les mêmes que celles de la chondrite CI (Jarosewich, 1990). Nous nous proposons d'étudier le partage d'éléments modérément sidérophiles tels que le Nickel (Ni), le Cobalt (Co), le Vanadium (V), le Chrome (Cr) et le Manganèse (Mn). Plusieurs études précédentes (Wood *et al.*, 2008; Tuff *et al.*, 2011) ont montré que les coefficients de partage métal-silicate de ces éléments sont relativement faibles aux fugacités d'oxygène que nous nous proposons d'étudier (de -1.5 à -5 unités logarithmiques par rapport au tampon Fer-Wüstite). Afin de limiter les problèmes de limites de détection, nous avons dopé notre analogue à la CI avec des poudres V_2O_3 , Cr_2O_3 et MnO , à hauteur de 2500 ppm (cf composition dans le Tableau 2.1). Du Niobium et du Tantale

ont été également ajoutés dans les mêmes proportions, par des solutions de nitrates (NO_3) titrées à 1000 ppm pour chaque élément. Ces éléments sont de bon proxys pour la fugacité d'oxygène (Cartier *et al.*, 2014), bien que nous n'avons pas entièrement exploité le partage de ces éléments dans la suite de notre étude.

Le mélange des poudres s'effectue dans un mortier en agathe avec de l'éthanol comme substrat pendant 30 minutes. L'éthanol est ensuite évaporé et la poudre récupérée. Lors de l'ajout de Nb et Ta, la solution de nitrate est évaporée pendant une nuit dans un four à 800 °C.

Afin de modéliser la formation du noyau nous rajoutons à la poudre silicatée un mélange de poudres de métaux. Le principal mélange est composé de Fer (85 %), Nickel (10 %) et Cobalt (5 %). La forte proportion de fer modélise assez bien la prédominance de cet élément dans la composition des noyaux de la Terre et de Mars (Birch, 1952; Wänke et Dreibus, 1988; Dzierwinski et Anderson, 1981). Le forte proportion de Nickel et de Cobalt est nécessaire pour obtenir des concentrations mesurables de ces éléments dans la phase silicatée, du fait d'un coefficient de partage très élevé (Thibault et Walter, 1995; Bouhifd et Jephcoat, 2011). La poudre métallique est ensuite mélangée avec la poudre silicatée, en proportions égales (50 % silicate, 50 % métal). Afin de compléter notre étude, des poudres métalliques contenant du FeS et du Si métallique sont aussi utilisées pour obtenir 10 à 15 % de soufre ou de silicium dans la phase métallique. Dans le premier cas il s'agit de se rapprocher de la composition du noyau martien, riche en soufre (Wänke et Dreibus, 1988; Taylor, 2013; Rai et van Westrenen, 2013); dans le second cas il s'agit de créer un système réduit avec une fugacité d'oxygène très faible (entre -3 et -5 ΔIW) consistante avec les premiers stades de formation du système solaire (Chambers, 2004; Walsh *et al.*, 2011; Wade et Wood, 2005; Rubie *et al.*, 2015). Le détail de la composition initiale (composition témoin) est présenté dans la table 2.1.

Ajout de l'eau dans la charge expérimentale

Une fois que les poudres initiales ont été mélangées et ont servi lors des expériences témoins (VMA dans le tableau récapitulatif), il est nécessaire d'ajouter l'eau dont l'effet sur la ségrégation métal/silicate est l'objet de notre étude.

Pour la première partie de notre étude, nous avons rajouté de l'eau au système. Afin de contrôler la teneur en eau de nos échantillons nous avons rajouté différentes quantités d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ à nos mélanges afin d'obtenir des concentrations initiales en eau allant de 500 ppm à 1,5 pds %. Le choix de l'hydroxyde d'aluminium s'est imposé car cet élément se décompose totalement en

Oxyde ou métal	Masse pesée(% poids)
SiO ₂	24,66
Al ₂ O ₃	1,84
FeO	2,73
MgO	17,53
CaO	1,47
MnO	0,25
V ₂ O ₃	0,25
Cr ₂ O ₃	0,25
Nb ₂ O ₅	0,29
Ta ₂ O ₅	0,25
Fe	42,91
Ni	5,00
Co	2,56

TABLE 2.1 – Composition de la poudre témoin, utilisée ensuite pour créer les poudres contenant différentes concentrations d'eau, de silicium métallique et de soufre. La masse est normalisée à 100 %.

eau et oxyde d'aluminium entre 300 et 600 °C d'après la réaction 2.1 :



La stœchiométrie de cette réaction permet de remonter aux masses d'eau et d'alumine créées par la réaction 2.1 pour une masse d'hydroxyde ajoutée. On peut trouver la masse d'hydroxyde nécessaire pour une concentration voulue en calculant la masse d'eau produite pour une masse d'Al(OH)₃ donnée. On obtient les concentrations théoriques (%wt_{H₂O}) par la formule de l'équation 2.2 :

$$\%wt_{H_2O} = \frac{3M_{H_2O} \cdot m_{Al(OH)_3}}{2M_{Al(OH)_3} \cdot (m_{initiale} + m_{Al(OH)_3})} \quad (2.2)$$

où M_{H_2O} et $M_{Al(OH)_3}$ sont les masses molaires de l'eau et de l'hydroxyde d'aluminium ; $m_{initiale}$ est la masse de poudre de composition CI + Métal et $m_{Al(OH)_3}$ la masse d'hydroxyde d'aluminium ajoutée. Après pesée, on obtient quatre concentrations initiales : 500, 2000, 5000 ppm et 1.5% poids.

Toutefois, ces concentrations ne sont qu'indicatives et seront confirmées par des analyses

de compositions (Microsonde électronique, ablation laser, spectroscopie). Deux méthodes de détermination des concentrations en eau sont utilisées :

- i Une méthode basée sur la composition du silicate dans laquelle l'ajout de poudre d'hydroxyde d'aluminium permet d'estimer la concentration en eau a posteriori, en comparant les concentrations en aluminium des expériences contenant de l'eau avec celles des expériences témoins (non-hydratées). Les détails de ce calcul sont présentés dans la section 2.2.1 du présent chapitre. Cette méthode est une méthode de proxy (pas de mesures directes de l'eau).
- ii Deux méthodes spectroscopiques qui permettent d'estimer directement la concentration en eau dans un échantillon, par absorbance des rayons infrarouges ou émission de type Raman. Le détail de l'utilisation de ces méthodes (et leurs limites) est présenté dans la section 2.2.4 du présent chapitre. Nous avons également mesuré la concentration en eau par spectroscopie ERDA dans le Chapitre 4.

2.1.2 Expériences sur les presses multi-enclumes

Les expériences de hautes pressions et hautes températures ont été menées sur les presses 1500 tonnes et 1000 tonnes du Laboratoire Magmas et Volcans. La section suivante présentera le choix des matériaux pour l'encapsulation de l'échantillon et les techniques de chauffage, suivie d'une section présentant les détails d'un assemblage haute pression pour presse multi-enclume.

Choix des matériaux

La charge expérimentale comporte deux phases, une silicatée et une métallique. En conséquence nous avons dû choisir un matériel de capsule qui résiste aux températures de fusion de ces deux phases, et qui ne réagit que très peu avec l'une et l'autre des phases. De plus, le but de notre étude étant de comprendre l'effet de l'eau à haute pression, il nous faut un matériel qui limite la perte d'eau pendant l'expérience.

Dans le cas de notre étude expérimentale, portant sur l'eau, notre choix s'est porté sur des capsules de graphite. Ce type de capsule permet de retenir l'eau dans le système sur une période d'expérimentation courte ($t \leq 2$ minutes) qui correspond à nos expériences. Il nous était en effet impossible d'utiliser des capsules composées d'alliages métalliques, qui réagiraient avec le Fer

présent dans les deux phases (par exemple les capsules en platine) ou qui fondraient aux températures que nous nous proposons d'atteindre (par exemple les capsules en or et or-palladium). Afin de confirmer que les capsules retiennent correctement l'eau pour la période de chauffage des expériences, nous avons comparé nos mesures avec des expériences en double capsules effectuées sur des périodes de temps plus longues (Figure 2.1). Dans la limite des incertitudes inhérentes aux différentes méthodes de mesure, il n'y a pas de perte d'eau pour les capsules en graphite. La capsule (dont un schéma est présenté sur la Figure 2.2) sature le système en carbone, qui a tendance à entrer dans la phase métallique, pour des concentrations pouvant aller jusqu'à 8% poids (Wood, 1993). Ce phénomène est bien connu, et l'effet du carbone sur les coefficients de partage peut être corrigé lors de la paramétrisation des résultats (Dasgupta *et al.*, 2009; Righter, 2011; Siebert *et al.*, 2011; Boujibar *et al.*, 2014). Enfin, le graphite se transforme en diamant pour des pressions supérieures à 10 GPa, ce qui n'est pas problématique lors de l'expérience, mais conduit à l'adoption d'un protocole de polissage spécifique pour récupérer les échantillons (voir section 2.1.3 du présent chapitre). Le système de chauffage, compte tenu des pressions que nous nous proposons d'atteindre est composé de tube en LaCrO_3 , stable jusqu'à très haute température.

Détail des assemblages et protocoles des expériences hautes pressions

Les expériences sur multi-enclumes sont menées grâce à des octaèdres en MgO dopés en chrome, de taille d'arêtes 14 et 10 mm selon la pression que l'on veut atteindre. Sont placés à l'intérieur de ces octaèdres un tube en zircon (ZrO₂) et deux anneaux en MgO pour isoler thermiquement l'octaèdre et l'échantillon. La zircon et les anneaux en MgO forment un tube à l'intérieur duquel on place le système de chauffage (LaCrO_3) qui est lui-même isolé électriquement de la capsule par des tubes en MgO. Dans les cas où l'on utilise des capsules en MgO monocristallin, la capsule est plus large sans que ne se pose le problème d'isolation électrique. On place alors directement la capsule dans le tube de LaCrO_3 . La disposition et les tailles relatives de ces différentes pièces en fonction des assemblages sont indiquées sur la Figure 2.3. Afin d'atteindre la haute pression, on utilise un système d'enclumes (enclumes dites secondaires) composé de huit cubes en carbure de tungstène, de 32 mm de côté, dont les sommets sont tronqués, formant ainsi des faces triangulaires équilatérales de côté 8 ou 4 mm. Pour éviter la casse de ces cubes par frottement et faciliter l'obtention d'une pression isotrope à l'intérieur

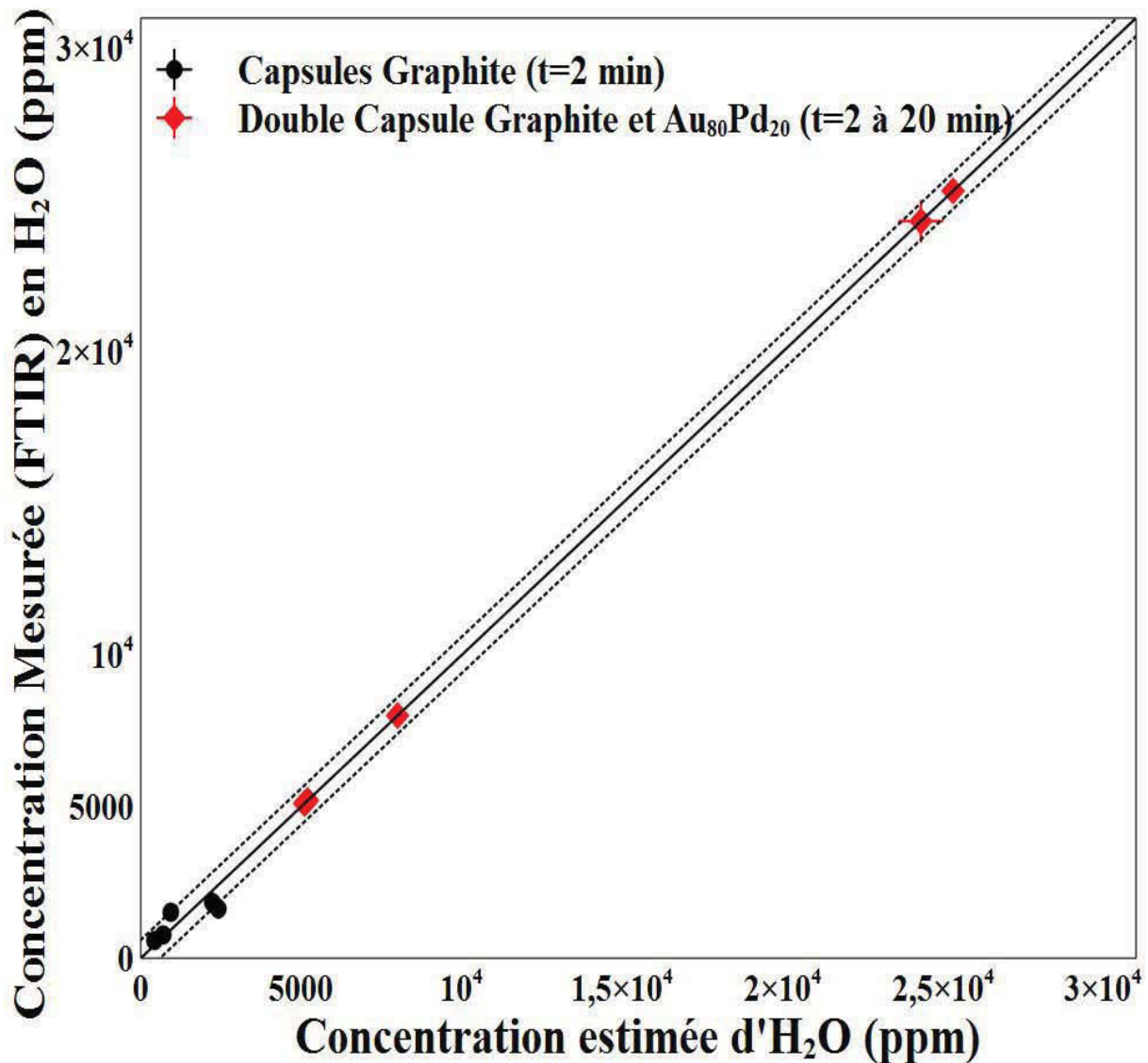


FIGURE 2.1 – Comparaison des concentrations en eau mesurées dans les verres silicatés avec les concentrations estimées par le calcul et les mesures des teneurs en aluminium. En noir sont présentées les expériences du chapitre 3 et 4, effectuées dans des capsules simples en graphite. En rouge, des expériences à faibles pressions, effectuées en piston cylindre, sur des liquides silicatés, avec des doubles-capsules or-palladium et graphite. Le liquide silicaté se trouve dans la capsule en graphite, qui elle-même se trouve dans la capsule en or-palladium. La ligne noire représente l'égalité entre concentrations mesurées et estimées, les lignes pointillées un écart-type de 20 %, correspondant à l'erreur maximale sur les deux types de mesures utilisés ici. Dans cette incertitude de 20 %, toutes les mesures se trouvent sur la ligne d'égalité, confirmant d'une part que les capsules en graphite permettent de retenir l'eau dans la charge expérimentale, et d'autre part que l'utilisation de l'aluminium comme proxy pour la concentration en eau est justifiée. Les expériences en double-capsules ont été effectuées par Alessandro Fabbrizio, pour *Clesi et al. (2016)* (Chapitre 3)

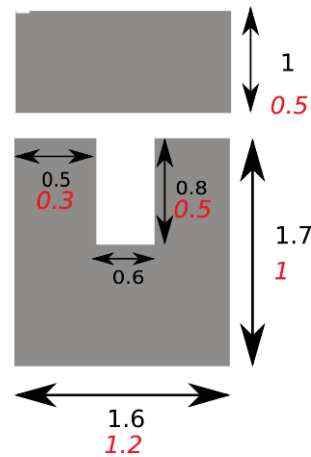


FIGURE 2.2 – Schéma des capsules en graphite. En noir sont présentées les dimensions pour les assemblages 14/8 et en rouge les dimensions pour un assemblage 10/4, les deux assemblages étant décrits dans la sous-partie suivante. Toutes les dimensions sont en millimètres.

de l'octaèdre, des joints en pyrophyllite sont placés sur quatre de ces cubes. Ces joints vont fluer lors de la compression empêchant ainsi le frottement entre cubes qui pourrait créer une anisotropie à l'intérieur du système. Les joints permettent aussi de limiter le fluage de l'octaèdre vers l'extérieur du système. Les huit cubes sont placés autour de l'octaèdre (une troncature pour chaque face de l'octaèdre), formant ainsi un cube de 64 mm de côté, maintenu en place par des plaques d'époxy collées sur chaque face. Ces plaques d'époxy servent aussi à empêcher le frottement entre les enclumes secondaires et les enclumes primaires (celles de la presse proprement dite), protégeant ainsi les deux jeux d'enclumes lors de l'expérience. Le détail de la disposition des assemblages est présenté sur les Figures 2.3 et 2.4.

L'assemblage ainsi formé est placé dans la presse, et est comprimé grâce à un système de pression hydraulique. Chaque taille d'assemblage a préalablement subi une calibration permettant d'associer une pression en bar d'huile sur la presse à une pression en GPa à l'intérieur de la capsule. Les expériences de calibration sont détaillées, pour la presse 1000 t, dans Hammouda (2003) et, pour la presse 1500t, dans Boujibar *et al.* (2014). Les courbes de calibration résultantes sont présentées dans la figure 2.5. On atteint la pression en un minimum de 4 heures (~ 1 bar/min maximum) pour préserver les cubes et le thermocouple. Le profil de pression pour une expérience en 14/8 sur les presses 1000 tonnes et 1500 tonnes est présenté sur la figure 2.6.

La température est augmentée par chauffage électrique résistif à travers tout l'assemblage, selon le principe de Joule et la loi d'Ohm. Après quelques expériences où la température est contrôlée par thermocouple, nous pouvons utiliser des calibrations pour chaque pression de

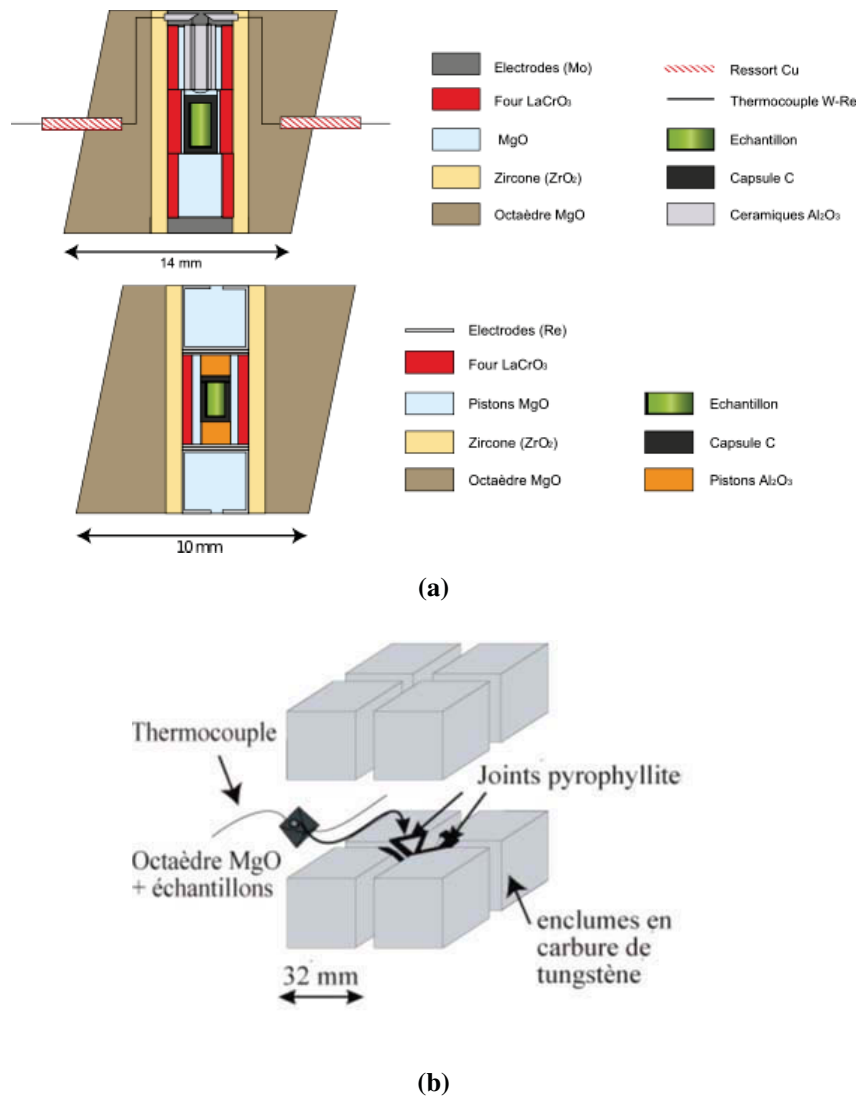
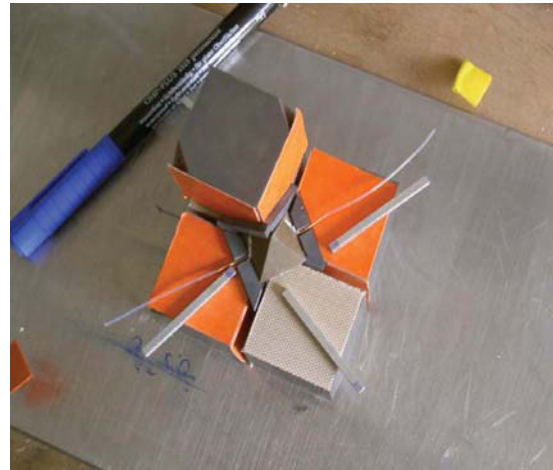


FIGURE 2.3 – (a). Schéma de coupe des assemblages utilisés et schéma de la disposition d'un assemblage octaédrique dans les enclumes secondaires. En haut, un assemblage 14 mm avec thermocouple ; en bas un assemblage 10 mm, conçu pour les très hautes pressions (expériences où $P \geq 15$ GPa). Source des illustrations : *Cartier (2014)*. **(b).** Schéma simplifié de la disposition des octaèdres par rapport aux enclumes secondaires.

type $\text{Température} = f(\text{Puissance})$, qui permettent de contrôler la température dans le cas où le thermocouple se casse lors de la compression. Ces calibrations sont présentées dans la figure 2.7. La température est maintenue à un seuil pendant 2 minutes, puis on trempe l'expérience simplement en coupant le courant. La température baisse alors brutalement en quelques secondes, la diminution de température se faisant à une vitesse de l'ordre de $800^\circ \cdot s^{-1}$ jusqu'à la température de 100°C , température seuil à laquelle la diminution jusqu'à température ambiante se fait plus lentement (une heure environ). Après la trempe, on lance la décompression pour un



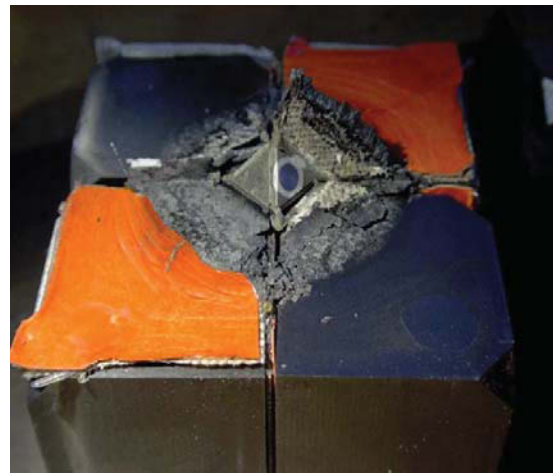
(a) Octaèdre avant mise en place



(b) Mise en place des cubes



(c) Assemblage dans la presse



(d) Octaèdre après compression

FIGURE 2.4 – Photographies de la disposition d'un assemblage octaédrique dans les enclumes secondaires composées de cubes en carbure de tungstène. (a). Octaèdre avant la mise en place du deuxième rang des enclumes secondaires. (b). Octaèdre vu de haut pendant la mise en place du deuxième rang d'enclumes secondaires. (c). Assemblage complet (octaèdre et enclumes secondaires), maintenu par des plaques d'époxy (en jaune), en cours de mise en place dans la presse 1000 tonnes du Laboratoire Magmas et Volcans. Le thermocouple est branché puis protégé par une bande adhésive isolante (en jaune et vert sur la photo). (d). Octaèdre récupéré après expérience (compression et chauffage). on y distingue nettement la variation d'épaisseur et le fluage des joints dû à la compression.

temps minimum de 15 heures, afin de laisser les cubes en carbure de tungstène le temps de se réajuster à des pressions plus faibles et de limiter ainsi les risques de casse.

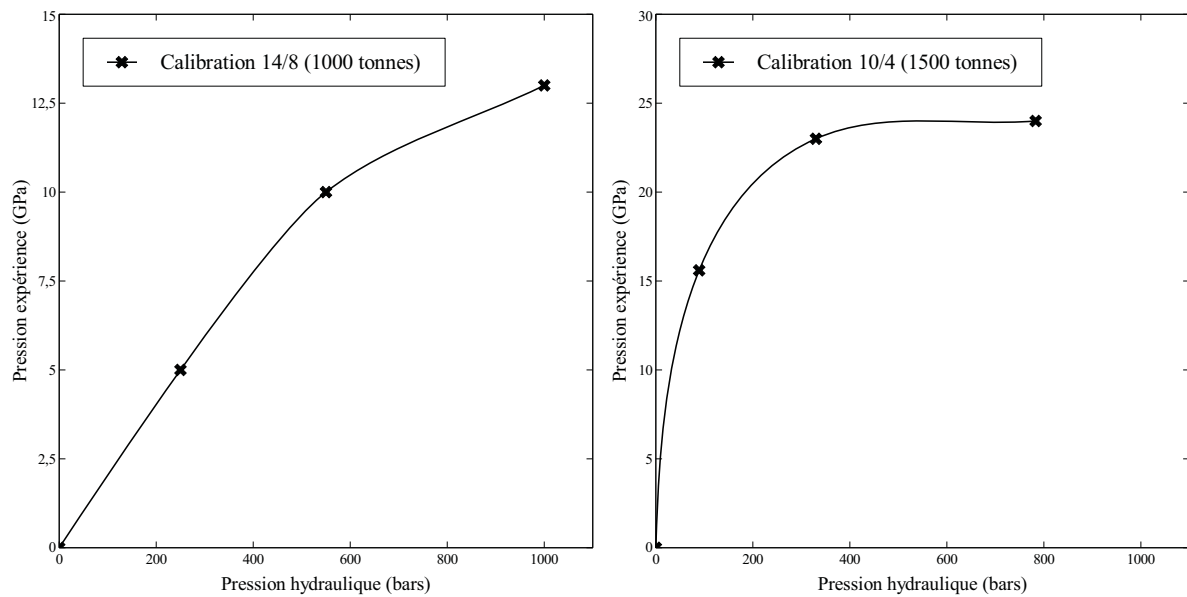


FIGURE 2.5 – Courbes de calibration des presses 1000 tonnes et 1500 tonnes pour les assemblages 14/8 et 10/4. Sont portées en abscisses les valeurs nominales de pression d’huile de chaque presse, et en ordonnées les pressions atteintes dans la capsule. L’équivalent en tonnes de la pression hydraulique est obtenu par les facteurs de conversion (K) : pour la presse 1000 tonnes $K = 1$; pour la presse 1500 tonnes, $K = 2.3346$.

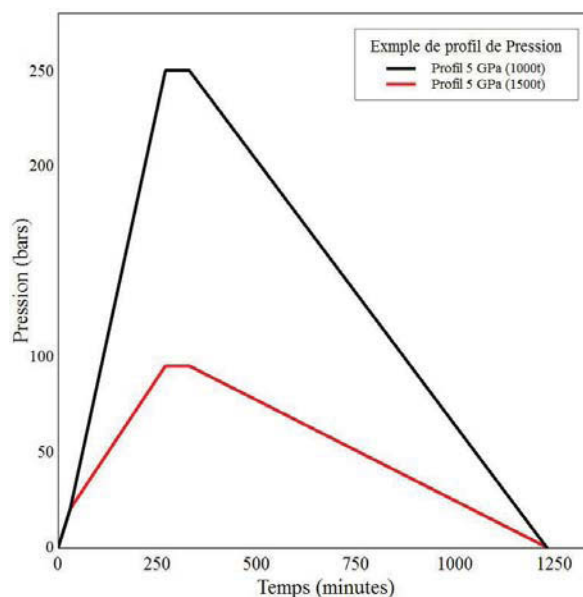


FIGURE 2.6 – Profil de pression (pression nominale en bars d’huile en fonction du temps) pour une expérience en assemblage 14/8 et une pression plateau à l’intérieur de la capsule de 5 GPa. La valeur plateau est obtenue grâce aux calibrations (cf Figure 2.5). La différence de valeurs en bars pour chaque presse reflète la différence du facteur de conversion. La compression se fait ici en 4 h 30 et la décompression en 15 h.

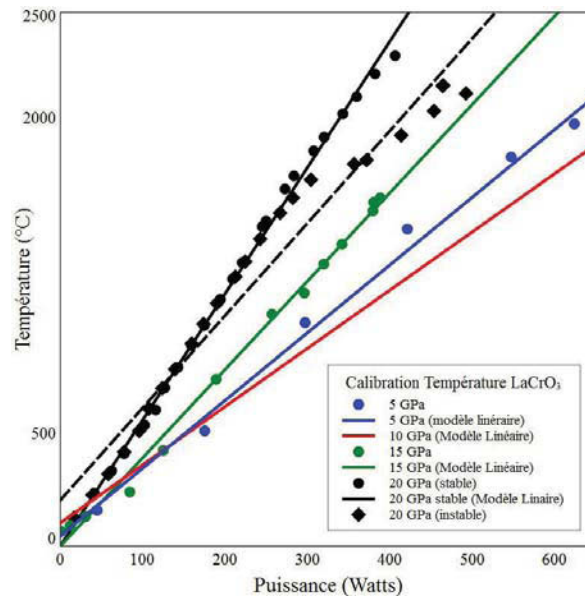


FIGURE 2.7 – Calibrations des températures à différentes pressions (5, 10, 15 et 20 GPa) pour un système de chauffage en LaCrO₃. Les conditions d'utilisation de ces calibrations dépendent de la stabilité du système de chauffage, la résistance du LaCrO₃ pouvant varier fortement, surtout à haute pression (d'où les deux courbes pour les pressions de 20 GPa). Dans ce cas, l'incertitude sur la température est plus grande, mais reste de l'ordre de la centaine de degrés.

2.1.3 Récupération des charges expérimentales

Une fois la décompression terminée, l'octaèdre est monté dans un plot en epoxy, puis coupé jusqu'à l'affleurement de la capsule. Dans le cas de capsules "molles" (graphite et MgO), on ouvre la capsule par polissage sur des tapis en carbure de silicium (SiC) de densité de grain 1200 et 2400 (soit des grains de 15 et 12 microns), et ce jusqu'à dégager à la fois la phase silicatée et la phase métallique. L'échantillon est poli en utilisant des tapis et des diamants de taille 6, 3 et $\frac{1}{4}\mu\text{m}$ en solution (de marque Mécaprex). Cette dernière partie permet d'obtenir un poli dit "miroir", facilitant l'analyse à la microsonde et au laser (voir les parties 2.2.1 et 2.2.2). Pour les capsules "dures", c'est-à-dire les capsules de graphite s'étant transformées totalement ou partiellement en diamant lors de la compression, le pré-polissage s'effectue grâce à des tapis Tissédiam, recouvert de diamant de tailles 40, 20 et $10\mu\text{m}$. Une fois que l'échantillon est mis à l'affleurement grâce au pré-polissage, la phase de polissage s'effectue de la même manière que pour les autres capsules, grâce aux solutions diamantées de 6, 3 et $\frac{1}{4}\mu\text{m}$. Ce protocole de polissage est toutefois moins efficace que le premier, à cause d'un différentiel de dureté entre les diamants de la capsule et l'échantillon proprement dit. Les échantillons sont ainsi moins bien polis et leurs analyses sont moins aisées, notamment pour la microsonde électronique.

2.2 Analyses chimiques de la composition des expériences

2.2.1 Microsonde Electronique

Les échantillons récupérés et polis sont ensuite métallisés (c'est-à-dire recouverts d'une couche fine de métal) au carbone, afin de permettre leur observation et analyse à la microsonde électronique. Cette technique non-destructive repose sur le bombardement d'électrons sur l'échantillon et la spectroscopie des rayons X émis par l'échantillon ainsi excité. La métallisation est nécessaire afin de permettre aux électrons d'être transmis sur l'échantillon de manière efficace. Les analyses de composition ont été effectuées sur la microsonde CAMECA-SX 100 du Laboratoire Magmas et Volcans, avec une accélération électronique de 20 kV pour chaque élément et échantillon.

Dans le cas des éléments majeurs de la phase silicatée (Si, Al, Fe, Mg, Ca et O) comme de la phase métallique (Fe, Ni, Co, S et Si), les analyses sont conduites avec un faisceau de 5 à 20 μm de diamètre (selon la taille de l'échantillon), d'intensité 50 nA et pendant 5 à 30 secondes (en fonction de l'élément et des limites de détection). Pour les éléments traces (Ni, Co, Ta, Nb, V, Mn et Cr dans la phase silicatée ; V, Cr, Mn, Nb et Ta dans le métal), on utilise un courant de 150 nA, avec des tailles de faisceau plus faibles (1 à 5 μm de diamètre), afin de diminuer au mieux les limites de détection. Pour cette même raison, le temps de comptage des éléments traces est augmenté (entre 40 et 100 secondes). Lorsque les éléments ne sont pas détectés, ils seront prioritairement analysés en ablation laser, qui permet d'obtenir une limite de détection plus basse (voir Table 2.2).

Nous avons utilisé comme standards pour la phase silicatée un cristal de wollastonite pour Si et Ca ; des cristaux purs de MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ et Cr₂O₃ pour Mg, Al, Fe et Cr ; ainsi qu'un cristal de vanadinite (Pb₅(VO₄)₃Cl) pour V. Des phases métalliques pures de Fe, Ni, Co, Si, V et Cr ont été utilisées comme standards pour l'analyse des phases métalliques.

Enfin, pour chaque analyse, le bruit de fond a été mesuré pendant la moitié du temps de l'analyse. On obtient ainsi des temps assez rapides d'analyse des éléments majeurs (2 à 3 minutes par analyse) alors que les temps d'analyse des éléments traces sont beaucoup plus longs (8 à 11 minutes par analyse).

L'analyse des éléments majeurs de la phase silicatée permet une première estimation de la teneur en eau, confirmée ensuite par spectroscopie Infrarouge et Raman.

Calcul des teneurs en eau via la mesure des concentrations en aluminium

Etant donné la façon dont nous avons ajouté de l'eau au système étudié, c'est-à-dire sous forme de poudre d' $\text{Al}(\text{OH})_3$, nous pouvons estimer la concentration par proxy. En effet la stœchiométrie de la réaction 2.1, relativement simple, permet de lier la concentration en Al_2O_3 avec celle de l'eau. L'analyse à la microsonde permet de mesurer la concentration en Al_2O_3 , élément majeur de la phase silicatée. La différence de concentration en Al_2O_3 entre les compositions des expériences témoins (sans eau ajoutée) et les compositions des expériences hydratées s'explique par l'ajout d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. La concentration en eau est estimée par l'équation 2.3 :

$$\%wtH_2O = \frac{M_{H_2O}}{3M_{Al_2O_3}} \Delta Al_2O_3 \quad (2.3)$$

Dans cette équation, $\Delta Al_2O_3 = \%wtAl_2O_3^H - \%wtAl_2O_3^t$, où $\%wtAl_2O_3^H$ est la concentration (en pourcentage de masse) d' Al_2O_3 dans la phase silicatée hydratée et $\%wtAl_2O_3^t$ la même concentration dans la phase silicatée non-hydratée. $M_{Al_2O_3}$ et M_{H_2O} sont les masses molaires respectives de l'oxyde d'aluminium et de l'eau.

Ce proxy permet une estimation à 20 % près des teneurs en eau, et a été confirmé par des mesures spectroscopiques dont les détails sont présentés dans la section 2.2.4 du présent chapitre. La validité à 20 % du proxy est illustrée sur la figure 2.1 : l'estimation de la teneur en eau par proxy, en abscisse, est comparée à la mesure directe pour par spectroscopie infrarouge ou raman (en abscisse). Dans le cas de nos expériences, la différence entre la concentration mesurée et la concentration estimée est toujours inférieure à 20 % (i.e. l'intervalle de confiance combiné pour chaque méthode).

2.2.2 Laser Ablation ICP - MS

La microsonde électronique étant un instrument limité dans l'analyse des éléments traces, la plupart de ces éléments (V, Cr, Mn, Nb, Ta dans le métal, auxquels on ajoute Ni et Co dans le silicate), sont analysés par Laser Ablation ICP-MS. Cette technique est destructive, mais permet une meilleure détection des éléments traces (limites de détection dans la Table 2.2). Elle repose sur l'ionisation des éléments par une torche à plasma, éléments ensuite analysés par spectrométrie de masse. Nous avons utilisé un ICP-MS à quadripôle (modèle Agilent 7500-cs de Agilent Technologies et Thermo Element XR), couplé à un laser de type ArF, de longueur d'onde 193 nm (modèle Resonetics M-50). On tire à une fréquence de 3 Hz un faisceau d'énergie de 8 mJ et de diamètre 5.44 à 20 μm (selon la taille de l'échantillon). La profondeur de la dépression

Technique Element	Microsonde	Ablation Laser
Silicate		
Si	334	n.a.
Al	300	n.a.
Fe	414	27.2
Ca	289	n.a.
Mg	370	n.a.
V	96	0.4
Cr	n.a.	13.68
Mn	241	7.63
Co	380	0.21
Ni	115	4.08
Nb	n.a.	0.02
Ta	346	0.02
Metal		
Fe	1033	n.d.
Ni	1243	n.d.
Co	1336	449
Si	70 (trace) et 400 (majeures)	n.a.
V	104	0.67
Cr	n.a.	22.07
Mn	156	12.28
Nb	n.a.	0.53
Ta	494	0.52

TABLE 2.2 – Moyenne des limites de détection (en ppm) sur la microsonde électronique et par ablation laser pour les différents éléments analysés. n.a. : non analysé. Pour la microsonde, les éléments ne sont pas analysés parce que leurs vibrations propres principales (K_{α} et/ou K_{β}) sont masquées par d'autres éléments (par exemple, le pic du chrome est masqué par le vanadium). Pour l'ablation laser, ce sont les éléments majeurs qui ne sont pas analysés, hormis Fe, Ca et Ni qui serviront de standards internes. L'avantage de l'utilisation de l'ablation laser est manifeste pour les éléments traces (V, Cr, Mn, Nb, Ta) puisque la limite de détection est au maximum de 20 ppm, pour des limites de détection à la microsonde électronique de 100 à 400 ppm.

obtenue est proche du diamètre du faisceau. Afin d'éviter des artefacts lors de l'analyse, nous avons surveillé le signal du calcium lors des analyses des phases métalliques et les signaux du fer et du nickel lors des analyses des phases silicatées. Ces signaux permettent, si leurs intensités augmentent rapidement, de détecter une éventuelle contamination du métal par le silicate (augmentation du signal Ca pendant l'analyse du métal) ou l'inverse (augmentation des signaux Fe et Ni pendant l'analyse du silicate). L'analyse dure 80 secondes au total, dont 20 secondes d'analyse du bruit de fond avant 60 secondes d'activation du laser. Pour éviter la contamination, toutes les ablations sont faites sous un flux d'hélium pur en lieu et place de l'air. Après l'ablation, l'analyte (i.e. la partie d'échantillon ablatée) est transporté vers la torche ICP, pour être transformé en plasma, via un mélange de gaz N₂ et Ar ajouté au flux d'hélium. Enfin, le spectromètre de masse sépare les éléments ionisés grâce au quadropôle et les dirige vers différents cylindres de Faraday qui émettent un signal électrique à chaque fois qu'un atome y entre. Pour chaque élément analysé, on obtient donc un nombre de coups détectés par le cylindre de Faraday ainsi qu'un bruit de fond.

Les concentrations sont ensuite calculées en utilisant le logiciel GLITTER (décrit dans [Achterberg et al. \(2001\)](#)) grâce aux standards internes ⁵⁷Fe (métal et silicate), ⁴⁰Ca (silicate) et ⁶⁰Ni (métal) dont les concentrations ont été préalablement déterminées par analyse à la microsonde électronique, ainsi qu'aux standards externes NIST SRM 610, NIST 612 et BCR2-G. Ces derniers sont des verres dont la composition a été déterminée par d'autres auteurs ([Gagnon et al., 2008](#)). Le logiciel permet de relier le nombre de coups détectés aux concentrations des différents standards, ainsi que de définir une fenêtre de détection pour chaque analyse, permettant d'optimiser le rapport signal sur bruit.

Ces analyses au laser permettent d'obtenir des limites de détection pour chaque élément en dessous de 50 ppm, sauf lorsque les échantillons sont trop petits et ne permettent pas une détection de l'élément en question sans contamination par l'une ou l'autre phase (par exemple lorsque les billes de métal analysées sont trop petites, une partie de la phase silicatée est ablatée en même temps et augmente le nombre de coups détectés pour certains éléments comme le vanadium ou le chrome). Dans ces derniers cas, les éléments sont considérés comme non détectés (notés n.d. dans les chapitres 3 et 4).

2.2.3 Microscopie Electronique à Balayage

Pour l'analyse des textures, ainsi que la détermination des concentrations en hydrogène dans la phase métallique par analyse d'images, nous avons utilisé le microscope électronique à balayage (MEB). Cet instrument pouvant servir à l'analyse élémentaire aussi bien qu'à l'observation, nous nous sommes contentés de l'utiliser pour prendre des photographies de très bonne qualité de nos échantillons. Les photographies (exemple sur la figure 2.8) sont prises sur le MEB Jeol 5910LV au Laboratoire Magmas et Volcans, grâce au détecteur d'électrons rétro-diffusés Bruker, composé d'un écran phosphorescent et d'une caméra CCD 1600x1200 pixels.

Les échantillons sont polis et métallisés, d'une manière similaire à celle utilisée pour la microsonde, et mis sous vide ($P \sim 10^{-4}$ Pa). La taille et la forme du faisceau d'électrons sont

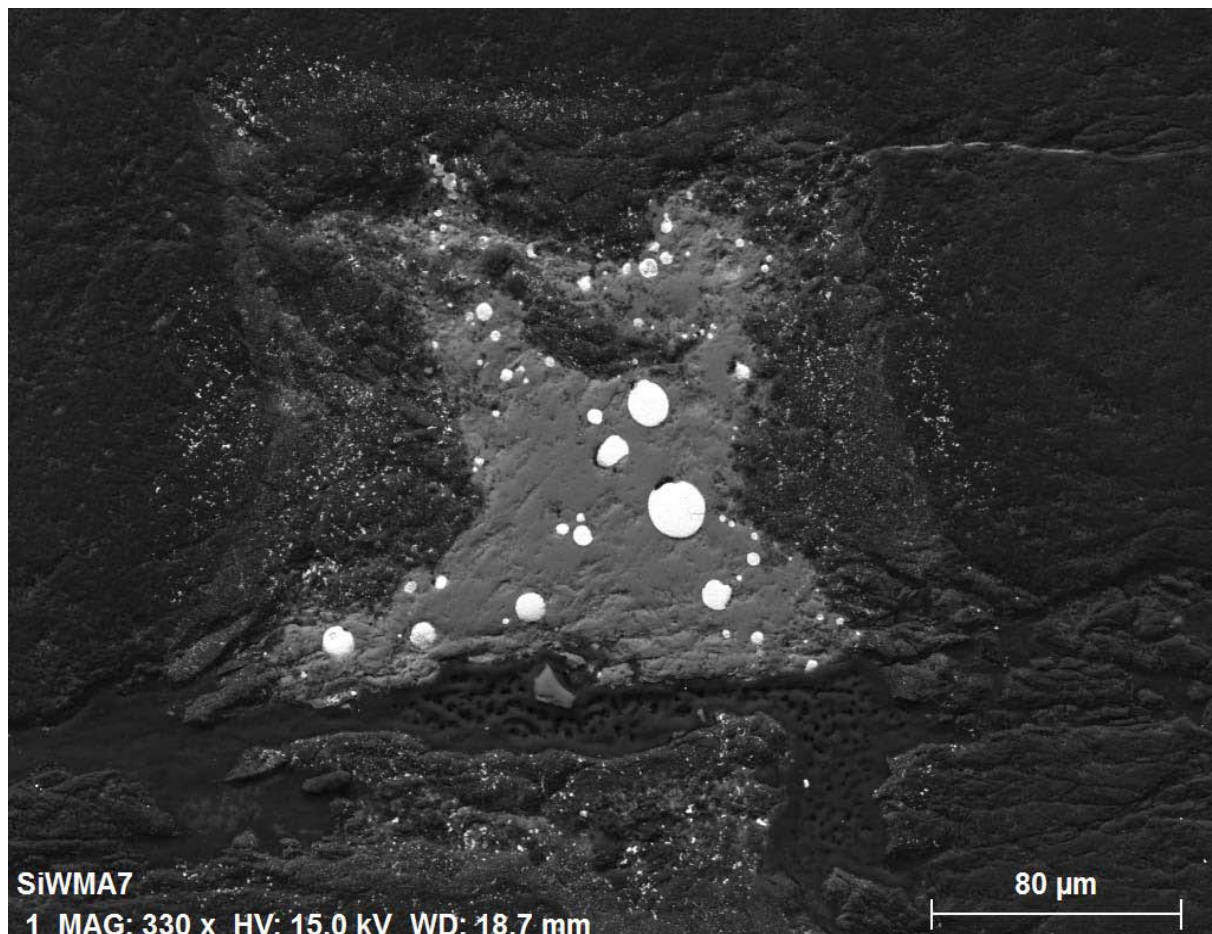


FIGURE 2.8 – Exemple d'une photographie d'un échantillon après polissage (SiWMA7, voir Chapitre 3) en microscopie électronique à balayage, au grossissement $\times 330$. Les paramètres de contraste et luminosité choisis pour cette photo permettent de visualiser les billes de métal et la phase silicatée prises dans la capsule en diamant.

réglées grâce à des aimants placés entre le filament et l'échantillon. On peut ainsi obtenir un grossissement allant jusqu'à 1500x la taille initiale sans stigmatisme.

Une fois le faisceau réglé, la microscopie électronique permet d'identifier les types de microstructures, tels que les cristaux de trempe, et leurs tailles afin d'évaluer la validité des analyses à la microsonde (cette partie est développée dans le chapitre 3). Elle permet d'obtenir des images de la phase métallique qui, traitées avec les logiciels GIMP et ImageJ, permettent une estimation de la densité de bulles dans le métal, permettant ainsi de remonter à la concentration en H de la phase métallique. La sous-section suivante détaille le processus d'analyse des images obtenues, les résultats étant détaillés dans le chapitre 4.

Méthode d'analyse de densité des bulles d'hydrogène dans le métal

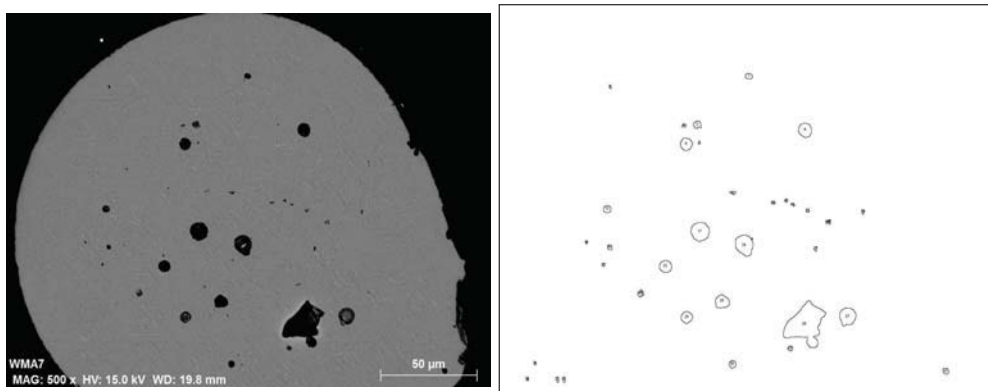


FIGURE 2.9 – A gauche, photographie MEB de l'échantillon WMA7 avant traitement par ImageJ. Les bulles sont assez peu nombreuses et larges, ce qui facilite le traitement. A droite, la même image, sans la légende, traitée par les fonctions "Threshold" et "Analyze Particles" du logiciel ImageJ. Avec cette image, le logiciel fournit une liste de toutes les particules trouvées et de leurs aires respectives.

Les photos des billes de métal au microscope électronique nous ont permis d'observer la présence de bulles, liées à la dissolution de l'hydrogène : l'hydrogène dissout dans la phase métallique à haute pression s'échappe lors de la décompression. Le volume de ces bulles par rapport au volume de métal est directement lié à la concentration en hydrogène du métal avant décompression. Nous avons donc mis au point un protocole d'analyse pour estimer le rapport $\frac{V_{bulles}}{V_{metal}}$, qui permet de connaître la concentration en hydrogène du métal (similaire à celui d'Okuchi, 1997).

En premier lieu, nous avons augmenté les contrastes et diminué les luminosités pour obtenir le plus de détails sur la phase métallique. L'image, et surtout les agrandissements des zones

métalliques, est traitée en utilisant le logiciel ImageJ.

Pour obtenir l'aire occupée par les bulles (A_{bulles}), nous transformons l'image en image seuillée en utilisant la fonction "Threshold" du logiciel ImageJ. Cela permet de mettre en évidence ce que le logiciel appelle des 'particules', soit pour notre étude les bulles présentes dans le métal. La fonction "Analyze Particles" du logiciel calcule automatiquement les aires de chaque bulle, soit en pixel, soit en micromètres si l'échelle a été définie (fonction "Set Scale"). Le résultat de cette étape est présenté sur la Figure 2.9.

L'aire du métal est obtenue par délimitation manuelle de la zone métallique et l'utilisation de l'outil mesure du logiciel Image J.

Ces opérations sont répétées sur différentes photographies de l'échantillon, et nous obtenons alors un série de rapports $\frac{A_{bulles}}{A_{metal}}$ pour un échantillon. La moyenne de ces rapports est alors considérée comme étant égale au rapport $\frac{V_{bulles}}{V_{metal}}$ qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse. Les résultats de cette méthode sont interprétés dans le chapitre 4.

Les mesures obtenues par cette méthode sont complétées par une mesure ERDA effectuée par Hélène Bureau et Nathalie Bolfan-Casanova au Laboratoire Pierre Süe (CEA, Paris).

2.2.4 Spectroscopie : Raman et FTIR

Les méthodes précédentes ne permettent pas d'analyser les éléments volatils étudiés lors de cette thèse (l'hydrogène en particulier), notamment leurs concentrations et spéciations dans les silicates. Des méthodes spectroscopiques (Raman et FTIR) non destructives sont nécessaires pour estimer la concentration des espèce hydrogénées et carbonées dans le verre (H_2O , $-OH$, H_2 , $Si - H$, CO_2 ou CH_4). Les deux méthodes sont basées sur l'excitation des molécules par un rayonnement (Infrarouge pour le FTIR et laser monochromatique pour la spectroscopie Raman). Les molécules ainsi excitées réémettent des rayonnements sur des longueurs d'onde propres aux fréquences de vibrations des différentes liaisons de la molécule excitée.

Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est utilisée dans notre étude essentiellement pour identifier les phases présentes dans nos échantillons (verre ou cristaux de trempe) ainsi que les différentes espèces hydrogénées ($Si - H$, H_2 , radicaux $-OH$) ou carbonées (CH_4 , CO_2). Le spectromètre Raman utilisé est un Renishaw InVia confocal équipé d'un microscope et d'un laser de longueur d'onde 532 nm. Le laser excite l'échantillon, qui renvoie un signal composé de plusieurs ondes

émises à une fréquence propre à la composition et aux types de vibrations inter-atomiques. Dans le cas d'une seule vibration, par exemple pour la liaison -OH, on obtient une vibration dite de Rayleigh, dont la fréquence est la même que celle du laser, ainsi que deux émissions secondaires correspondant à l'absorption et à l'émission de phonons (vibrations propres d'une molécule). L'absorption correspond à une vibration dite anti-Stokes, tandis que l'émission correspond à une vibration dite de Stokes. La différence de longueur d'onde entre la vibration de Rayleigh et celle de Stokes est propre à chaque molécule. Dans le cas précédent, de la vibration -OH, le décalage Raman est à 3600 cm^{-1} , tandis que le décalage de Stokes pour les atomes de SiO_2 dans le verre se trouve à 700 cm^{-1} .

Le laser est envoyé sur une surface polie de l'échantillon, pendant une durée courte (moins d'une minute), à travers le microscope, puis le signal ré-émis par l'échantillon est récupéré quasi-immédiatement par le même chemin optique jusqu'au capteur. On obtient ainsi un spectre sur une fenêtre de longueurs d'ondes préalablement définie. Afin d'augmenter le rapport signal/bruit, plusieurs spectres sont récupérés pendant quelques dizaines de secondes (typiquement 30 secondes) sur un même point.

Les spectres permettent essentiellement l'identification de phases : on peut différencier les zones à l'intérieur de l'échantillon qui ont cristallisé de celles à l'état de verre. De plus, on peut vérifier la présence ou l'absence de volatils dans ces zones.

Par exemple, sur le spectre gauche de la Figure 2.10, on peut observer un double pic centré sur 700 et 900 cm^{-1} , confirmant dans l'échantillon la présence de zones où la phase silicatée est vitreuse. On vérifie alors la présence d'eau, confirmée par la présence d'un pic à 3600 cm^{-1} (à droite de la figure 2.10), correspondant à la vibration des radicaux -OH. On sait donc que cet échantillon est propice à l'analyse en FTIR, car contenant du verre, ainsi que de l'eau.

Dans d'autres cas, la spectrométrie Raman permet d'éliminer certains échantillons des analyses quantitatives en FTIR, si les spectres mettent en évidence une intrication des cristaux de trempe (essentiellement de l'olivine) avec du verre. Dans ces cas, il sera impossible d'obtenir une valeur correcte, la spectrométrie infrarouge ne permettant pas de discriminer entre la partie cristallisée et la partie vitreuse. On peut, si la concentration en volatils est assez élevée, traiter le spectre pour retirer les pics cristallins et ne garder que les pics du verre, afin d'estimer les concentrations en volatils en fonction des intensités des pics de haute fréquence du verre (Le Losq *et al.*, 2012; Morizet *et al.*, 2013). Un exemple de l'utilisation de ces méthodes pour étudier la partie vitreuse est présenté dans la Figure 2.11.

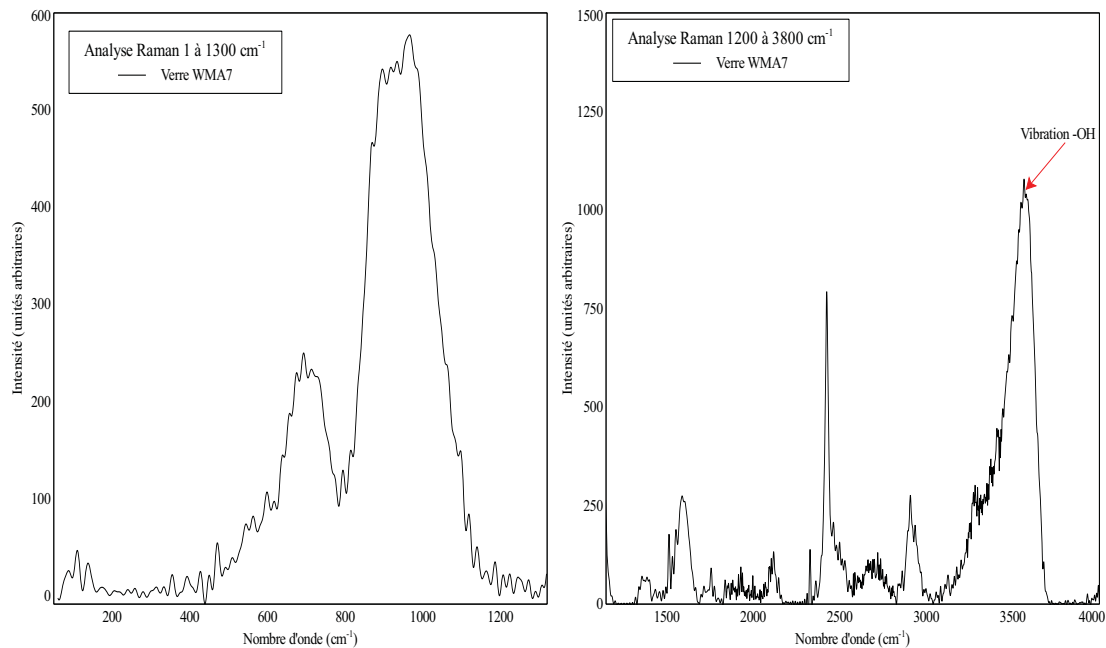


FIGURE 2.10 – A gauche, un spectre Raman de basse fréquence (1 à 1300 cm^{-1}) sur une zone vitreuse de l'échantillon WMA7. On y observe le double pic caractéristique des vibrations des liaisons Si-O dans un verre. A droite, un spectre de plus haute fréquence (1200 à 3800 cm^{-1}) sur la même zone de l'échantillon mettant en évidence la présence d'eau dans le verre.

Le spectre c de la Figure 2.11 est analysé avec le Logiciel PeakFit, d'après la méthode de [Morizet et al. \(2013\)](#), pour estimer la concentration en carbone. Le résultat de l'étude est présenté sur la Figure 2.12.

La figure 2.12 montre la limite de l'utilisation de la spectroscopie Raman dans le cadre de notre étude. En effet, la concentration donnée par ce fit, en utilisant la calibration de [Morizet et al. \(2013\)](#), est de 2800 ppm, soit en dessous de la limite de détection définie pour cette calibration (3000 ppm). Lorsque les concentrations en volatils sont faibles, comme c'est le cas dans notre étude, il est préférable d'utiliser la spectroscopie infrarouge (pour l'eau) ou la sonde nucléaire (pour le carbone).

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)

La spectrométrie infrarouge permet de déterminer, de manière plus précise que la spectroscopie Raman, la concentration en espèces chimiques dont les énergies vibrationnelles d'absorption se trouvent dans les trois domaines infrarouges : infrarouges proches (NIR, 700 à 3000 nm), moyens (MIR, 3000 à 50000 nm) et lointains (FIR, 50000 nm à 1 mm). Dans le cas de cette étude, nous voulons estimer les concentrations d'espèces hydrogénées (dérivées de l'eau),

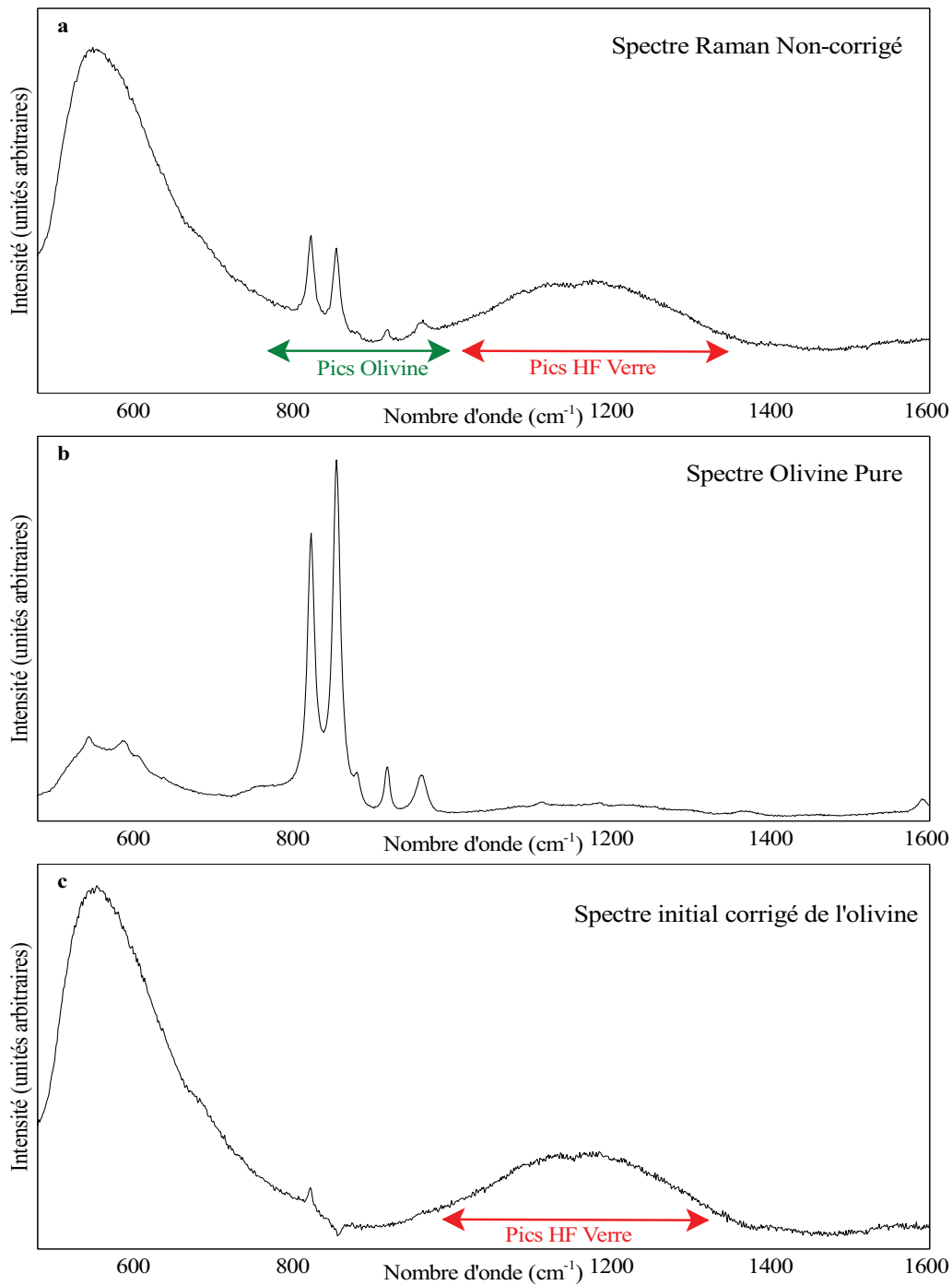


FIGURE 2.11 – Traitement du spectre Raman pour l'échantillon CMA12. L'objectif utilisé pour l'acquisition est un objectif confocal au grossissement $\times 50$. Il permet de mettre en évidence la présence de verre (zone de pics de haute fréquence) et d'olivine (séries de pics autour de 800 cm^{-1}), lorsque les données ne sont pas corrigées (Spectre a). Dans le même échantillon, des zones où l'olivine est présente seule ont aussi été trouvées, et le spectre obtenu servira à la correction (Spectre b). Le spectre c est obtenu par soustraction du spectre b (multiplié par un facteur compris entre 0 et 1) sur le spectre a. On peut ainsi étudier la décomposition des pics de haute fréquence du verre silicaté.

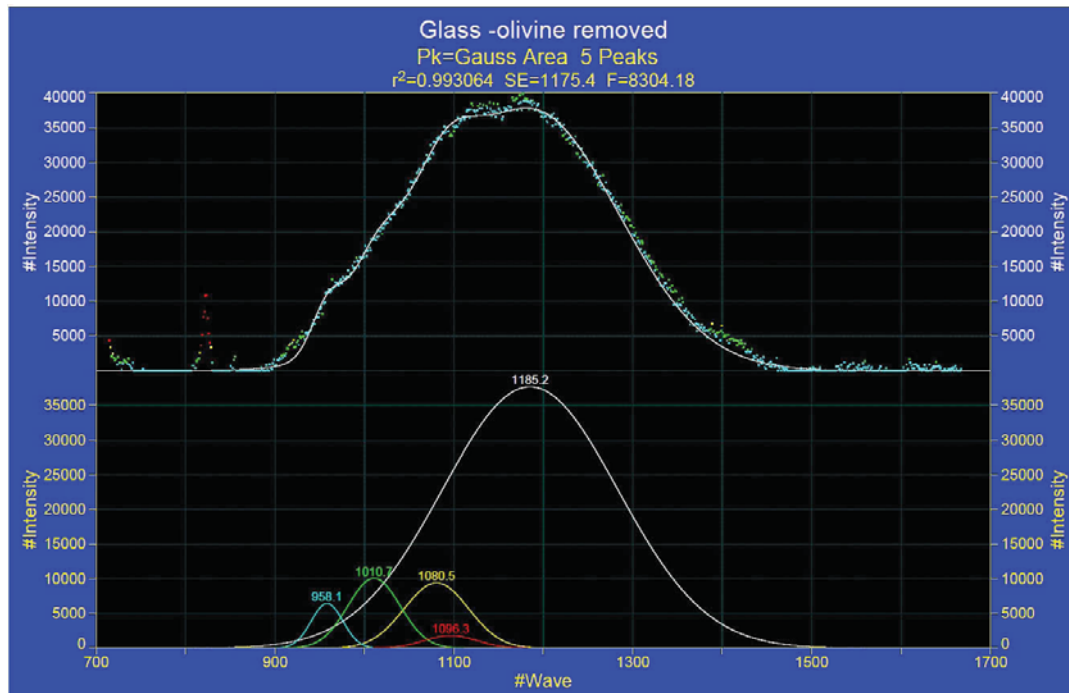


FIGURE 2.12 – Résultat de décomposition en plusieurs gaussiennes du pic de haute fréquence du verre et du pic de l'ion carbonate (CO_3^{2-}) pour le spectre c de la figure 2.11. Cette décomposition est initiée en utilisant les résultats de calibration de [Morizet et al. \(2013\)](#) ; puis la position, l'intensité et la largeur des pics est laissée libre d'évoluer et le logiciel utilise la méthode des moindres carrés pour obtenir le "best fit" avec le spectre initial. Sur cet échantillon, le pic de l'ion carbonaté est celui centré sur 1096 cm^{-1} (en rouge). Les quatre autres pics sont les pics de vibrations haute fréquence des liaisons Si-O dans le verre.

dont les différents pics d'absorptions dans le spectre infrarouge se situent dans le domaine des infrarouges moyens (3000 à 50000 nm).

La spectroscopie infrarouge étant une technique mesurant l'absorption, il est nécessaire d'effectuer un polissage sur les deux faces de l'échantillon (double-poli), ce qui exclue de fait l'analyse des échantillons à capsules "dures" (en diamant), dont les techniques de polissage (voir la section 2.1.3), basées sur des tapis de diamants, sont trop dangereuses pour l'intégrité de l'échantillon. Pour les échantillons aux capsules "molles" (en graphite ou MgO), les échantillons sont polis de manière à ce que la partie silicatée soit translucide. L'épaisseur de l'échantillon est déterminée par un micromètre digital Mitutoyo (précis à 2 microns près), puis il est analysé par un spectromètre Vertex 70, couplé à un microscope Hyperion et un condensateur. L'échantillon est lavé dans un bain d'acétone pendant une journée, puis séché, afin d'éviter la présence d'epoxy ou de colle sur l'échantillon qui provoquerait une saturation du signal. L'échantillon est ensuite

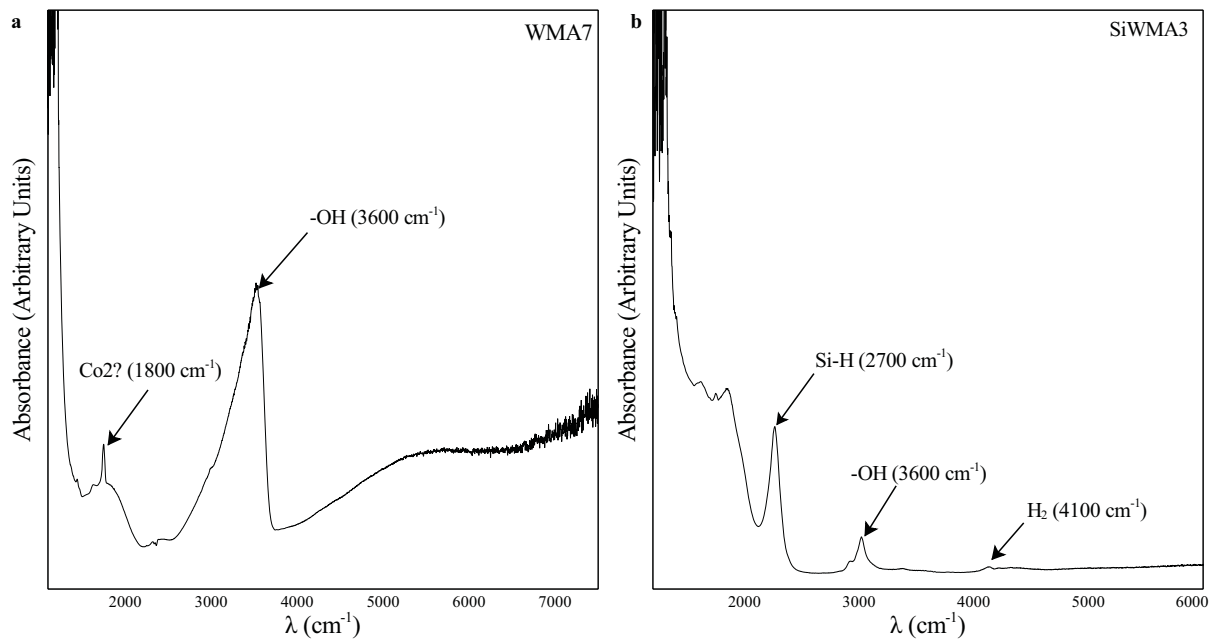


FIGURE 2.13 – Exemples de spectres obtenus pour deux échantillons (WMA7 et SiWMA3). Les différences de fugacité d'oxygène sont ici responsables des différents types d'espèces hydrogénées présentes dans la phase silicatée. A gauche, l'échantillon WMA7 a une fugacité de -1.29 unités logarithmiques par rapport au tampon Fer-Wüstite, impliquant une spéciation de l'hydrogène sous la forme de radicaux $-OH$ dans le verre. L'analyse de ce spectre donne une concentration en eau de 769 ± 100 ppm. A droite, l'échantillon SiWMA3 a une fugacité d'oxygène de -5.05 unités logarithmiques par rapport au tampon Fer-Wüstite. Cette fugacité d'oxygène impose une spéciation de l'hydrogène dans le verre silicaté sous trois formes : $Si-H$, H_2 et $-OH$. La concentration totale d'hydrogène exprimée en équivalence d' H_2O est de 2400 ± 200 ppm.

placé sur un disque de CaF_2 , matériau qui absorbe peu de rayonnement infrarouge, qui sert de support sous l'objectif du microscope.

Un premier spectre est acquis sur une zone hors de l'échantillon, afin d'obtenir un spectre de calibration mesurant l'absorption atmosphérique dans la zone étudiée. Les spectres proprement dits (dans l'échantillon) sont récupérés sur un ordinateur depuis les détecteurs et subissent un premier traitement via le logiciel OPUS (OPTics User Software). De cette manière on obtient un spectre pour lequel la compensation atmosphérique (c'est à dire l'absorption des rayonnements par l'air) a été prise en compte. Deux exemples de spectres obtenus après un premier traitement sont présentés sur la figure 2.13.

La hauteur des pics des différents spectres est déterminée après une correction de ligne de base sur le logiciel PeakFIT 4.0. Ce logiciel permet de sélectionner la fenêtre de longueurs d'ondes

pour l'analyse du spectre, de définir une ligne de base et de fitter la position et la hauteur des pics par un modèle de courbe gaussienne, de la même manière que pour les spectres Raman (voir Figure 2.12).

Après avoir obtenu l'absorbance pour chaque longueur d'onde, on détermine la concentration avec la loi de Beer-Lambert (Équation 2.4), reliant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour un élément donné.

$$A_{\lambda}^X = \varepsilon_{\lambda}^X . l . C^X \quad (2.4)$$

Dans cette équation, l'absorbance (A_{λ}^X) est exprimée en unité arbitraire ; le coefficient d'extinction molaire de l'espèce X à la longueur d'onde λ , ε_{λ}^X , est exprimé en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$; l est l'épaisseur de l'échantillon exprimée en cm et C^X la concentration de l'élément X exprimée $mol.L^{-1}$. Plusieurs études ont été menées dans cette zone du spectre d'absorption pour les éléments étudiés, nous permettant de connaître les coefficients d'absorption molaires correspondant aux espèces présentes dans des verres silicatés de différentes composition (Stolper, 1982; Shelby, 1994). Les spectres sont analysés en utilisant le logiciel Peakfit 4.0, permettant de définir visuellement pour chaque pic une ligne de base, et par la suite d'obtenir la valeur de l'absorbance. Les concentrations sont calculées en $mol.L^{-1}$ grâce à l'équation 2.4 et transformées en ppm ou % pds en utilisant la densité calculée à partir des compositions obtenues par l'analyse à la microsonde (voir section 2.2.1). Dans le cas où plusieurs espèces dérivées de l'hydrogène sont présentes, les concentration obtenues sont transformées en concentrations équivalentes en H_2O pour permettre la comparaison entre, d'une part, différents échantillons de notre étude et, d'autre part, les mesures effectuées dans d'autres études.

Les concentrations obtenues en $mol.L^{-1}$ via l'équation 2.4 sont exprimées en ppm en utilisant les densités données par les équations d'état des verres silicatés (Agee, 1993) selon la formule de l'équation 2.5.

$$[X]_{ppm} = \frac{C^X M_X . 10^6}{\rho_X} \quad (2.5)$$

Dans cette équation, $[X]_{ppm}$ est la concentration de l'espèce X en ppm, C^X la concentration en $mol.L^{-1}$, M_X la masse molaire de l'espèce en $kg.mol^{-1}$ et ρ_X la densité du verre en $kg.L^{-1}$.

La densité varie en fonction de la composition essentiellement, et plus légèrement en fonction de la pression. Par exemple, les échantillons étudiés l'ont tous été à 5 GPa, ce qui correspond à une augmentation de densité de $3.12 kg.L^{-1}$ à $3.57 kg.L^{-1}$. En comparaison, des échantillons à haute fugacité d'oxygène ($log f_{O_2} \sim -1.5(\Delta IW)$) ont une densité d'environ $3.5 kg.L^{-1}$, tandis que les échantillons à très faible fugacité d'oxygène ($log f_{O_2} \leq -3(\Delta IW)$) ont de faibles

concentration en fer, et une densité d'environ 2.7-2.8 kg.L⁻¹.

Pour chaque espèce (-OH, Si-H, H₂), la concentration équivalente en hydrogène est donnée par $[H]_{\text{ppm}} = [X]_{\text{ppm}} \frac{xM_{\text{H}}}{M_{\text{X}}}$, où M_{X} est la masse molaire de l'espèce initiale, et xM_{H} la masse molaire de l'hydrogène multipliée par le nombre d'atome d'hydrogène dans l'espèce X. Ces concentrations sont transformées en concentration équivalente en eau comme suit : $[H_2O]_{\text{ppm}} = (\sum [H]_{\text{ppm}}) \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{2M_{\text{H}}}$. Cette dernière concentration est celle utilisée dans les tables récapitulatives des chapitres 3 et 4.

Chapitre 3

Effet de l'eau sur le partage métal-silicate de Ni, Co, V, Cr, Mn et Fe

3.1 Résumé de l'étude

L'origine et le budget initial en eau sur Terre comme sur Mars sont très débattus (voir chapitre 1). Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé un protocole expérimental basé sur des expériences de haute pression et haute température (Chapitre 2). Ces expériences ont permis de proposer un modèle d'accrétion planétaire basé sur l'état d'oxydation du manteau, incluant différents phénomènes tels que la réduction du silicium, l'oxydation du fer par l'eau et la variation de composition des briques élémentaires. Ces modèles simples d'accrétion ont permis d'évaluer la concentration en eau maximale sur Terre et sur Mars. Le détail des expériences, mesures, analyses et modèles a fait l'objet d'une publication dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

Résumé de la publication

L'étude présentée ici porte sur le partage métal-silicate des éléments Ni, Co, V, Cr, Mn et Fe pendant la ségrégation des noyaux des planètes telluriques dans un océan magmatique hydraté. Pour ce faire, nous avons équilibré une phase silicatée aqueuse et fondue de composition modèle chondritique de type CI avec différents alliages en fusion, riches en fer, dans le système Fe-Ni-Co-Si-S dans des expériences en multi-enclumes, pour une large gamme de valeurs de pressions, températures, f_{O_2} et concentrations en eau (respectivement : 5 à 20 GPa, 2073 à

2500 K, -5 à -1 unités logarithmique en dessous du tampon fer-wüstite et 500 ppm à 1.5 % pds. d'eau dans le silicate). En comparant nos expériences avec les expériences publiées pour des systèmes non-aqueux, nous n'avons observé qu'un effet modéré de l'eau sur le partage des éléments modérément sidérophiles. Par exemple, nous avons observé une diminution du coefficient de partage du fer ($D_{\text{met/sil}}^{\text{Fe}}$) de 9.5 à 4.3 pour une augmentation correspondante de la teneur en eau de 0 à 1.44 % pds., respectivement. Les évolutions des coefficients de partage métal-silicate de Ni, Co, V, Cr, Mn et Fe sont modélisées sur la base de plusieurs ensembles de paramètres empiriques. Ces modèles empiriques sont ensuite utilisés pour déterminer les processus à l'œuvre pour la ségrégation du noyau de Mars et de la Terre pendant l'accrétion. Les modèles d'accrétion ainsi construits permettent de mettre en évidence qu'une concentration initiale en eau de 3.5 % pds. sur Mars permettrait d'expliquer ~ 74 % de la masse de FeO présente dans le manteau martien. En revanche, l'eau ne joue pas un rôle aussi important sur Terre, où seulement 4 à 6 % du FeO terrestre peut être expliqué par une oxydation induite par l'eau, pour une concentration initiale en eau de 1.8 % pds. Ainsi, pour reproduire la concentration actuelle en FeO du manteau terrestre (8 % pds.), la Terre pourrait s'être accrétée essentiellement (85 à 90 %) à partir de corps réduits (similaires aux chondrites EH), avec un apport de 10 à 15 % de corps plus oxydés qui ont apporté l'essentiel de l'eau et du FeO sur Terre. Cette forte proportion de chondrites à enstatites dans la constitution de la Terre est consistante avec l'étude portant sur les isotopes ^{17}O , ^{48}Ca , ^{50}Ti , ^{62}Ni et ^{82}Mo menées par [Dauphas et al. \(2014\)](#). Si l'on considère que les chondrites CI sont le matériel oxydant pendant l'accrétion, leurs fortes concentrations en eau suggèrent une concentration primordiale en eau maximum de 1.2 à 1.8 % pds. sur Terre et de 2.5 à 3.5 % pds. sur Mars.

3.2 Effect of H₂O on Metal-Silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe : Implications for the oxidation state of Earth and Mars

*Le texte ci-après est l'article publié dans la revue *Geochimica et Cosmochimica Acta*, par V. Clesi, M.A Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, G. Manthilake, A. Fabbrizio et D. Andrault, en 2016*



Effect of H₂O on metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe: Implications for the oxidation state of the Earth and Mars

V. Clesi^{*}, M.A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, G. Manthilake, A. Fabbrizio, D. Andraut

Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD Campus Universitaire des Cézeaux, 6 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière Cedex, France

Received 18 December 2015; accepted in revised form 20 July 2016; Available online 28 July 2016

Abstract

This study investigates the metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe during core mantle differentiation of terrestrial planets under hydrous conditions. For this, we equilibrated a molten hydrous CI chondrite model composition with various Fe-rich alloys in the system Fe–C–Ni–Co–Si–S in a multi-anvil over a range of P, T, f_{O_2} and water content (5–20 GPa, 2073–2500 K, from 1 to 5 log units below the iron–wüstite (IW) buffer and for $X_{\text{H}_2\text{O}}$ varying from 500 ppm to 1.5 wt%). By comparing the present experiments with the available data sets on dry systems, we observe that the effect of water on the partition coefficients of moderately siderophile elements is only moderate. For example, for iron we observed a decrease in the partition coefficient of Fe ($D_{\text{met/sil}}^{\text{Fe}}$) from 9.5 to 4.3, with increasing water content of the silicate melt, from 0 to 1.44 wt%, respectively. The evolution of metal–silicate partition coefficients of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe are modelled based on sets of empirical parameters. These empirical models are then used to refine the process of core segregation during accretion of Mars and the Earth. It appears that the likely presence of 3.5 wt% water on Mars during the core–mantle segregation could account for ~74% of the FeO content of the Martian mantle. In contrast, water does not play such an important role for the Earth; only 4–6% of the FeO content of its mantle could be due to the water-induced Fe-oxidation, for a likely initial water concentration of 1.8 wt%. Thus, in order to reproduce the present-day FeO content of 8 wt% in the mantle, the Earth could initially have been accreted from a large fraction (between 85% and 90%) of reducing bodies (similar to EH chondrites), with 10–15% of the Earth's mass likely made of more oxidized components that introduced the major part of water and FeO to the Earth. This high proportion of enstatite chondrites in the original constitution of the Earth is consistent with the ¹⁷O, ⁴⁸Ca, ⁵⁰Ti, ⁶²Ni and ⁹⁰Mo isotopic study by Dauphas et al. (2014). If we assume that the CI-chondrite was oxidized during accretion, its intrinsically high water content suggests a maximum initial water concentration in the range of 1.2–1.8 wt% for the Earth, and 2.5–3.5 wt% for Mars.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Metal–silicate partitioning; Water; Earth; Mars; Accretion; Hydrous magma ocean; Planetary oxidation state

1. INTRODUCTION

The earliest history of the Earth was marked by core segregation processes, as demonstrated by tungsten model

ages ranging from 30 to 100 Ma after the beginning of solar system accretion (e.g. Kleine et al., 2009). Recent geodynamical and geochemical/cosmochemical studies suggest that accretion of volatile elements from wet planetesimals was also possible at the same time as planetary cores segregation (Morbidelli et al., 2000; Marty, 2012; O'Brien et al., 2014; Sarafian et al., 2014; Hallis et al., 2015). Furthermore,

^{*} Corresponding author.

E-mail address: v.clesi@opgc.univ-bpclermont.fr (V. Clesi).

water is present in the main plausible building blocks of terrestrial planets: enstatite chondrites contains 450 ppm of water, whereas CI chondrites can contain about 10% water (Jarosewich, 1990; Javoy, 1998). In addition, the D/H ratio is similar on the Earth and Mars indicating a common source of water-bearing material in the inner solar system (Robert, 2001; Lunine et al., 2003; Drake, 2005).

Most models are based on experiments performed in dry systems in which effect of water is not taken into account, except for few low pressure studies (≤ 3 GPa) (e.g. Jana and Walker, 1999; Righter and Drake, 1999; Li et al., 2015; Dasgupta et al., 2013; Chi et al., 2014). These studies showed that there was no effect of water on highly siderophile elements (W) or moderately siderophile elements (Ni, Co) at 1 GPa. However, the conditions in these studies do not correspond very closely to the conditions prevailing during the formation of the Earth's and Mars' cores. Indeed, the new estimates of Martian composition support, for instance, core formation at pressures of about 14 ± 3 GPa (e.g. Rai and van Westrenen, 2013; Yang et al., 2015). For the Earth, systematic parameterization of the most moderately siderophile elements, especially Ni and Co, shows that the concentrations of Ni and Co in the primitive upper mantle can be explained by a core–mantle segregation occurring at high pressure and high temperature (HP–HT) in the 30–60 GPa and 3000–3500 K P–T range (e.g. Bouhifd and Jephcoat, 2003, 2011; Wade and Wood, 2005; Chabot et al., 2005; Mann et al., 2009; Righter, 2011; Siebert et al., 2012). Another important difference between the Earth and Mars is the FeO content of their mantles (8 wt% for the Earth and 18 wt% for Mars).

Two main scenarios/mechanisms have been proposed to explain the difference between the FeO contents of the two planets' mantle: (a) different partitioning of O and Si into the core-forming metal and (b) a chemically distinct composition of the building blocks constituting the Earth and Mars (the two scenarios are not necessarily mutually exclusive). In fact, the incorporation of light elements into the core of the Earth as it formed, especially oxygen and silicon, might have contributed to the difference in FeO contents between the two planet's mantles. The difference between the Earth and Mars could be explained by oxygen partitioning during the formation of the Earth's core at high pressure and temperature. During the formation of the Earth's core, high temperatures (in a magma ocean about 1200–2000 km deep) resulted in the extraction of FeO from the silicate phase, whereas the lower temperatures of the Martian magma ocean resulted in negligible extraction of FeO (e.g. Rubie et al., 2004). In this scenario the Earth's mantle is initially in a highly oxidized state and becomes more reduced as FeO enters the core (Rubie et al., 2004; Siebert et al., 2013). However, this model is valid only if no silicon partitions into the core, and recent experiments demonstrate the simultaneous incorporation of Si and O at Earth-core-forming conditions (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012; Tsuno et al., 2013; Fischer et al., 2015). Thus every mole of silicon that enters into the core releases two moles of FeO that partition into the mantle following the reaction, proposed by numerous authors (e.g. Ringwood, 1959; Javoy, 1995; Javoy et al.,

2010) to argue for an enstatite chondrite (or at least a reduced environment) model for the Earth:



The recent suggestion (oxidized-to-reduced) by Siebert et al. (2013) or Badro et al. (2014) was first proposed by Rubie et al. (2004). The latter authors recently showed that the oxidized-to-reduced model fails to reproduce the FeO content of the Earth's mantle after formation of the core. Instead, they found that the best model that reproduces all the moderately siderophile contents of the mantle is the reduced-to-oxidized model, because the initially oxidized mantle cannot be reduced to its present state when mass balance is taken into account (e.g. Rubie et al., 2015). This implies that the FeO content of the Earth's mantle increased with time as accretion proceeded. This increase in the FeO content is in agreement with models in which the magma ocean deepened in proportion to the size of the proto-planet, and in which the Earth become more oxidized as it accreted (e.g. Wade and Wood, 2005). Combining the simultaneous incorporation of Si and O into the Earth's core, the existing models show that the increase in the FeO content of the Earth's mantle is limited by the fact that O also partitions into the core at high pressure (Frost et al., 2008). A maximum FeO content of the mantle of about 5 wt% is reached if the initial building blocks contain less than 1 wt% FeO. In order to reach the actual FeO content of the Earth's mantle the starting silicate phase must contain about 4 wt% FeO (Frost et al., 2008; Boujibar et al., 2014). This finding outlines the importance of the nature of the building blocks in establishing the actual compositions of the mantles of the Earth and Mars.

1.1. Plausible Building Blocks for the Earth and Mars

The nature of the building blocks of planets is highly debated, and depends essentially on the parameter used to fit planet composition. For example, enstatite chondrites are good candidates for the Earth's building blocks in terms of isotopes (Burbine and O'Brien, 2004; Javoy et al., 2010), but are hardly reconcilable with Mg/Si and Al/Si ratios (Drake and Righter, 2002), unless collisional erosion plays a role in matching ratios for the EH and the Earth (Boujibar et al., 2015).

For Mars Sanloup et al. (1999) proposed a mix of EH and H chondrites to fit the oxygen isotopic fractionation line of SNC meteorites. Depending on the model they favored, the ratio EH:H is either 70:30 or 55:45. Given the FeO concentration of these chondrites (Jarosewich, 1990), the final mantle's FeO reaches 3.1 and 4.1 wt%, which is still too low to explain the origin of the high FeO concentration in the Martian mantle (Brasser, 2013; Taylor, 2013). Therefore, this model based on isotopic data of SNC meteorites does not explain the oxidation state of Mars since more oxidized material is required. For a more realistic model of the composition of Mars' mantle, Lodders and Fegley (1997) proposed a mix of CV, H and CI chondrites (85, 11 and 4 wt% respectively), based on isotopic data and element ratios. Thus Mars' building blocks seems to lie among carbonaceous and ordinary chondrites,

which are more oxidized than the starting material for Earth.

Models of the Earth's composition have long been based on CI chondrites (McDonough and Sun, 1995). This assumption is mainly based on the fact that CI chondrites are similar in elemental abundances to the photosphere (Lodders, 2003). However, on the grounds of isotopic abundances or elemental ratios, carbonaceous chondrites appear to be minor contributors to the composition of the bulk Earth (Drake and Righter, 2002; Burbine and O'Brien, 2004; Valdes et al., 2014). Experimental studies have shown that in order to explain partitioning of moderately siderophile elements, the Earth should have been accreted from reduced material, such as EH or EL chondrites (Tuff et al., 2011; Boujibar et al., 2014; Cartier et al., 2014), mixed with more oxidized material in the last 60–80% of accretion (Rubie et al., 2015).

In this scenario enstatite chondrites are chosen because of their low f_{O_2} and the close match of their isotope fractionation line to that of the primitive upper mantle (Franchi et al., 1999; Lodders, 2000; Drake and Righter, 2002; Burbine and O'Brien, 2004; Javoy et al., 2010). The oxidized material brings volatile elements, which have an isotopic signature close to CI chondrites (Marty and Yokochi, 2006; Marty, 2012), and therefore it is possible to propose a mix of EH–CI chondrites in the proportion (100– x) wt%, with $x \in [0; 40]$ according to continuous models of accretion (Wood et al., 2008; Boujibar et al., 2014; Rubie et al., 2015). So, in addition to determining the effect of water on the partition coefficients, we also aim to determine whether or not the presence of water could be partly responsible for oxidation of planetary mantles, thus explaining the observed depletion of the Earth's upper mantle relative to CI chondrite (McDonough and Sun, 1995) in some moderately siderophile elements, especially V and Cr, which are sensitive to the oxidation state during the formation of the Earth's core (e.g. Wood et al., 2008; Siebert et al., 2013; Rubie et al., 2015).

To evaluate whether the water content of an early magma ocean could have had an impact on the metal–silicate partitioning of moderately siderophile elements (Ni, Co, V, Cr, Mn) and Fe, we have undertaken new experiments under "wet" conditions up to 20 GPa and up to ~2500 K using a multi-anvil press. Combining these results with previously published studies, we derived a new parameterization for the metal–silicate partition coefficients for Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe under both hydrous and deep magma ocean conditions. Lastly, we discuss the impact of the presence of water during the segregation of the metallic core on the oxidation state of the Earth and Mars, as well as the various processes (water dissociation, silicon dissolution in the core) and compositional differences in the building blocks that are involved in the oxidation state of both planets.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL METHODS

2.1. Starting materials

The silicate starting material consists of a CI-chondrite model composition that contains 49.6 wt% SiO₂, 35.1 wt%

MgO, 8.5 wt% FeO, 3.5 wt% Al₂O₃, and 3.3 wt% CaO, similar to the starting material in our previous study (Bouhifd et al., 2013). Up to 0.5 wt% V, Cr and Mn were added to the system as oxides (V₂O₃, Cr₂O₃ and MnO). The starting materials were a 1:1 mix by weight of the silicate and Fe-rich alloy powders (in the Fe–Ni–Co–Si–S system). Fe-rich alloy powder consists of a mixture of different metallic powder based on the initial composition of 85 wt% Fe, 10 wt% Ni and 5 wt% Co. Control of the f_{O_2} between IW-2 and IW-5 was achieved by addition of metallic Si to the starting material (giving an initial metallic composition close to 76 wt% Fe, 9 wt% Ni, 4.5 wt% Co and 10 wt% Si). This results in the reduction of the FeO content in the silicate phase of the initial CI-like material from about 6.5 wt% to ~0.2 wt% in some run-products. Finally, water was added to the mixture in the form of Al(OH)₃ (0.33, 1.30 and 3.81 wt%), which dehydrates to release water at these experimental conditions, according to the following reaction:



2.2. High pressure and high temperature partitioning experiments

High-pressure and high-temperature experiments were carried out using the multi-anvil press at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV), Clermont-Ferrand, France. Experiments at 5 and 10 GPa were performed using a 1000 ton Walker-type multi-anvil press and experiments at 15 and 20 GPa were performed using the 1500 ton multi-anvil press. Experimental conditions and pressure calibrations were similar to those described previously for the 1000 ton press by Hammouda (2003) and for the 1500 ton press by Boujibar et al. (2014). The experiments at 5 and 10 GPa were performed using the 14/8 assembly configuration, with a 14 mm edge length Cr₂O₃-doped MgO octahedral pressure medium and 8 mm WC anvil truncation, and a 10/4 assembly configuration was used for experiments at 15 and 20 GPa. Graphite capsules were used to contain the samples. A stepped LaCrO₃ furnace was used in order to reduce the temperature gradient in the axial direction. Temperatures during the experiments were monitored using a W₉₅Re₅–W₇₄Re₂₆ (C type) thermocouple in an alumina sleeve. The thermocouple junction was in contact with the top of the graphite capsules. The samples were first compressed to the desired pressure at room temperature, and then heated to the target temperature (2000–2500 K) and maintained at these conditions for 1 or 2 min. These durations are sufficient to achieve equilibrium between silicate and metallic liquids (Thibault and Walter, 1995; Li and Agee, 2001; Bouhifd et al., 2007). No pressure correction was made for the emf of the thermocouple. Variations of power and resistance of the heater during experiments yield an uncertainty of ±100 K on temperature. The heater power vs. temperature relation was used to determine the temperature in the event of thermocouple failure. Once the heating was completed, samples were quenched by shutting off the power to the heater (at a rate of approximately 800 K/s). After completion of each

experiment, the recovered octahedral pressure media was mounted in epoxy, polished and carbon coated for chemical analysis (see Fig. 1). The graphite capsule transformed into diamond above 10 GPa, requiring diamond based pre-polishing methods.

2.2.1. Choice of capsule

Since water might be lost at high temperature during the experiment, the water content was determined by FTIR in the recovered samples. We performed test experiments to determine water loss in a pure Fe-free silicate melt in a piston-cylinder over a 1–3 GPa pressure range and between 1350 and 1600 °C. We used two different assemblies: a double-capsule technique (Hall et al., 2004) with an inner Au₈₀Pd₂₀ capsule inserted inside a second Pt-capsule (at 1600 °C the inner Au₈₀Pd₂₀ capsule was replaced by a graphite capsule); a second assembly consisted of a single graphite capsule. The duration of the experiments was between 2 and 20 min. With both assemblies we found good agreement between the water content of the quenched silicate melts measured by FTIR and that estimated from the Al(OH)₃ content of the starting materials. This shows that using graphite capsules for 2 min does not lead to substantial loss of water. Another advantage of graphite capsules is their capacity to achieve temperatures approaching those of early magma oceans on planets like Earth and Mars (Li et al., 2015).

2.2.2. Textural analysis of recovered run products

Recovered run-products were polished and observed under a scanning electron microscope (Fig. 1). All samples were entirely molten during experiments. Quenching formed dendritic crystals typical of quenched liquids, especially for the high-pressure experiments (above 10 GPa) and experiments where bulk water content was higher than 3000 ppm. However, these structures are small with typical crystal size of less than 5 or 10 μm. Given the presence of these microstructures within the region of

interest, chemical analyses were performed using beam sizes (for electron microprobe or ICP-MS analysis (see Section 2.3) greater than 5 or 10 μm. Therefore, the microcrystals were not a problem in determining the bulk compositions of the silicate phase except for water (see Table 3). The fraction of microcrystals increased with pressure, oxygen fugacity or water content increase, therefore only a few experiments contained glass. These experiments (listed in Table 1) were the ones with successful FTIR analyses (see Section 2.3.3).

For some samples (SWMA1 and SWMA2), we observed textures in the metals, possibly related to immiscibility between the Fe–Ni–Co–C and Fe–Ni–Co–S phases. We calculated a global concentration for each element in a model Fe–Ni–Co–S–C phase, by estimating the relative volume of the S-rich phase and the C-rich phase from SEM images. These recalculated concentrations were then used to determine the D_M coefficients for the two experiments where immiscibility was observed.

2.3. Analytical techniques

2.3.1. Electron microprobe

The chemical compositions of the run products (silicate and metallic phases) were all analyzed using a CAMECA SX100 electron microprobe with a 20 kV accelerating voltage. Major elements analyses of the silicate phase were performed at 50 nA with a 10–20 μm defocused beam, counting times on the peak ranging from 5 to 80 s depending on element concentrations and detection limit requirements. Wollastonite was used as a standard for Si and Ca, and MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃ and Cr₂O₃ for Mg, Al, Fe and Cr respectively. Vanadinite (Pb₅(VO₄)₃Cl) was used as a standard for V. For the metallic phases, we used a defocused beam (10–20 μm), beam currents of 15 nA for the major elements (Fe, Ni and Si) or 150 nA for the trace elements, with counting times on the peak ranging from 5 to 80 s. Pure Ni, Co, Si, Fe, V, Cr metals were used as

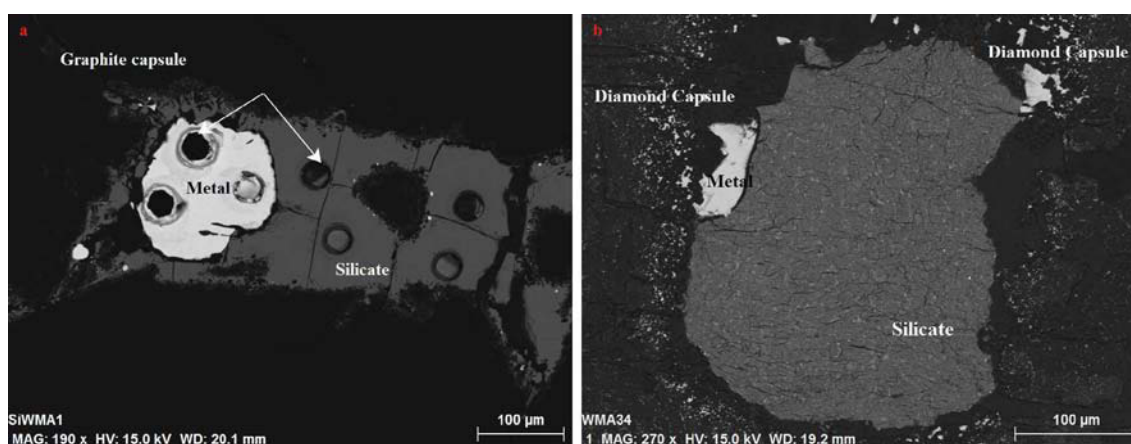


Fig. 1. Back-scattered Electron Image (BSE) of recovered samples after polishing. Arrows show LA-ICPMS pits in metal and silicates. (a) Example of a low pressure (5 GPa) sample in a graphite capsule quenched to glass (SiWMA1), which has been polished and analyzed with FTIR. (b) Example of a high pressure (20 GPa) sample in a graphite capsule transformed into diamond. Quenching resulted in small crystals, and the diamond capsule prevented clean polishing, therefore inducing low totals in EPMA analyzes and making it impossible to carry out spectroscopic analysis (Raman or FTIR).

Table 1

Comparison between calculated water concentration by dehydration of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and measured water concentration by FTIR and Raman spectroscopy. n.a.: not analyzed. The analytical techniques used are shown in brackets (Raman or FTIR). The reason why a sample has not been analyzed is also indicated: small sample is when a sample is too small to be analyzed correctly by either FTIR or Raman, saturation is when the concentration is too high for the sensitivity of the spectrometer, diamond is when the graphite capsule turned into diamond, thus making it impossible to produce a double polished sample (for FTIR analysis) or a clean polished sample suitable for Raman spectroscopy. 1σ is the error on the calculated concentration (in ppm) from an average of several EPMA measurements of Al_2O_3 . Texture of quenched silicate is given, as well as the typical crystals size when they are present. “Quenched dendrites” means that quenching formed dendritic structures, with width of these structures shown in brackets. “Quenched crystals” means that the crystals were formed during quenching, with no dendritic structure, with the typical diameter shown in brackets.

Sample	Calculated concentration by Al_2O_3 difference (ppm)	1σ	Measured concentration in ppm (technique used)	Texture of silicate
WMA1	426	11	583 ± 80 (FTIR)	Glass
WMA4	2676	207	n.a. (saturation)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA7	697	22	768 ± 100 (FTIR and Raman) ^a	Glass
WMA8	5085	409	n.a. (saturation)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA11	12,873	2005	n.a. (saturation)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA12	3174	478	n.a. (diamonds)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA13	655	32	n.a. (diamonds)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA14	10,063	1539	n.a. (diamonds)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA15	476	207	n.a. (diamonds)	Quenched dendrites (≤10 μm)
WMA16	450	34	n.a. (small sample)	Glass
WMA17	14,383	898	n.a. (diamonds)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA18	261	23	n.a. (small sample)	Quenched dendrites (≤5 μm)
WMA19	7491	898	n.a. (diamonds)	Quenched dendrites (≤10 μm)
WMA24	12,741	658	n.a. (saturation)	Quenched crystals (≤10 μm)
WMA31	2171	477	n.a. (diamonds)	Quenched crystals (≤8 μm)
WMA34	3155	202	n.a. (diamonds)	Quenched crystals (≤5 μm)
WMA37	1090	40	n.a. (diamonds)	Quenched crystals (≤5 μm)
WMA38	9063	982	n.a. (diamonds)	Quenched crystals (≤5 μm)
SiWMA1	572	24	n.a. (FTIR)	Glass
SiWMA2	936	40	1515 ± 290 (FTIR)	Glass
SiWMA3	2414	78	1630 ± 320 (FTIR)	Glass
SiWMA4	7654	221	n.a.	Quenched dendrites (≤5 μm)
SiWMA6	2231	166	1836 ± 350 (FTIR)	Glass
SiWMA7	2675	121	n.a. (diamonds, small sample)	Glass
SiWMA8	768	65	n.a. (diamonds, small sample)	Glass + small crystals (≤3 μm)
SWMA1	2973	228	n.a.	Quenched dendrites (≤3 μm)
SWMA3	4865	157	n.a. (diamonds)	Quenched dendrites (≤10 μm)

^a Raman spectroscopy yields 800 ± 100 ppm.

standards. For the metal and silicate phases, background counts were collected for half the time of the peak measurements.

2.3.2. Laser ablation ICP-MS

Minor and trace element contents were also analyzed using a LA-ICP-MS. We used quadrupole ICP-MS (Agilent 7500-cs, Agilent Technologies and Thermo Element XR) coupled with a 193 nm ArF excimer type laser (Resonetics M-50). The laser was directed at selected sample regions with a repetition rate of 3 Hz and an 8 mJ output energy beam, with the spot size diameter varying from a minimum of 5.44 μm (for small samples), to a maximum of 40 μm where the sample size allowed it. The pit depth was about the same size as the diameter of the spot (see Fig. 1 for an example). To prevent analytical artifacts during the LA-ICP-MS analyses, we monitored the Ca signal during metal analyses and the Fe and Ni signals during silicate analyses. Any sudden variation in their contents was indicative of phase contamination (metal contamination during the silicate phase analysis, or *vice versa*). Ablation duration was usually about 80 s (blank count rates were measured for 20 s prior to a 60 s ablation)

and was done under pure He flow. The analyte was carried to the ICP torch by a gas mixture in which $\text{N}_2 + \text{Ar}$ were added to He. Reference material glasses NIST SRM 610, NIST 612 and BCR2-G were used for external calibration (Gagnon et al., 2008), and ^{40}Ca , ^{60}Ni , and ^{57}Fe were used as internal calibrators. Average values of LA-ICP-MS analyses of the BCR2-G standard performed in our laboratory in 2012–2013 are reported in Bouhifd et al. (2015). All data were processed using the GLITTER software package (Achterberg et al., 2001). Detection limits calculated for all elements were always lower than 50 ppm, unless the element was not detected (n.d.).

2.3.3. Quantification of water in run-product

The primary variable in the experiments is the water content of the silicate phase, which is fully molten at run conditions. As described above, water is added to the system in the form of $\text{Al}(\text{OH})_3$. Concentrations of H_2O (from the hydrogenated species concentrations) in the quenched glasses from HP–HT experiments were quantified by FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) using a Vertex 70 Bruker spectrometer coupled to a Hyperion microscope

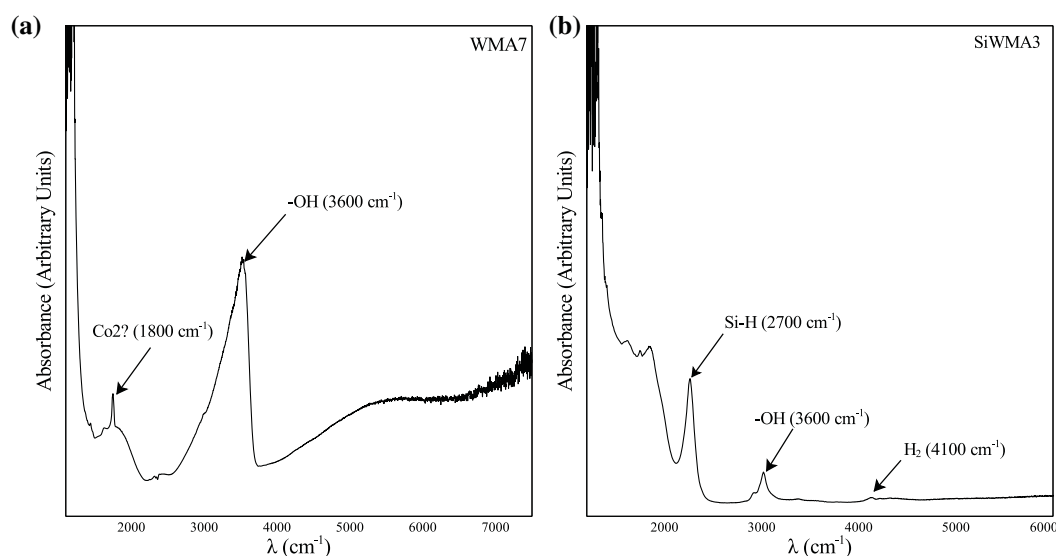


Fig. 2. (a) FTIR spectra for sample WMA7. For this oxygen fugacity (-1.29 log units below the iron–wüstite buffer), water is present only as $-OH$ radicals in the glass. (b) FTIR spectra for sample SiWMA3. At low f_{O_2} (-5.05 log units below the iron–wüstite buffer) there are 3 hydrogen species, $Si-H$, $-OH$ and H_2 . Details of the calculation are explained in the text.

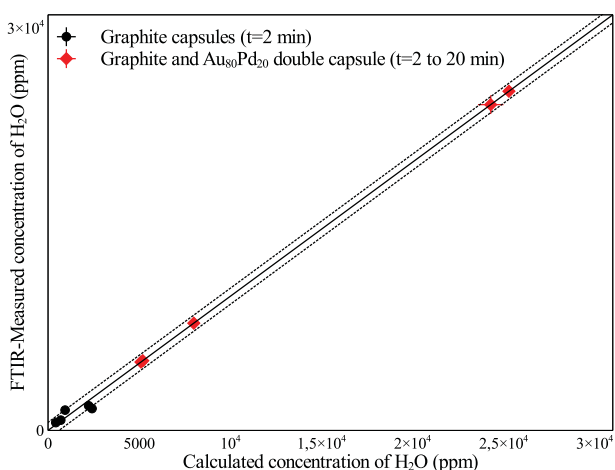


Fig. 3. Calculated water content in silicate using Eq. (2) stoichiometry vs. measured water content in silicate using FTIR spectroscopy. Black circles are experiments conducted in simple graphite capsules, and red diamonds are double capsule experiments ($Au_{80}Pd_{20}$ and graphite). Most points are within the 25% margin of error (indicated by dotted lines), thus confirming the relevance of using Al_2O_3 mass balance calculations as a proxy for water concentration, and the choice of graphite capsules for water-bearing experiments. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

equipped with a $15\times$ objective and condenser. Fig. 2 shows an example of an FTIR spectrum from which the main peak at 3500 cm^{-1} is used to calculate the concentration of water in the sample. The Beer–Lambert law (Eq. (3)) links the height of the absorbance peak to the concentration of water and the thickness of the sample, through the molar extinction coefficient ratio ε :

$$A = \varepsilon \times l \times C \quad (3)$$

where A is the height of the absorbance peak (in absolute units of the detector), l the thickness of the sample (cm) and C is the concentration of water (mol L^{-1}). Thickness measurements were made on double polished samples using a digital micrometer (Mitutoyo, precision $\pm 2\ \mu\text{m}$). Since our sample is a silicate glass with a CI-model composition, the likely range of values for ε is between 60 and $72\text{ cm}^{-1}\text{ mol}_{H_2O}^{-1}\text{ L}$ (Stolper, 1982). Furthermore, the silicate phases in the present study are ultramafic, with low SiO_2 and high MgO contents, yielding an ε close to the $\varepsilon_{\text{basalt}}$ value, i.e. between 60 and $65\text{ cm}^{-1}\text{ mol}_{H_2O}^{-1}\text{ L}$. This ε range yields uncertainties as high as 10% on the final concentration value. ε uncertainties are compensated by the low uncertainties on sample thickness and absorbance (less than 2% error for both).

This kind of analysis relies on ε values, which are only defined for glass compositions. Since a lot of experiments quenched as microcrystals or dendrites (see Fig. 1b and Table 1), most of our experiments were not analyzed with FTIR, and their water concentrations were determined using the aluminum content in the silicate phase.

As water in the present experiments was added to the starting material as $Al(OH)_3$, aluminum can then be used as a proxy for water content (assuming all $Al(OH)_3$ is transformed into water and aluminum oxide following reaction (2)). The difference between Al_2O_3 content in the ‘dry’ starting composition and the ‘wet’ composition is related to the amount of water ($Al(OH)_3$) added to the system. 3 moles of water correspond to 1 mole of Al_2O_3 present in the ‘wet’ composition (Eq. (2)). Using this molar ratio, we can estimate the water concentration through the difference in Al_2O_3 contents between the ‘dry’ and ‘wet’ compositions. The difference between water content in the silicate phases calculated using Al as a proxy compared to that measured

Table 2

Experimental conditions. Oxygen fugacity, water and Si contents are measured and calculated after microprobe and laser ablation measurements. Temperature is estimated within an error of ± 100 K.

Run name	<i>P</i> (GPa)	<i>T</i> (K)	$\log f_{\text{O}_2}(\Delta IW)^a$	$\log f_{\text{O}_2}(\Delta IW)^b$	Metallic Si (%wt)	Metallic S (%wt)	Water content in silicate melts (%wt)
V1	5	2245	−1.37	−1.74	0	0	0
WMA1	5	2275	−1.33	−1.70	0	0	0.04
WMA4	5	1985	−1.19	−1.56	0	0	0.27
WMA7	5	2240	−1.29	−1.66	0	0	0.07
WMA8	5	2025	−1.04	−1.42	0	0	0.51
WMA11	5	2125	−0.64	−1.02	0	0	1.29
WMA12	10	2425	−0.95	−1.33	0	0	0.32
WMA13	10	2375	−1.32	−1.70	0	0	0.07
WMA14	10	2325	−0.66	−1.04	0	0	1.01
WMA15	10	2325	−1.75	−2.13	0	0	0.05
WMA16	5	2300	−1.45	−1.83	0	0	0.05
WMA17	5	2075	−0.58	−0.95	0	0	1.44
WMA18	10	2325	−1.38	−1.76	0	0	0.03
WMA19	10	2325	−0.68	−1.05	0	0	0.75
WMA24	5	2125	−1.04	−1.12	0	0	1.27
WMA31	15	2200	−1.05	−1.48	0	0	0.22
WMA34	20	2775	−1.21	−1.61	0	0	0.32
WMA37	20	2875	−1.33	−1.71	0	0	0.11
WMA38	15	2200	−1.42	−1.80	0	0	0.91
SiWMA1	5	2240	−3.75	−3.95	8.68	0	0.06
SiWMA2	5	2240	−3.42	−4.05	7.8	0	0.09
SiWMA3	5	2243	−5.05	−4.67	18.53	0	0.24
SiWMA4	5	2045	−1.87	−2.25	0.02	0	0.77
SiWMA6	5	2125	−4.66	−5.39	18.68	0	0.22
SiWMA7	15	2175	−2.54	−2.58	0.03	0	0.27
SiWMA8	20	2775	−3.54	−3.56	5.1	0	0.08
SWMA1	5	2125	−0.42	−0.40	0	14.83	0.30
SWMA2	5	2225	−0.3	−0.29	0	26.00	0
SWMA3	10	2475	−0.22	−0.20	0	27.22	0.49

^a Calculated with corrected γ_{sil} and γ_{met} to account composition issues.

^b Calculated with $\gamma_{\text{sil}} = \gamma_{\text{met}} = 1$.

by FTIR and Raman is less than 25%. Table 1 shows the calculated concentration for each experiment compared to that measured by FTIR and/or Raman spectroscopy. For low f_{O_2} experiments, estimation of the water concentrations is complicated by the coexistence of several hydrogen species. Table 1 shows values for the water equivalent concentration of each species present for oxygen fugacities between -3 and $-5 \Delta IW$: Si–H, OH[−] and H₂, (see Fig. 2b for peak identification). These concentrations are measured by FTIR for OH[−] (3600 cm^{−1} peak), H₂ (4100 cm^{−1} peak) and Si–H (2250 cm^{−1} peak), with ϵ values from Stolper (1982), Shelby (1994) and Schmidt et al. (1998) respectively. Each concentration is converted from mol L^{−1} to ppm using the composition and density of the sample by the equation of state determined by Agee (1993).

Fig. 3 shows the water concentration in the silicate phases measured using FTIR vs. the water concentration estimated from the added Al(OH)₃. Values shown in Fig. 3 provide confidence on the measured water contents and also indicate that the maximum water loss is 25%.

2.4. Attainment of equilibrium

Several criteria indicate the attainment of thermodynamic equilibrium in these experimental charges:

- (i) Multiple analyses in the silicate phase show that it is homogeneous. No evidence of chemical zoning is observed in our transect analyses
- (ii) For all experiments the metal composition is similar for all metal blobs embedded in the silicate matrix.

2.5. Estimations of oxygen fugacity

Oxygen fugacity is calculated assuming non ideal mixing of iron metal in equilibrium with a silicate melt. The formula for calculating oxygen fugacity relative to the Iron–Wüstite buffer (ΔIW) is presented in Eq. (4).

$$\log f_{\text{O}_2} = 2 \log \left[\left(\frac{\chi_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{\chi_{\text{Fe}}^{\text{met}}} \right) + \log \left(\frac{\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}} \right) \right] \quad (4)$$

Table 3

Silicate composition in weight percent for major elements (left side), obtained by microprobe analysis. Numbers in italics are the values obtained by LA-ICPMS analysis (in ppm, right side). Numbers in brackets are the 1σ error on the average of multiple analyses. Oxygen content is calculated assuming major oxides are: SiO₂, Al₂O₃, FeO, CaO, MgO.

Sample	Element													Total
	Si	Al	Fe	Ca	Mg	O	V	Cr	Mn	Co	Ni	Nb	Ta	
VMA1	22.47 (0.15)	1.73 (0.03)	8.57 (0.07)	1.97 (0.05)	19.49 (0.29)	43.63 (0.32)	<i>1390</i> (16)	<i>1506</i> (37)	<i>3987</i> (43)	<i>675</i> (25)	<i>451</i> (56)	<i>2394</i> (10)	<i>3216</i> (28)	99.02
WMA1	22.27 (0.19)	2.15 (0.04)	8.90 (0.16)	1.90 (0.03)	18.27 (0.26)	43.04 (0.34)	<i>1312</i> (15)	<i>1432</i> (20)	<i>3660</i> (43)	<i>659</i> (42)	<i>416</i> (33)	<i>2194</i> (31)	<i>2904</i> (33)	97.78
WMA4	20.24 (0.41)	4.18 (0.23)	10.31 (0.45)	1.80 (0.17)	17.25 (0.55)	42.28 (0.47)	0.202 (0.008)	0.24 (0.03)	0.38 (0.014)	0.037 (0.002)	0.017 (0.003)	0.26 (0.03)	0.08 (0.03)	97.25
WMA7	21.69 (0.11)	2.36 (0.03)	9.57 (0.16)	1.93 (0.05)	18.24 (0.18)	42.77 (0.24)	<i>1487</i> (15)	<i>1503</i> (32)	<i>3773</i> (92)	<i>652</i> (57)	<i>147</i> (46)	<i>2398</i> (22)	<i>2986</i> (33)	97.63
WMA8	21.38 (1.06)	6.31 (0.39)	12.28 (1.34)	1.16 (0.34)	13.14 (1.77)	42.60 (1.81)	<i>1299</i> (88)	<i>1668</i> (151)	<i>2273</i> (43)	<i>430</i> (62)	<i>183</i> (35)	<i>1400</i> (12)	<i>1499</i> (22)	97.75
WMA11	16.43 (1.41)	13.32 (1.82)	17.67 (1.36)	1.43 (0.41)	8.46 (0.27)	41.76 (0.76)	0.08 (0.01)	n.d.	<i>1700</i> (200)	<i>1400</i> (600)	<i>1429</i> (306)	<i>259</i> (36)	<i>0.057</i> (0.036)	99.24
WMA12	18.80 (1.54)	4.59 (0.60)	13.51 (1.42)	1.74 (0.14)	16.22 (1.41)	40.75 (2.86)	<i>1914</i> (589)	<i>2456</i> (915)	<i>3488</i> (922)	<i>679</i> (159)	<i>436</i> (88)	<i>2068</i> (242)	<i>2104</i> (220)	96.93
WMA13	22.38 (0.18)	2.32 (0.07)	8.97 (0.28)	1.98 (0.12)	18.83 (0.23)	43.32 (0.14)	<i>1753</i> (41)	<i>1840</i> (58)	<i>3978</i> (108)	<i>656</i> (29)	<i>353</i> (19)	<i>2607</i> (130)	<i>3074</i> (128)	99.23
WMA14	16.44 (0.75)	10.79 (1.45)	17.49 (0.96)	1.14 (0.17)	7.75 (.49)	38.89 (1.34)	<i>936</i> (91)	<i>2418</i> (238)	<i>1679</i> (49)	<i>870</i> (91)	<i>877</i> (21)	<i>911</i> (50)	<i>953</i> (52)	93.36
WMA15	24.56 (1.94)	1.35 (0.84)	5.47 (0.98)	0.66 (0.38)	21.65 (2.33)	45.27 (1.31)	1129 (107)	1942 (285)	1315 (214)	221 (64)	164 (65)	259 (87)	275 (94)	99.49
WMA16	23.35 (0.26)	2.14 (0.12)	7.88 (0.31)	1.92 (0.07)	18.84 (0.15)	43.81 (0.43)	<i>1561</i> (22)	<i>1841</i> (47)	<i>4083</i> (111)	<i>409</i> (20)	<i>198</i> (69)	<i>2439</i> (232)	<i>2652</i> (89)	99.26
WMA17	14.77 (1.49)	14.68 (0.64)	19.08 (0.67)	0.69 (0.25)	8.52 (0.34)	39.94 (0.7)	<i>1165</i> (98)	<i>3475</i> (98)	<i>1263</i> (36)	<i>1164</i> (43)	<i>512</i> (23)	<i>547</i> (102)	<i>421</i> (37)	98.53
WMA18	23.54 (0.69)	1.97 (0.14)	8.27 (0.24)	1.87 (0.1)	19.34 (0.60)	44.1 (0.7)	<i>1637</i> (61)	<i>1798</i> (257)	<i>3911</i> (138)	<i>693</i> (38)	<i>395</i> (23)	<i>2606</i> (401)	<i>2220</i> (201)	100.47
WMA19	16.61 (1.22)	7.69 (0.52)	17.01 (1.77)	1.49 (0.89)	14.49 (1.40)	40.89 (0.81)	<i>1689</i> (73)	<i>2711</i> (778)	<i>3504</i> (159)	<i>881</i> (89)	<i>630</i> (27)	<i>2053</i> (221)	<i>1849</i> (191)	99.51
WMA24	16.77 (0.45)	13.2 (0.43)	10.88 (0.49)	0.36 (0.07)	14.00 (0.22)	42.98 (0.43)	1640 (185)	n.d.	2756 (151)	1186 (43)	221 (26)	n.d.	1690 (313)	98.94
WMA31	15.12 (1.21)	3.69 (0.74)	13.81 (2.71)	1.20 (0.49)	20.95 (2.55)	38.05 (2.03)	1518 (167)	n.d.	2112 (125)	1174 (231)	2048 (404)	n.d.	1646 (220)	93.66
WMA34	19.66 (0.67)	4.88 (0.32)	10.46 (0.36)	1.52 (0.20)	17.10 (0.56)	41.36 (0.56)	<i>1282</i> (64)	<i>5199</i> (405)	<i>3178</i> (81)	<i>1316</i> (70)	<i>1551</i> (128)	<i>1401</i> (120)	<i>1298</i> (106)	96.50
WMA37	21.95 (0.28)	2.72 (0.04)	8.73 (0.14)	1.75 (0.08)	18.16 (0.16)	42.46 (0.31)	<i>1756</i> (78)	<i>1892</i> (101)	<i>3464</i> (51)	<i>1101</i> (49)	<i>1275</i> (25)	<i>2048</i> (180)	<i>2024</i> (182)	97.12
WMA38	16.03 (1.65)	4.73 (1.44)	7.45 (0.48)	0.41 (0.16)	26.35 (1.29)	42.72 (0.81)	<i>1364</i> (69)	<i>1229</i> (305)	<i>1008</i> (23)	<i>635</i> (97)	<i>517</i> (21)	<i>656</i> (104)	<i>1432</i> (169)	98.38
SiWMA1	29.71 (0.14)	2.25 (0.04)	0.63 (0.08)	1.89 (0.03)	17.59 (0.16)	48.37 (0.71)	<i>71.55</i> (2.23)	<i>162</i> (32)	<i>1720</i> (12)	<i>19.41</i> (3.56)	<i>10.44</i> (2.94)	<i>9.50</i> (1.25)	<i>168</i> (1.59)	100.66
SiWMA2	29.17 (0.44)	2.58 (0.06)	0.57 (0.23)	2.02 (0.06)	17.97 (0.60)	48.37 (0.71)	54.65 (3.09)	135 (5)	1709 (56)	12.49 (3.42)	8.49 (4.69)	7.82 (0.97)	145 (5.53)	100.89
SiWMA3	31.09 (0.19)	3.91 (0.05)	0.25 (0.07)	1.57 (0.03)	15.07 (0.13)	49.52 (0.23)	<i>28.57</i> (3.35)	<i>66.38</i> (7.49)	<i>912</i> (29)	<i>2.91</i> (0.96)	<i>1.90</i> (0.97)	<i>3.68</i> (1.09)	<i>37.71</i> (4.96)	101.52
SiWMA4	26.01 (0.14)	8.62 (0.09)	4.77 (0.32)	1.08 (0.03)	10.57 (0.14)	46.06 (0.23)	<i>470</i> (20)	<i>692</i> (30)	<i>1849</i> (75)	<i>157</i> (3)	<i>92 (9)</i>	<i>468</i> (24)	<i>1141</i> (30)	97.61
SiWMA6	33.54 (0.31)	3.74 (0.21)	0.17 (0.05)	1.41 (0.11)	13.33 (0.58)	49.64 (0.92)	n.d.	n.d.	878 (40)	55 (18)	152 (29)	n.d.	152 (35)	101.9
SiWMA7	26.14 (0.12)	4.14 (0.11)	2.19 (0.42)	3.33 (0.06)	15.37 (0.41)	45.47 (0.3)	532 (81)	n.d.	1031 (16)	476 (113)	1594 (162)	n.d.	1066 (23)	97.10
SiWMA8	23.87 (1.20)	2.43 (0.16)	0.69 (0.06)	0.86 (0.07)	22.62 (1.22)	44.83 (19.7)	<i>232</i> (126)	<i>356</i> (142)	<i>1977</i> (920)	<i>116</i> (42)	<i>369</i> (81)	<i>50</i> (25)	<i>438</i> (195)	95.65
SWMA1	15.25 (0.11)	4.41 (0.25)	22.7 (0.5)	0.129 (0.005)	18.59 (0.37)	39.42 (0.51)	2045 (155)	n.d.	2646 (93)	1073 (68)	247 (16)	n.d.	1942 (107)	101.31
SWMA2	17.35 (0.26)	0.55 (0.12)	23.64 (0.78)	0.27 (0.02)	16.59 (0.4)	37.88 (0.77)	1592 (83)	n.d.	3190 (83)	1313 (208)	425 (95)	n.d.	1664 (51)	97.09
SWMA3	13.38 (1.20)	6.11 (1.59)	26.33 (1.68)	0.22 (0.19)	15.75 (1.48)	38.69 (1.59)	2125 (14)	n.d.	1802 (48)	1410 (67)	353 (48)	n.d.	516 (100)	101.12

Table 4

Metal composition in weight percent, obtained by microprobe analysis. Numbers in italics are the values obtained by LA-ICPMS analysis (in ppm). Numbers in brackets are the 1σ error on the average of multiple analyses.

Sample	Element										
	Fe	Ni	Co	Si	S	V	Cr	Mn	Nb	Ta	C ^a
VMA1	81.77 (0.26)	8.70 (0.32)	4.43 (0.10)	0.07 (0.12)	–	683 (22)	1627 (54)	102 (4)	154 (5)	12 (0.42)	4.21
WMA1	80.77 (1.08)	8.37 (0.23)	4.15 (0.09)	0.03 (0.03)	–	728 (190)	1629 (233)	58 (17)	121 (48)	2.26 (0.45)	4.76
WMA4	80.09 (0.26)	8.91 (0.83)	4.15 (0.15)	0.05 (0.08)	–	120 (18)	110 (13)	51 (32)	100 (100)	100 (100)	4.87
WMA7	83.32 (0.89)	7.36 (0.49)	4.06 (0.08)	0.01 (0.01)	–	475 (41)	1381 (165)	80 (7)	61 (6)	0.37 (0.12)	4.60
WMA8	80.75 (1.63)	9.59 (1.67)	4.17 (0.18)	0.01 (0.01)	–	194 (63)	418 (49)	208 (75)	142 (54)	135 (50)	5.48
WMA11	73.67 (2.79)	16.02 (3.53)	4.63 (0.53)	0.024 (0.09)	–	n.d.	n.d.	110 (10)	567 (130)	n.d.	5.67
WMA12	80.58 (0.64)	9.37 (0.75)	4.35 (0.16)	0.018 (0.004)	–	80 (10)	444 (47)	34 (2)	7.9 (0.2)	0.44 (0.03)	5.69
WMA13	81.54 (1.64)	8.26 (0.18)	4.27 (0.14)	0.069 (0.056)	–	329 (24)	1021 (6)	74 (18)	56 (0.5)	0.26 (0.02)	5.93
WMA14	74.13 (1.27)	16.03 (1.12)	4.67 (0.55)	0.08 (0.098)	–	n.d.	32 (9)	127 (90)	n.d.	n.d.	5.17
WMA15	81.63 (0.83)	8.84 (0.67)	4.23 (0.12)	0.022 (0.006)	–	203 (46)	558 (53)	215 (49)	62 (2)	59 (2)	5.31
WMA16	83.01 (0.21)	8.37 (0.24)	4.21 (0.06)	0.014 (0.0007)	–	169 (14)	530 (200)	21 (0.43)	24 (21)	2 (1)	4.86
WMA17	73.46 (0.22)	15.74 (0.19)	5.26 (0.06)	0.027 (0.005)	–	6.48 (0.07)	24 (0.6)	118 (19)	70 (0.03)	62 (0.03)	5.62
WMA18	81.06 (0.16)	8.81 (0.11)	4.31 (0.03)	0.043 (0.004)	–	159 (7)	745 (185)	250 (25)	n.d.	n.d.	5.86
WMA19	80.34 (0.23)	10.2 (0.24)	4.13 (0.06)	0.012 (0.0007)	–	648 (40)	2832 (153)	230 (28)	45.9 (6.3)	2.8 (0.2)	5.74
WMA24	75.97 (1.04)	10.54 (0.38)	2.45 (0.27)	0.019 (0.03)	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9.30
WMA31	77.82 (0.66)	8.84 (0.76)	3.33 (0.09)	0.12 (0.04)	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10.02
WMA34	81.06 (0.46)	7.90 (0.40)	3.93 (0.07)	0.03 (0.03)	–	150 (27)	2390 (0.01)	155 (19)	11.69 (0.003)	242 (25)	7.50
WMA37	80.58 (0.76)	8.61 (0.06)	4.09 (0.05)	0.03 (0.03)	–	156 (25)	637 (0.04)	147 (20)	7.79 (0.005)	474 (48)	6.48
WMA38	75.92 (0.49)	13.83 (0.71)	4.58 (0.07)	0.02 (0.01)	–	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.79
SiWMA1	76.72 (0.33)	8.06 (0.24)	3.56 (0.11)	8.68 (0.29)	–	1492 (7)	2018 (77)	1236 (59)	1634 (35)	1565 (28)	2.99
SiWMA2	77.23 (1.24)	8.38 (0.87)	3.34 (0.16)	7.80 (0.57)	–	1226 (17)	1838 (42)	1170 (15)	1177 (5)	1295 (17.4)	3.24
SiWMA3	69.51 (0.36)	8.40 (0.82)	3.05 (0.18)	18.53 (0.77)	–	993 (15)	1889 (87)	1491 (57)	707 (29)	894 (29)	0.57
SiWMA4	81.42 (0.23)	10.25 (0.54)	3.28 (0.08)	0.02 (0.01)	–	650 (33)	884 (45)	33 (0.4)	417 (24)	18 (2.3)	5.03
SiWMA6	69.88 (0.56)	9.50 (0.31)	n.d.	18.68 (0.63)	–	1328 (104)	n.d.	1574 (99)	n.d.	n.d.	9.30
SiWMA7	81.80 (0.41)	8.73 (0.12)	3.22 (0.08)	0.03 (0.01)	–	1492 (208)	n.d.	121 (72)	n.d.	n.d.	6.44
SiWMA8	77.62 (0.25)	8.70 (0.05)	3.26 (0.07)	5.10 (0.06)	–	3970 (85)	7217 (2920)	5051 (28)	n.d.	n.d.	5.43
SWMA1	71.24 (8.75)	5.91 (1.51)	n.d.	0.01 (0.01)	14.83 (3.449)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5.01
SWMA2	64.11 (6.64)	6.79 (0.97)	n.d.	0.01 (0.005)	26.00 (3.56)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	3.51
SWMA3	65.21 (1.25)	3.71 (0.28)	n.d.	0.01 (0.00)	27.22 (0.77)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.12

^a Obtained by difference with 100%.

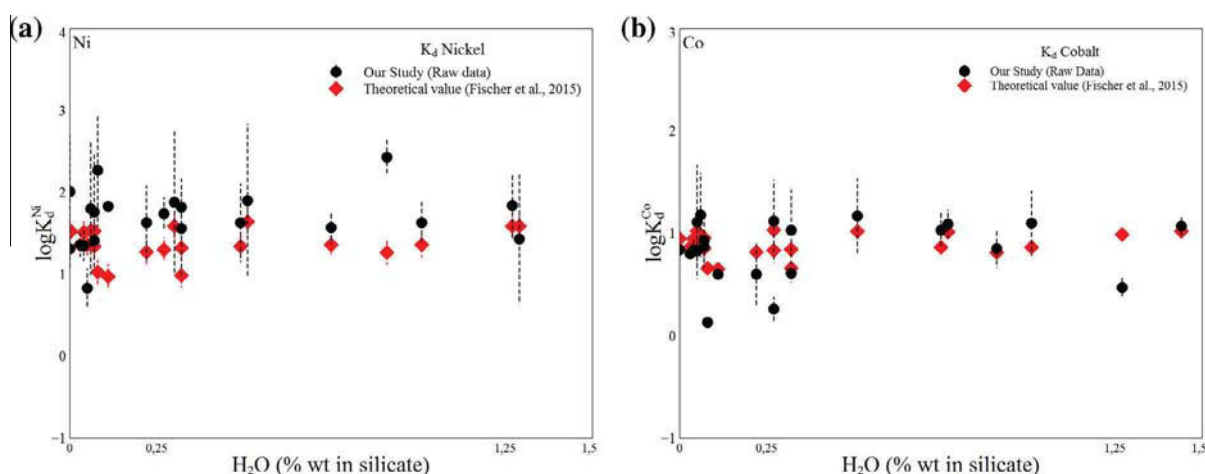


Fig. 4. $\log K_d^{\text{Ni}}$ (left) and $\log K_d^{\text{Co}}$ (right) vs. water content of silicate. Black circles are the raw data from this study, and red diamonds are the theoretical values, at the same conditions, given by parameterization of Fischer et al. (2015) (see Table 5). Comparison of raw and theoretical values shows no significant effect of water on Ni and Co partitioning. Details of water concentration determination and calculation of K_d s are described in Sections 2.3.3 and 3.2, respectively. Data corrected for temperature, pressure, and other parameters are plotted in Appendix A, and results of our parameterization are presented in Table 5. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The activity coefficients γ are defined based on the formula of Ma (2001), using the interaction parameters ϵ defined in the Steelmaking Data Sourcebook, and taken in this study from appendix D of Siebert et al. (2011). We use the following formula (Eq. (5)) for activity coefficients in metallic solutions containing N components.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_{\text{Fe}} = & \sum_{i=1}^{N-1} \epsilon_i^i (\chi_i + \ln(1 - \chi_i)) \\ & - \sum_{j=1}^{N-2} \sum_{k=j+1}^{N-1} \epsilon_j^k \chi_j \chi_k \left(1 + \frac{\ln(1 - \chi_j)}{\chi_j} + \frac{\ln(1 - \chi_k)}{\chi_k} \right) \\ & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1(k \neq i)}^{N-1} \epsilon_i^k \chi_i \chi_k \left(1 + \frac{\ln(1 - \chi_k)}{\chi_k} - \frac{1}{1 - \chi_i} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-2} \sum_{k=j+1}^{N-1} \epsilon_j^k \chi_j^2 \chi_k^2 \left(\frac{1}{1 - \chi_j} + \frac{1}{1 - \chi_k} - 1 \right) \\ & - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1(k \neq i)}^{N-1} \epsilon_i^k \chi_i^2 \chi_k^2 \left(\frac{1}{1 - \chi_i} + \frac{1}{1 - \chi_k} + \frac{\chi_i}{2(1 - \chi_i)^2} \right) \end{aligned} \quad (5)$$

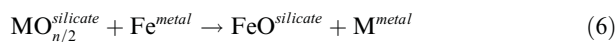
To determine $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$ for each silicate melt composition, we used the average value ($\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}} = 1.5 \pm 0.5$) derived from studies at 1 bar by O'Neill and Eggins (2002) for several melt compositions in the CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ system, and by Holzheid et al. (1997) for melts in the anorthite–diopside system and for komatiitic basalt, assuming no significant pressure effect on the activity coefficients in silicate melts (Toplis, 2004). Finally, the effect of NiO and CoO on the activity of Fe in the silicate and on the global oxygen fugacity is considered to be negligible, given that the concentration of both elements never exceeds a few hundred ppm.

3. RESULTS

3.1. Experimental metal–silicate partition coefficients of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe

The experimental conditions and the chemical compositions of the run products are presented in Tables 2–4. From the compositions of the coexisting metal–silicate phases in our samples we calculated the partition coefficients using the formula $D_{\text{M}}^{\text{met/sil}} = \frac{\chi_{\text{M}}^{\text{metal}}}{\chi_{\text{M}}^{\text{silicate}}}$. One can also use an alternative approach by considering the metal–silicate partitioning as an exchange reaction involving Fe, FeO, M and MO_{*n*/2} (where M and MO_{*n*/2} are the reduced and oxidized components of element M) in Eq. (6). This approach allows us to normalize the data to oxygen fugacity buffered by iron–wüstite equilibrium, and therefore makes it easier to compare our data with other studies.

To obtain an f_{O_2} -independent model of elemental exchange between both phases (except for iron), it is better to consider the following reaction (6) that models the oxidation of an n -charged element by oxygen exchange between Fe and MO_{*n*/2} where M and MO_{*n*/2} are the reduced and oxidized components of element M, respectively, and n is the valence of the element of interest M.



This reaction's equilibrium is described by the constant K_d , which is known as the exchange partition coefficient (Eq. (7)). Eq. (7) normalizes metal–silicate partitioning of the element to iron, therefore making the data independent of f_{O_2} changes.

$$K_d = \frac{(\chi_{\text{FeO}}^{\text{silicate}})^{n/2} \cdot \chi_{\text{M}}^{\text{metal}}}{(\chi_{\text{Fe}}^{\text{metalsilicate}})^{n/2} \cdot \chi_{\text{MO}_{n/2}}^{\text{metal}}} \quad (7)$$

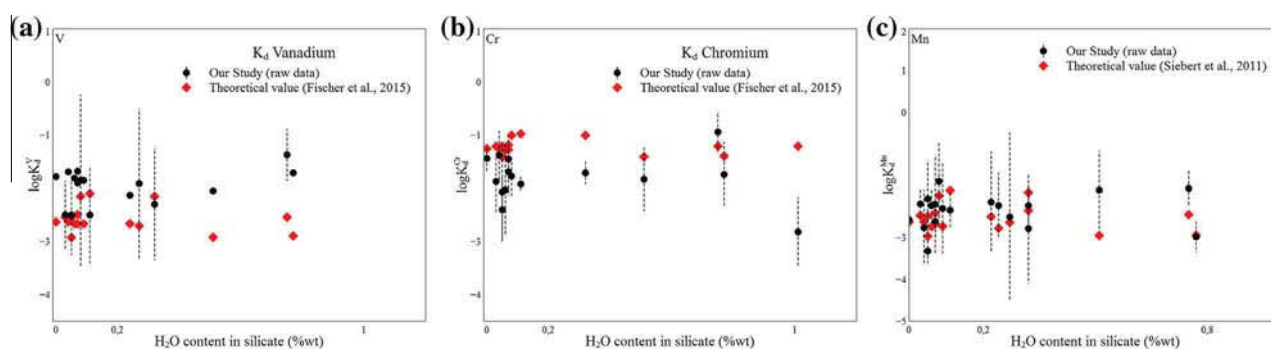


Fig. 5. $\log K_d^V$ (left), $\log K_d^{Cr}$ (center) and $\log K_d^{Mn}$ (right) vs. water concentration in silicate in wt%. Black circles are the raw data, and red diamonds are the theoretical values, at the same conditions, given by parameterization of Fischer et al. (2015) for V and Cr, and Siebert et al. (2011) for Mn (see Table 5). Comparison of raw and theoretical values shows no significant effect of water on V, Cr and Mn partitioning. Details of water concentration determination and calculation of K_d are described in Sections 2.3.3 and 3.2, respectively. Data corrected for temperature, pressure, and other parameters are plotted in Appendix A, and results of our parameterization are presented in Table 5. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

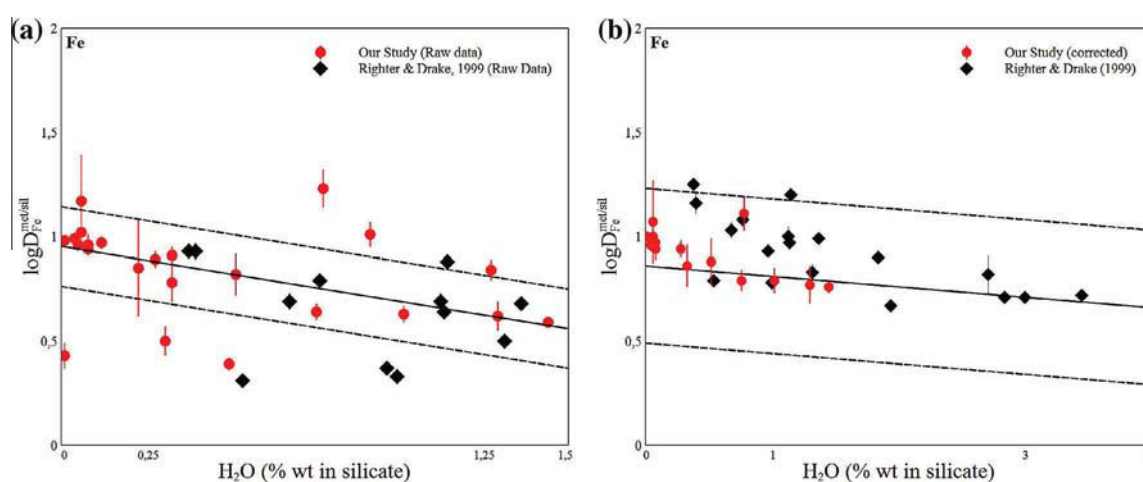


Fig. 6. $\log D_{Fe}^{Met/Sil}$ vs. water concentration in silicate for our study (red circles) and for data from Righter and Drake (1999) (black diamonds). The raw data for both datasets are plotted on the left, and on the right the data are normalized to the same conditions of pressure, temperature oxygen fugacity and light element concentration in the metallic phase. Standard values for correction are: $P = 5$ GPa, $T = 2100$ K, $\log f_{O_2} = -2 \Delta IW$, 0 wt% of Si, C and S in the metallic phase (see Appendix A). The apparent decrease of $D_{Fe}^{Met/Sil}$ is in fact due to a change in oxygen fugacity due to addition of water: corrected slope is -0.02 ± 0.30 , which shows no intrinsic effect of water on iron partitioning. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

where χ_M is the mole fraction of element M in the phase of interest. In this formula, cancelling the molecular weight provides an approximation of Eq. (7) by

$$K_d \approx \frac{D_X^{met/sil}}{(D_{Fe}^{met/sil})^{n/2}} \times K_\gamma$$

Where K_γ is the activity coefficient correcting the approximation. For the purpose of our study we assume that the activity coefficients are unity. Such an assumption introduces only small differences into the calculated oxygen fugacities and K_d s (Table 2 and Wood et al., 2008). Therefore we use mass fractions instead of molar ratios in all the following equations.

3.1.1. Ni and Co partitioning between metal and hydrous silicate melts

Fig. 4 summarizes all the new liquid metal/molten hydrous silicate partition data. As observed at 1 GPa in a previous study (Righter and Drake, 1999), water has only

a negligible effect on the metal–silicate partition coefficients of Ni and Co up to 1.5 wt% H_2O for all pressures studied here, ranging from 5 to 20 GPa.

3.1.2. V, Cr and Mn partitioning between metal and hydrous silicate melts

Fig. 5 shows our metal–silicate partition results for V, Cr and Mn with up to 1 wt% of H_2O . The most important feature of this figure is that the effect of water is negligible on the metal–silicate partitioning of V, Cr and Mn for oxygen fugacities of between -5.4 and $-0.5 \Delta IW$, temperatures of about 2200 K and pressures of between 5 and 20 GPa. At an oxygen fugacity of about $IW-5$, these elements become slightly siderophile (Table 4), with $D_M^{Met/Sil}$ values higher than 1, as observed in several previous studies (Corgne et al., 2008a; Wood et al., 2008; Siebert et al., 2011; Tuff et al., 2011; Fischer et al., 2015).

Table 5

Coefficients of Eq. (8) (for iron) and (9) (for other elements) using least square methods for multiple parameters. The following formula is used for fitting: $\Theta = (J^T \sigma J)^{-1} J^T \sigma y$; where the matrix of coefficients Θ is given from the parameters (P, T, f_{O_2} , etc.) matrix J , the matrix of errors (σ) and y the values (D or K_d) to fit. Last column (1σ) error is the standard deviation between $\log K_d$ (calculated) and $\log K_d$ (measured). Numbers in brackets are the uncertainties on the parameters from the multiple linear fitting. For comparison, parameters from other studies (Gessmann and Rubie, 2000; Richter, 2011; Siebert et al., 2011; Siebert et al., 2012; Tuff et al., 2011; Fischer et al., 2015). Each study uses a different formalism than ours, therefore not all the parameters fitted in this study can be compared with others.

Study	Coefficient								
	a	b	c	d	e	f	g	h	1σ
<i>Fe</i>									
This study	-0.25 (0.13)	-41.39 (122.82)	-3.61 (12.82)	-0.02 (0.30)	-13.12 (6.69)	-7.08 (4.02)	-0.51 (0.25)	0.39 (0.39)	0.37
<i>Ni</i>									
This study	-	2077.79 (701.1)	-45.76 (26.36)	0.15 (0.62)	-2.12 (0.73)	-9.1 (3.34)	-2.71 (0.9)	0.32 (0.11)	0.30
Richter et al. (2011)	-0.19 (0.004)	-8252 (352)	132 (12)	-	-	-0.21 (0.26)	-0.86 (0.10)	3.73 (0.18)	0.58
Gessmann and Rubie (2000)	-0.178 (0.007)	1658 (543)	-66.3 (5.5)	-	-	-	-	0.79 (0.23)	-
Siebert et al. (2011)	0.35 (0.07)	2934 (279)	-83 (17)	-	-	-	-	-	-
Siebert et al. (2012)	-	3605 (342)	-57 (5)	-	-	-	-	0.098 (0.161)	-
Tuff et al. (2011)	-	3097	-114	-	-	-	-	0.67	-
Fischer et al. (2015)	-	2700 (300)	-61 (6)	-	-	-	-	0.46 (0.16)	0.15
<i>Co</i>									
This study	-	1657.35 (463.65)	-27.47 (20.51)	0.41 (0.46)	-1.52 (0.54)	-2.09 (0.58)	0.01 (0.01)	0.13 (0.05)	0.22
Richter et al. (2011)	-0.20 (0.004)	-10,944 (369)	191 (13)	-	-	-0.02 (0.23)	-0.57 (0.16)	3.85 (0.17)	0.48
Gessmann and Rubie (2000)	-0.221 (0.009)	1169 (601)	-33.5 (8.4)	-	-	-	-	0.18 (0.26)	-
Siebert et al. (2011)	0.20 (0.03)	1892 (238)	-66 (8)	-	-	-	-	-	-
Siebert et al. (2012)	-	1744 (293)	-37 (5)	-	-	-	-	0.267 (0.115)	-
Tuff et al. (2011)	-	2511	56	-	-	-	-	-0.05	-
Fischer et al. (2015)	-	1500 (300)	-33 (5)	-	-	-	-	0.36 (0.15)	0.18
<i>V</i>									
This study	-	-2254.81 (1524.57)	-57.83 (137.82)	0.21 (0.49)	-9.86 (4.75)	0.7 (0.51)	-0.54 (0.48)	-0.83 (0.60)	0.39
Richter et al. (2011)	-0.20 (0.013)	-15,548 (990)	250 (24)	-	-	-1.68 (0.36)	-2.45 (0.21)	3.51 (0.36)	0.71
Gessmann and Rubie (2000)	-0.243 (0.026)	-5174 (2011)	23.9 (14.8)	-	-	-	-	-0.14 (0.91)	-
Siebert et al. (2011)	-0.46 (0.06)	-5964 (513)	-19 (14)	-	-	-	-	-	-
Tuff et al. (2011)	-	-8548	-46	-	-	-	-	0.55	-
Fischer et al. (2015)	-	-5400 (1200)	19 (19)	-	-	-	-	-0.3 (0.6)	-
<i>Cr</i>									
This study	-	-2396 (1679)	-6.46 (50.62)	-0.41 (0.47)	8.96 (4.15)	0.43 (0.47)	-5.05 (2.70)	-0.63 (0.52)	0.36
Richter et al. (2011)	-0.22 (0.013)	-14,545 (10,132)	283 (24)	-	-	-1.28 (0.26)	-2.82 (0.25)	2.89 (0.33)	0.69
Gessmann and Rubie (2000)	-0.282 (0.013)	-4370 (986)	34.3 (12.6)	-	-	-	-	-0.15 (0.43)	-
Siebert et al. (2011)	0.26 (0.06)	-3318 (495)	13 (14)	-	-	-	-	-	-
Tuff et al. (2011)	-	-4522	-23	-	-	-	-	0.78	-
Fischer et al. (2015)	-	-2900 (700)	9 (11)	-	-	-	-	0.0 (0.3)	-
<i>Mn</i>									
This study	-	-5970.85 (5724.67)	-36.62 (148.87)	0.27 (0.92)	10.15 (7.97)	30.72 (22.81)	-3.26 (3.29)	1.62 (1.67)	0.72
Richter et al. (2011)	-0.22 (0.017)	-13,880 (1086)	304 (28)	-	-	-0.68 (0.30)	-3.87 (0.30)	1.32 (0.38)	0.83
Gessmann and Rubie (2000)	-0.232 (0.017)	-6624 (1259)	26.4 (17.4)	-	-	-	-	0.79 (0.60)	-
Siebert et al. (2011)	0.53 (0.04)	-6356 (418)	46 (10)	-	-	-	-	-	-

3.1.3. Fe partitioning between metal and hydrous silicate melts

Fig. 6a shows the new data for Fe partitioning between molten Fe-rich alloys and silicate melt, along with previous data from [Richter and Drake \(1999\)](#). The $D_{\text{Fe}}^{\text{Met/Sil}}$ appears to decrease slightly with increasing water content for all conditions of the present study (Table 2). This is linked to a change in the FeO content in the silicate, which suggests that water oxidizes metallic iron into FeO , thus lowering $D_{\text{Fe}}^{\text{Met/Sil}}$ and increasing f_{O_2} . Since the reaction between iron and water affects the oxygen fugacity, we need to take this effect into account in order to compare the data at the same oxygen fugacity, temperature and pressure (our method of parameterization is detailed in Section 3.2 and in Appendix A). When data are corrected to the same pressure (5 GPa), temperature (2100 K), oxygen fugacity ($-2 \Delta\text{IW}$) and metal composition (C, S and Si content set to zero), the slope of the trend becomes almost negligible: the slope in Fig. 6b is -0.02 with an uncertainty of 0.30. Therefore, water has only an indirect effect on the metal–silicate partitioning of Fe, by changing the oxygen fugacity of the system. This effect is discussed in Section 4.1.

3.2. Parameterization of the results

As already reported in [Richter et al. \(2010\)](#) and [Bouhifd et al. \(2013\)](#) the metal–silicate partition coefficient ($D_{\text{M}}^{\text{Met/Sil}}$) can be related to the free energy of the reaction and can be related to T, P and f_{O_2} by the following equation where we have added 5 terms to account for silicate and metal silicate compositions:

$$\log D_{\text{X}}^{\text{met/sil}} = a\Delta\text{IW} \log f_{\text{O}_2} + \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} + d\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{sil}} + e \log(1 - \chi_{\text{Si}}^{\text{metal}}) + f \log(1 - \chi_{\text{C}}^{\text{metal}}) + g \log(1 - \chi_{\text{S}}^{\text{metal}}) + h \quad (8)$$

where M is the element of interest, a is related to the valence of M in the silicate liquid and b, c, and h are related to enthalpy ($\frac{\Delta H^0}{RT}$), volume ($\frac{P\Delta V^0}{RT}$), and entropy ($\frac{\Delta S^0}{R}$), respectively. Parameter d is related to the concentration of water in the silicate phase and parameters e, f and g are constants related to the chemical composition of the metallic phase (χ_y is the weight fraction of element y into the metallic phase). No NBO/T correction term is added to Eq. (8), since our data did not reveal any statistical dependence.

Combining the K_d formalism of Eq. (7) with the thermodynamic formalism of Eq. (8) leads to the following parameterization of the exchange partition coefficient:

$$\log K_d = \frac{b}{T} + \frac{cP}{T} + d\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{silicate}} + e \log(1 - \chi_{\text{Si}}^{\text{metal}}) + f \log(1 - \chi_{\text{C}}^{\text{metal}}) + g \log(1 - \chi_{\text{S}}^{\text{metal}}) + h \quad (9)$$

Using a large number of data sets (see captions for Figs. A.1–A.3 for the references) for the partitioning behavior of Ni, Co, V, Cr and Fe (for which temperature, pressure, oxygen fugacity, and silicate and metal compositions are all well characterized), we refined values of a to h by multiple linear regression (asimilar approach was used

by [Richter \(2011\)](#)). The solutions for each element are summarized in Table 5. Datasets and results of parameterization for each parameter are provided in Appendix A.

The main results of this parameterization of a large dataset is to confirm the absence of effect by water on Ni, Co, V, Cr and Mn partitioning compared to other parameters (pressure, temperature and Si content of the metallic phase). Our parameterization is consistent with previous studies which investigated the same parameters. The only parameter we added (effect of water) is always lower than 1. Therefore, our parameterization taking into account water content of the silicate phase confirms the negligible effect of water on the metal/silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe. For Fe, parameterization shows that the apparent decrease of $D_{\text{Fe}}^{\text{met/sil}}$ with water content (Fig. 6b) is in fact due to the change in oxygen fugacity by water-induced oxidation.

3.3. Effect of carbon on metal–silicate partitioning experiments

One critical parameter during metal–silicate partitioning experiments using a multi-anvil technique is the nature of the capsule material in all the experiments, because no material can be completely inert to both silicate and Fe-rich alloy liquids. In the present study, we used graphite capsules. Presence of carbon in the metallic phase is therefore expected, given that the solubility of carbon in molten iron can be as high as 8 wt% under similar conditions ([Wood, 1993](#); [Nakajima et al., 2009](#); [Siebert et al., 2011](#); [Boujibar et al., 2014](#)). Our observations of immiscibility in the Fe–S–Ni–C system are consistent with the immiscibility gap reported previously in the Fe–C–S system for pressures below 5.5 GPa ([Chabot and Drake, 2000](#); [Corgne et al., 2008a](#); [Dasgupta et al., 2009](#)). Our semi-quantitative C-analyses (Table 4) are compatible with a decrease in the C-solubility with increasing Si-content in the metallic liquid. This observation is also consistent with previous experimental studies ([Corgne et al., 2008b](#); [Dasgupta and Walker, 2008](#); [Mann et al., 2009](#); [Bouhifd et al., 2013](#)) and thermodynamic models at 1 bar ([Bouchard and Bale, 1995](#)). Carbon saturation appears to have a negligible effect on the metal/silicate partitioning of Ni and Co, whereas it increases the partitioning of Cr, Mn, Mo, V and W ([Jana and Walker, 1997](#); [Chabot and Agee, 2003](#); [Mann et al., 2009](#); [Richter et al., 2010](#); [Siebert et al., 2011](#)). This effect of carbon saturation could be problematic when comparing our data with the different data sets performed with other types of capsule materials. However, it is possible to correct partitioning behavior in our study using parameterization (see Section 3.2) and interaction parameter calculations (see Section 2.5).

4. DISCUSSION

4.1. Plausible mechanisms of oxidation on the Earth and Mars

The most important result of the present work is that molten metal–silicate liquid partitioning of Ni, Co, V, Cr

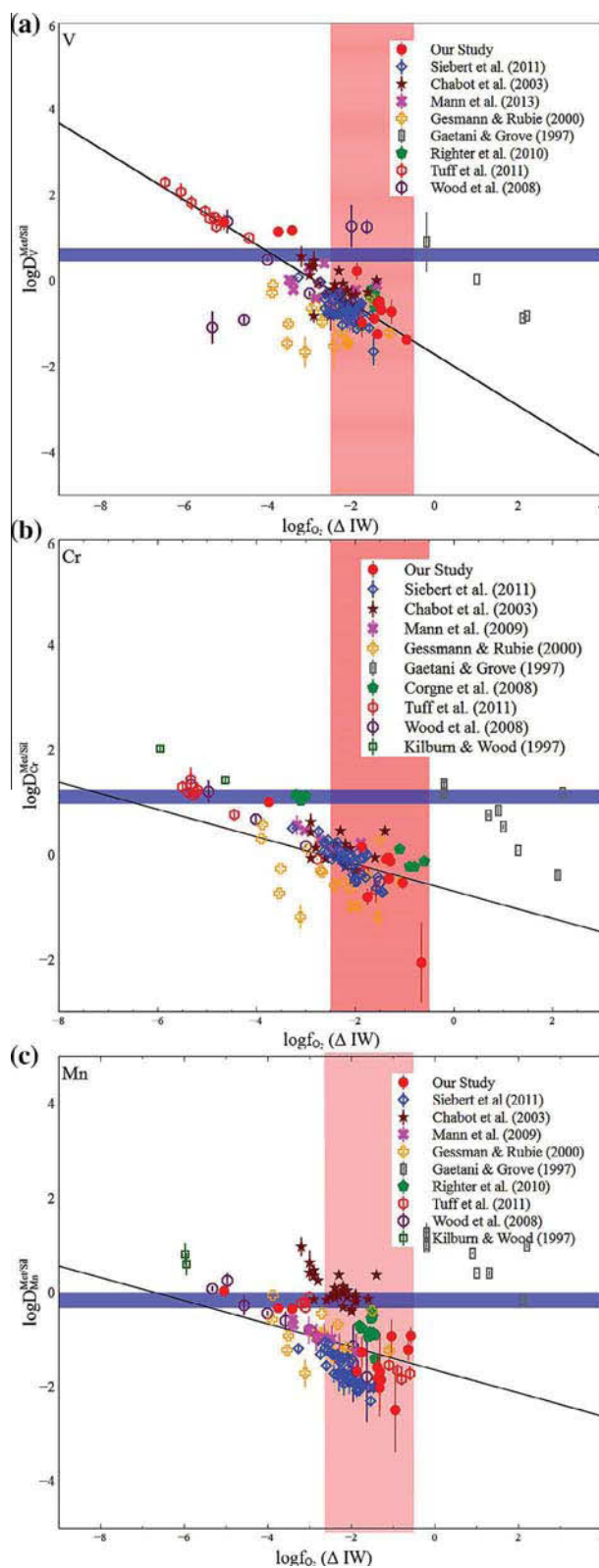


Fig. 7. (a) $\log D_{\text{V}}^{\text{Met/Sil}}$ vs. f_{O_2} . (b) $\log D_{\text{Cr}}^{\text{Met/Sil}}$ vs. f_{O_2} . (c) $\log D_{\text{Mn}}^{\text{Met/Sil}}$ vs. f_{O_2} . For comparison, all values are corrected using parameters from Table 5, to the same pressure ($P = 5$ GPa), temperature ($T = 2100$ K) and $\text{H}_2\text{O}_{\text{silicate}} = 0$ wt%. Solid line is the theoretical parameterization results, and dashed lines delimit the 1σ error associated with the parameterization. The red area is the likely range for oxygen fugacities on Mars and the Earth. References are the same as in Fig. A.3. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

and Mn is not affected by the presence of water (up to 1.5 wt%) over a range of P, T, f_{O_2} (5–20 GPa, 2073–2500 K, and from 1 to 5 log units below the iron–wüstite buffer, respectively) beyond the already known effect of water on oxygen fugacity (Righter and Drake, 1999). This result indicates that the presence of water during the mantle–core differentiation on the Earth and Mars will have had only a negligible effect on the partitioning of moderately siderophile elements.

On the other hand, these elements are important proxies for the oxidation state of planets. For example, in Fig. 7, we present a compilation of partition coefficients of V, Cr and Mn vs. f_{O_2} . The likely range of $D_M^{Met/Sil}$ values for the Earth is plotted in blue while the red vertical area corresponds to the range of the estimated oxygen fugacities for both planets (Wänke and Dreibus, 1988; McDonough and Sun, 1995; Taylor, 2013), around -2 (for the Earth) and -1.5 (for Mars) ΔIW . Values are corrected to standard pressure (5 GPa), temperature (2100 K) and H_2O concentration (0 wt%) as defined in Appendix A and Section 3.2. Fig. 7 shows that it is not possible to explain the depletion of V, Cr and Mn in planetary mantles by accretion at constant f_{O_2} in a single-stage core formation model (see also Wade and Wood (2005); Rubie et al. (2015)). Indeed, the comparatively high $D^{met/sil}$ observed in the planetary mantles suggests a relative depletion of V, Cr and Mn in planetary mantles. There is general agreement that this depletion can be explained by metal–silicate partitioning in the magma ocean, at each step of accretion, with conditions at the end of accretion of 30 to 70 GPa and about 3500 K for the Earth, and 14 ± 3 GPa and 2100 ± 200 K for Mars (e.g. Rai and van Westrenen, 2013; Righter, 2015; Yang et al., 2015). Most models favor an oxygen fugacity varying from reducing to more oxidizing conditions during accretion (e.g. Wade and Wood, 2005; Rubie et al., 2015). This reduced-to-oxidized scenario is supported by several numerical simulations (e.g. Chambers, 2004; Raymond et al., 2004). Furthermore, Cr, V and Mn Martian mantle concentrations are more consistent with combined metal–silicate and solid silicate–liquid silicate equilibrium at magma ocean conditions (Righter and Chabot, 2011).

4.1.1. Partial water-induced oxidation depending on initial concentrations of water

The combination of low pressure data (Righter and Drake, 1999) and the present data up to 20 GPa show that the metal–silicate partition coefficient for Fe decreases slightly with increasing water content, indicating that water can act as an oxidizing agent during core–mantle differentiation following reaction (10) and illustrated by Fig. 8:



Here it becomes useful to develop a method for estimating the water content that would be necessary to oxidize the mantle in a hydrous magma ocean scenario. The stoichiometry of reaction (10) leads to a mass balance calculation as follows:

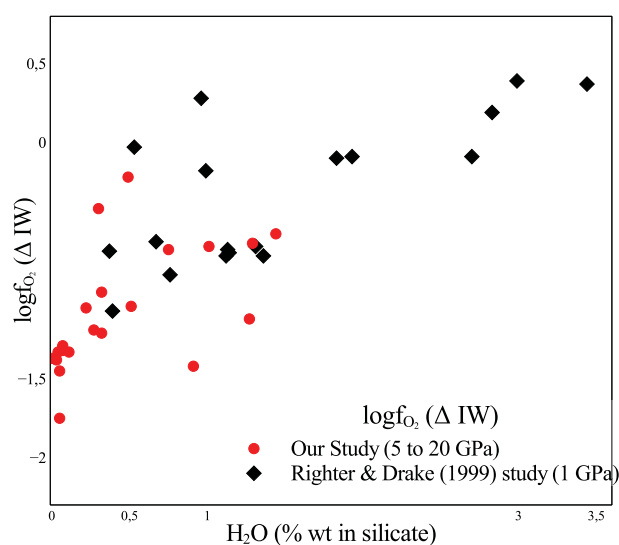


Fig. 8. Evolution of oxygen fugacity with increasing water content in our study and Righter and Drake's (1999) study. We observe an increase in $\log f_{O_2}$, from about -2 to 0.5 log units relative to the iron–wüstite buffer with increasing water content from 0 to 3.5 wt%.

$$\%wt(FeO) = 100 * \left(\frac{C_{FeO}^f - \frac{M_{FeO}}{M_{H_2O}} * (C_{H_2O}^i - C_{H_2O}^f)}{C_{FeO}^f} \right) \quad (11)$$

where C_{FeO}^f and $C_{H_2O}^f$ are present-day concentrations of FeO and H_2O (in wt%), respectively; $C_{H_2O}^i$ is the initial concentration of water (in wt%); and M_{FeO} and M_{H_2O} are molar masses ($g \text{ mol}^{-1}$) of FeO and H_2O . This equation yields the percentage of iron due to water oxidation alone, assuming that all the water initially present reacted with iron (and that there is no FeO in the starting material). It is independent of other oxidation mechanisms and of the initial concentration of FeO. This calculation allows the mass of iron produced by water-induced oxidation to be estimated if we know the initial and the final concentrations of water and the final FeO content in the mantle of a planet. For Mars, the current FeO content of its mantle is around 17.6 wt% (Wänke and Dreibus, 1988) and the most recent estimation for H_2O concentration is in the range of 50–200 ppm (Taylor, 2013). For the Earth, H_2O concentration is between 1000 and 3000 ppm (; Wänke and Dreibus, 1988; McDonough and Sun, 1995; Marty, 2012), and the FeO content of the mantle is around 8 wt% (Wänke and Dreibus, 1988; McDonough and Sun, 1995). The initial concentration of water depends on the nature and distribution of building blocks, the size of the planets and the distribution of elements in the primitive solar system (Chambers, 2004; Rubie et al., 2015).

4.2. Influence of building blocks composition on the oxidation state of the Earth and Mars

We developed arguments for constraining the initial H_2O and FeO concentrations of the Earth and Mars by

considering the composition and evolution of the oxidation state of various potential accretory building blocks. Our objective is to reproduce the FeO contents of both planets taking into account the building block compositions and the core–mantle segregation processes of both planets.

4.2.1. Models of accretion and initial water concentrations

We have developed models of planetary accretion focusing on the evolution of the FeO content of the mantle. Three very important phenomena have been taken into consideration: reduction of silicon (Reaction (1)), water-induced oxidation (Reaction (10)) and composition of building blocks (Table B.1). This model focuses on a reduced to oxidized path. For both proto-cores the mass fractions were fixed at their present values (0.32 for the Earth and 0.27 for Mars). The initial Fe:Si contents were fixed at 80:0% wt and 75:0% wt for the Earth and Mars, respectively. The silicon content in the 0 wt% of Si (see Table B.1 and B for details on composition). The evolution

of Si in the metallic phase for both planets was described by the most recent parameterization of Fischer et al. (2015). By doing so, we end up with about 9 ± 2 wt% of Si in the Earth's core and less than 1 wt% for Mars. The value found for the Earth's core is consistent with geochemical and geophysical observations (e.g. Allègre et al., 1995; McDonough and Sun, 1995; Badro et al., 2014). Equilibration pressure in the magma ocean is set to a pressure of 50% of the core–mantle boundary at each step. This depth is derived from previous studies on partitioning of siderophile elements sensitive to pressure (Siebert et al., 2012; Boujibar et al., 2014). Temperature is fixed at the liquidus of chondritic melt given in Andraut et al. (2011). Details on P–T and f_{O_2} paths for each planet are available in Appendix B and Fig. B.1.

Figs. 9 and 10 show the results of four calculations for Mars and the Earth respectively, for EH:CI ratios of 60:40, 70:30, 80:20 and 90:10 for each planet, and a supplementary calculation with a 75:25 ratio for Mars and 85:15

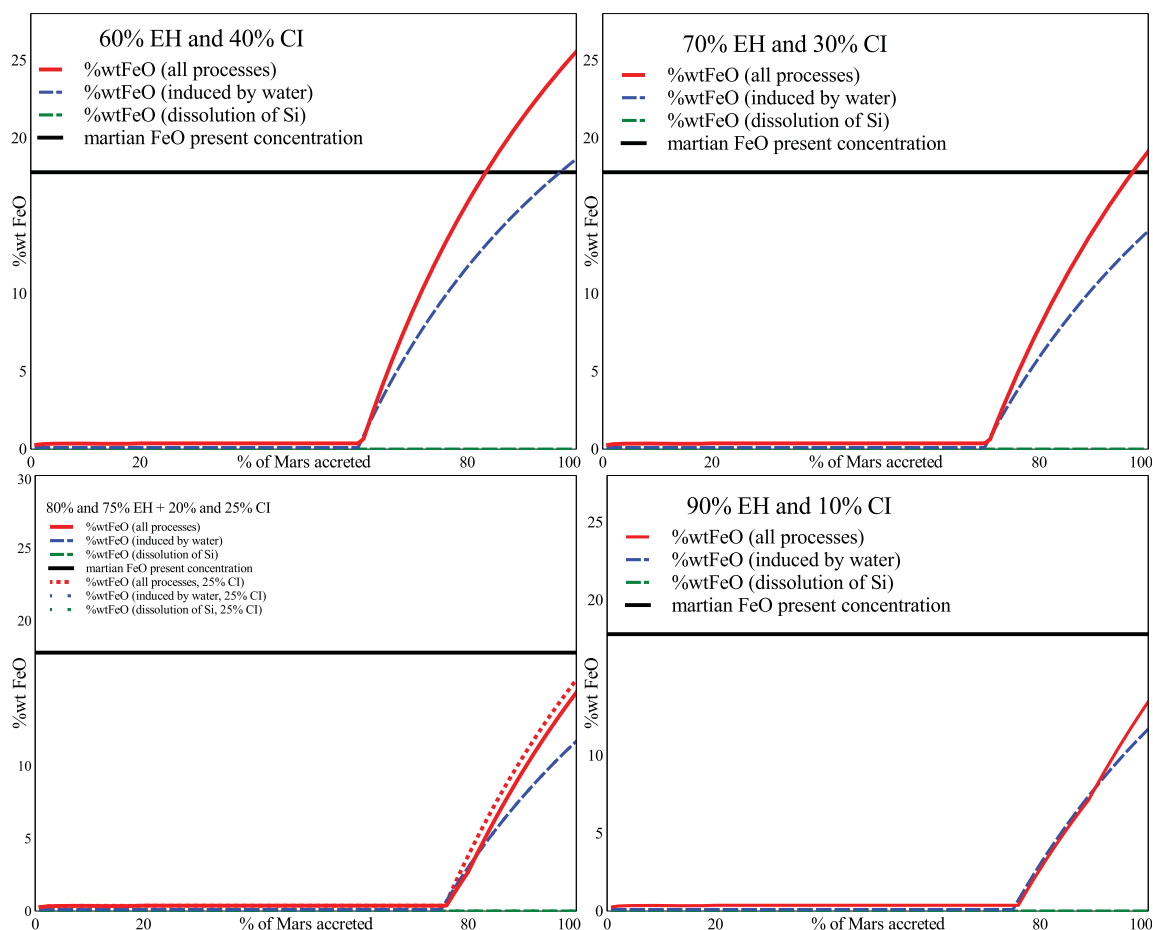


Fig. 9. Evolution of Mars' mantle FeO content during planetary accretion, for different mixtures of building blocks. Red curve is the total concentration of FeO in the mantle, blue dashed line is the FeO concentration due to reaction (10), calculated using Eq. (11), green dashed line is the FeO concentration due to reaction (1). Black line is the present Martian mantle FeO content, estimated from Wänke and Dreibus (1988), Taylor (2013). The best agreement between the model and the actual FeO mantle concentration is obtained when Mars is formed of 70–75% EH chondrites and 30–25% CI chondrites. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

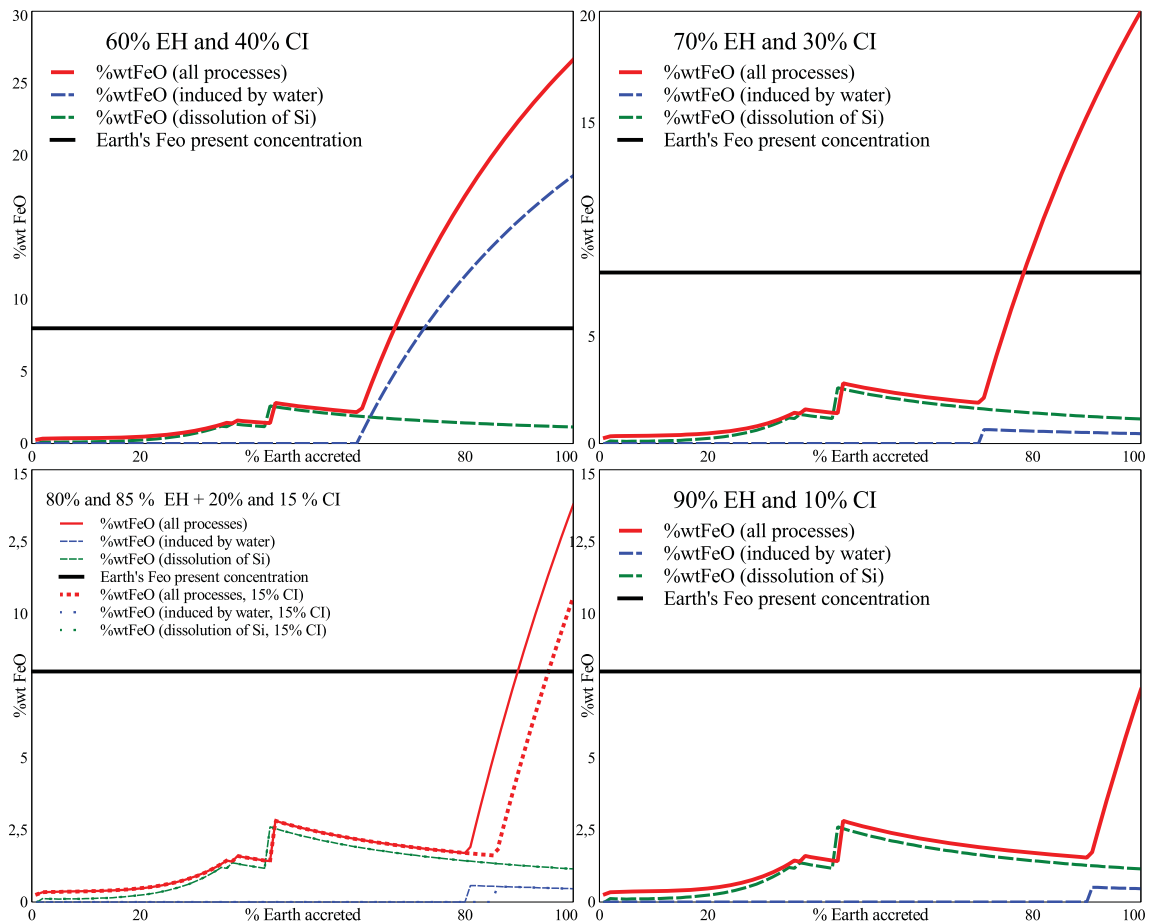


Fig. 10. Evolution of the Earth's mantle FeO content during planetary accretion, for different mixtures of building blocks. Red curve is the total concentration of FeO in the mantle, blue dashed line is the FeO concentration due to reaction (10), calculated using Eq. (11), green dashed line is the FeO concentration due to reaction (1). Black line is the present Earth mantle FeO content, estimated from McDonough and Sun (1995). The best agreement between the model and the actual FeO mantle concentration is obtained when the Earth is formed of 85–90% EH chondrites and 15–10% CI chondrites. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

ratio for the Earth. Fig. 9 shows that Si incorporation in the core is not a major factor affecting the FeO production in the Martian mantle, which can be explained by the lower pressure of metal–silicate equilibration for this planet. Water, on the other hand, plays an important role in the production of FeO, accounting for about 74% of the Martian mantle's FeO in each case (Fig. 9), the rest deriving from the building blocks (26% of the final FeO contribution). To fit the concentration of 17.6 wt% of FeO in the Martian mantle (Wänke and Dreibus, 1988; Taylor, 2013) requires between 25% and 30% CI chondrites, yielding a maximum initial concentration of water on Mars of between 2.5 and 3.5 wt% (Fig. 11). Reduction of Si accounts for only 0.01% of the final FeO content on this planet, because the pressure and temperature of equilibration is lower than on the Earth.

For the Earth, Fig. 10 shows that water-induced oxidation is less important than on Mars, and that Si

incorporation is much more efficient, mainly because of the higher pressure of mantle–core equilibrium. However, this mechanism is responsible for at most 15–22% of the final FeO content of the Earth's mantle, and only 4–6% of the final value is due to water-induced oxidation. The main process explaining the FeO content of the Earth's mantle (8 wt%) is therefore the FeO concentration in the building blocks (72–81% of the final FeO concentration). To fit the FeO content of the Earth's mantle, 85 to 90% EH chondrite is needed together with 10–15% CI chondrite. The high proportion of enstatite chondrite in the Earth's building blocks is consistent with the ^{17}O , ^{48}Ca , ^{50}Ti , ^{62}Ni and ^{90}Mo isotopic study by Dauphas et al. (2014). More importantly, our model yields an estimation of the initial concentration of water on Earth of between 1.2 and 1.8 wt% (Fig. 11). Using this model, it is then possible to quantify the proportion of each mechanism participating in the final FeO content of the Earth's mantle. The

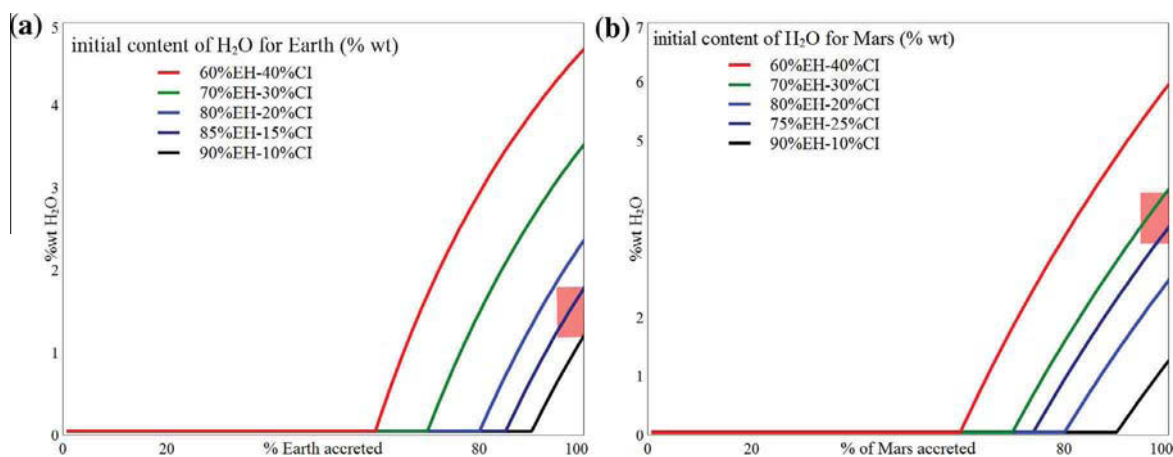


Fig. 11. a. Initial concentration of water on the Earth based on 4 different models of EH–CI mixing vs. percentage of planetary accretion. Details of the model are in the text in Section 4.2 and Appendix B. b. Initial concentration of water on Mars, based on the same 4 models of EH–CI mixing vs. percentage of planetary accretion, plus an additional calculation using a 75:25 EH:CI ratio. Different values for the same models are due to the differences in mass between Mars and Earth (mixing is expressed as a percentage of the planet accreted), inducing a larger dilution of water on the Earth. The red area is the likely range of initial water concentration on both planets calculated by the accretion models described in the text and in Figs. 9 and 10. We chose CI chondrite as the water-bearing material because it is the carbonaceous chondrite type with the highest water concentration (Jarosewich, 1990), thus leading to a maximum initial concentration of water on each planet. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

dissolution of Si into the metallic phase can account for 15–22%, building blocks composition for 72–81%, while the water-induced oxidation is a minor contributor to the FeO content of the Earth’s mantle, accounting for only 4–6% of the current 8 wt% FeO of the mantle.

This simple accretion model shows that it is possible to explain the FeO and H₂O concentrations for both the Earth and Mars by mixing reduced and oxidized material in different proportions. Since we did not take into account the probable loss of hydrogen by devolatilization (see for instance Erkaev et al. (2014) study which shows that almost all the water is devolatilized on Mars in a short time), or formation of a thick atmosphere (Zahnle et al., 1988; Sleep et al., 2001; Hirschmann, 2012; Lupu et al., 2014), our model yields the maximum initial concentration of H₂O present during the accretion of the Earth and Mars when considering CI chondrites as the main source of volatiles (Drake, 2005; Marty, 2012; Albaredo et al., 2013), that is 2.5–3.5 wt% for Mars and 1.2–1.8 wt% for Earth.

5. CONCLUSIONS

In this study we showed that there is negligible effect of water on the metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr and Mn up to 20 GPa and 2500 K. We also showed that high concentrations of water tend to increase f_{O_2} and decrease D_{Fe} at all pressures from 1 GPa (Righter and Drake, 1999) to the highest pressure in our current study, of 20 GPa. Water-induced oxidation can play an important role in planetary oxidation, especially for Mars, where 74% of its mantle FeO can be explained by water-induced oxida-

tion. For the Earth, the oxidation of its mantle by water is a negligible mechanism (4–6% of its mantle FeO), a non-negligible part of the mantle FeO (15–22%) is produced by Si dilution in the core at high pressure and the majority of FeO derives from the building blocks (72–81%). It is thus plausible to have EH–CI building blocks, which provide a good approximation for Mars and the Earth, yielding maximum initial water concentrations of 2.5–3.5 wt% on Mars and 1.2–1.8 wt% on the Earth.

ACKNOWLEDGMENTS

We would like to thank the associate editor (R. Dasgupta) and 3 anonymous reviewers for their comments that helped us improve our manuscript.

This is a CNRS-INSU (program: PNP), ANR (projects: Oxy-Deep and HyDeep), and the French Government Laboratory of Excellence initiative n ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne and the European Regional Development Fund. This is Laboratory of Excellence Cler-Volc contribution number 211. The multi-anvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the CNRS (Instrument National de l’INSU).

APPENDIX A. RESULTS OF PARAMETERIZATION

The details of the data used for parameterization are presented in the following figures (Figs. A.1, A.2, A.3). For each element, only one parameter is plotted, the others were set to standard values. These standard values are $P = 5$ GPa, $T = 2100$ K, $\log f_{O_2} = -2(\Delta IW)$, $\chi_{H_2O}^{silicate} = 0$, $\chi_{Si}^{metal} = 0$, $\chi_S^{metal} = 0$ and $\chi_C^{metal} = 0$.

References for each parameterization are presented. Data from these references are only used if the standard

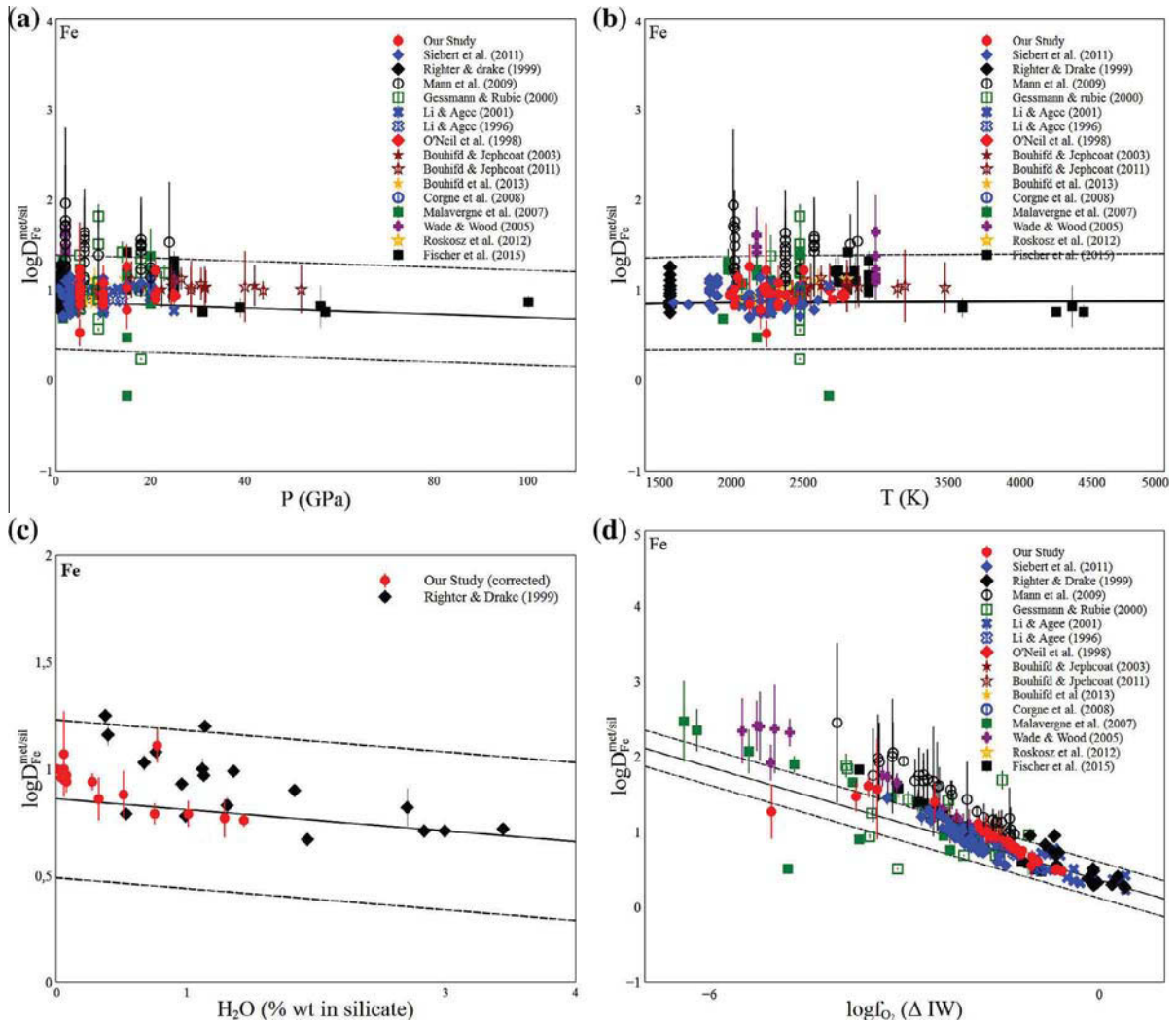


Fig. A.1. $\log D_{\text{Fe}}^{\text{met/sil}}$ vs. P , T , f_{O_2} and H_2O content of silicate. $\log D_{\text{Fe}}^{\text{met/sil}}$ is corrected to a standard value of non plotted parameters. Standard values for correction are: $P = 5$ GPa, $T = 2100$ K, $\log f_{\text{O}_2} = -2(\Delta IW)$ and $\%wt_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{silicate}} = 0$. Black line is the theoretical value according to Eq. (8) and the parameterization results in Table 2; dashed lines are the 1σ error on the parameterization. On the $\log D_{\text{Fe}}^{\text{met/sil}}$ vs. water content only the results from our study and the study of Richter and Drake (1999) are plotted, to avoid having to fix other authors data to $\text{H}_2\text{O} = 0$ wt%. Data are from following references: Siebert et al. (2011), Richter and Drake (1999), Mann et al. (2009), Gessmann and Rubie (2000), Li and Agee (2001), Li and Agee (1996), O'Neill and Eggins (2002), Bouhifd and Jephcoat (2003, 2011), Bouhifd et al. (2013), Corgne et al. (2008a), Wade and Wood (2005), Roskosz et al. (2013), Malavergne et al. (2007) and Fischer et al. (2015).

deviation is compatible and allows the equation $\Theta = (J'\sigma J)^{-1}J'\sigma y$ to be resolved.

In this equation the matrix of coefficients Θ is taken from the parameters (P , T , f_{O_2} , etc.) matrix J , the matrix of errors (σ) and y the values (D or K_d) to fit.

APPENDIX B. P–T PATHS AND MODEL HYPOTHESIS

The models presented in the study are based on the silicate phase compositions that accrete (EH and CI

chondrites). The constraints on the model are fixed by several parameters:

- At each step of accretion (1% of the planet's mass), the proto-mantle represents 79.4% of Mars' mass and 68% of Earth's mass, and proto-core represent 20.6% and 32% of Mars' and Earth's mass, respectively.
- No metallic Si is carried into the core, and the mass fraction of Fe in the growing core is 0.8 for both planets. Sulfur mass fraction in the core is fixed at 0.03 for the Earth, and 0.1 for Mars.

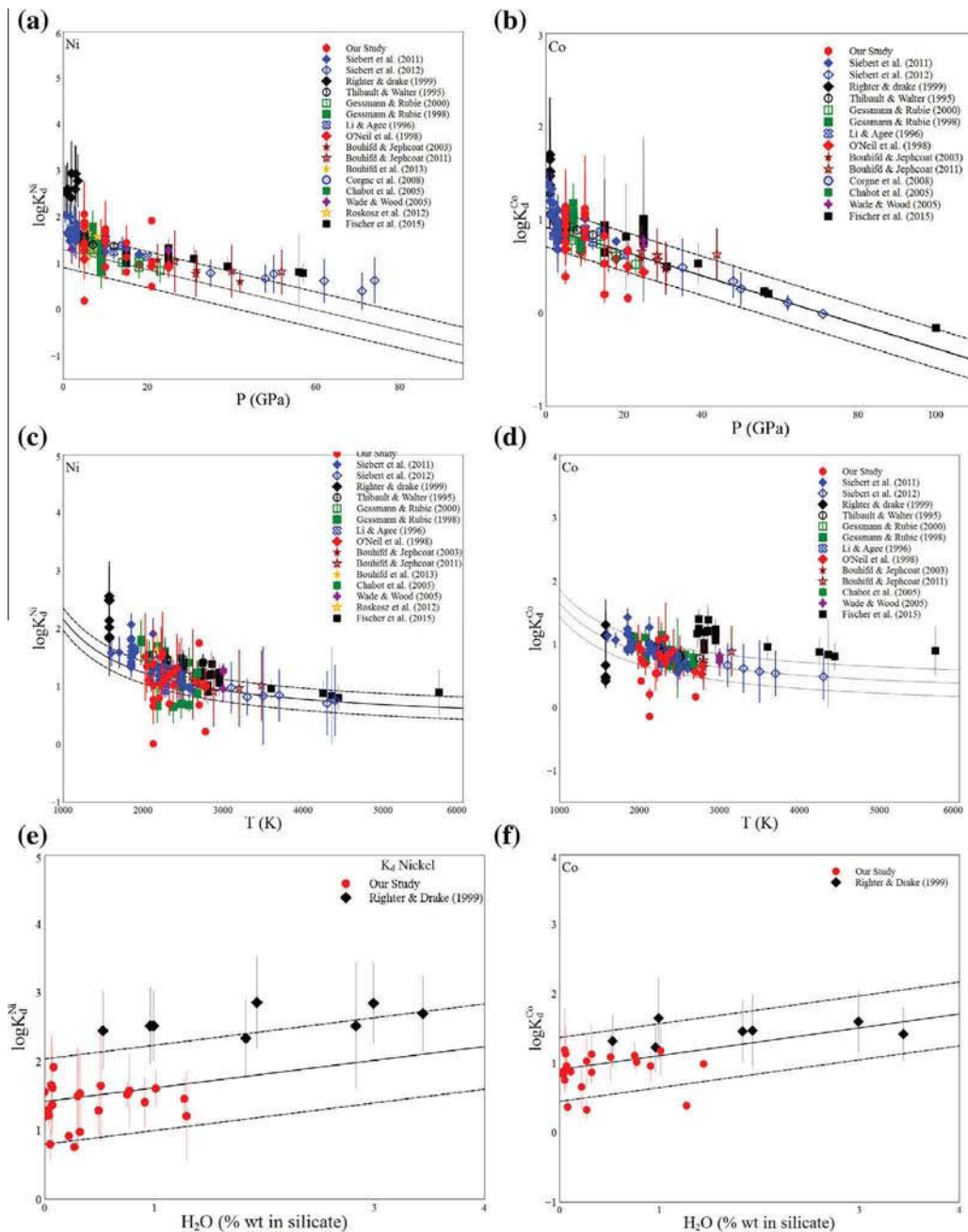


Fig. A.2. Left column: $\log K_d^{\text{Ni}}$ vs. P (a), T (c) and H_2O concentration (e). Right column: $\log K_d^{\text{Co}}$ vs. P (b), T (d) and H_2O concentration (f). For comparison, all values are corrected using the parameters from Table 2, to the same pressure ($P = 5$ GPa) and temperature ($T = 2100$ K). Solid line is the theoretical parameterization results, and dashed lines delimit the 1σ error for the parameterization. Data are taken from the following articles: Siebert et al. (2011, 2012), Righter and Drake (1999), Thibault and Walter (1995), Thibault and Walter (1995), Gessmann and Rubie (1998, 2000), Li and Agee (1996), O'Neill et al. (1998), Bouhifd and Jephcoat (2003, 2011), Bouhifd et al. (2013), Corgne et al. (2008a), Chabot et al. (2005), Wade and Wood (2005), Roskosz et al. (2013) and Fischer et al. (2015). N.B.: Fischer et al. (2015) added metallic Cr and V into the initial metallic phase, leading to higher values of K_d for these elements. This offset is already calculated in their study and not corrected in the present parameterization.

- Oxygen fugacity is defined relative to the iron–wüstite buffer, and calculated at each step of accretion after equilibrium is reached in the previous stage.
- Pressure of equilibrium is defined for a depth of magma ocean corresponding to 50% of the CMB depth (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2011; Boujibar et al.,

2014), and temperature is calculated for the liquidus of the chondritic silicate composition defined in Andraut et al. (2011).

- Two different reactions were studied: Si incorporation into the core and water-induced oxidation, both described in the text. After equilibrium of these reactions,

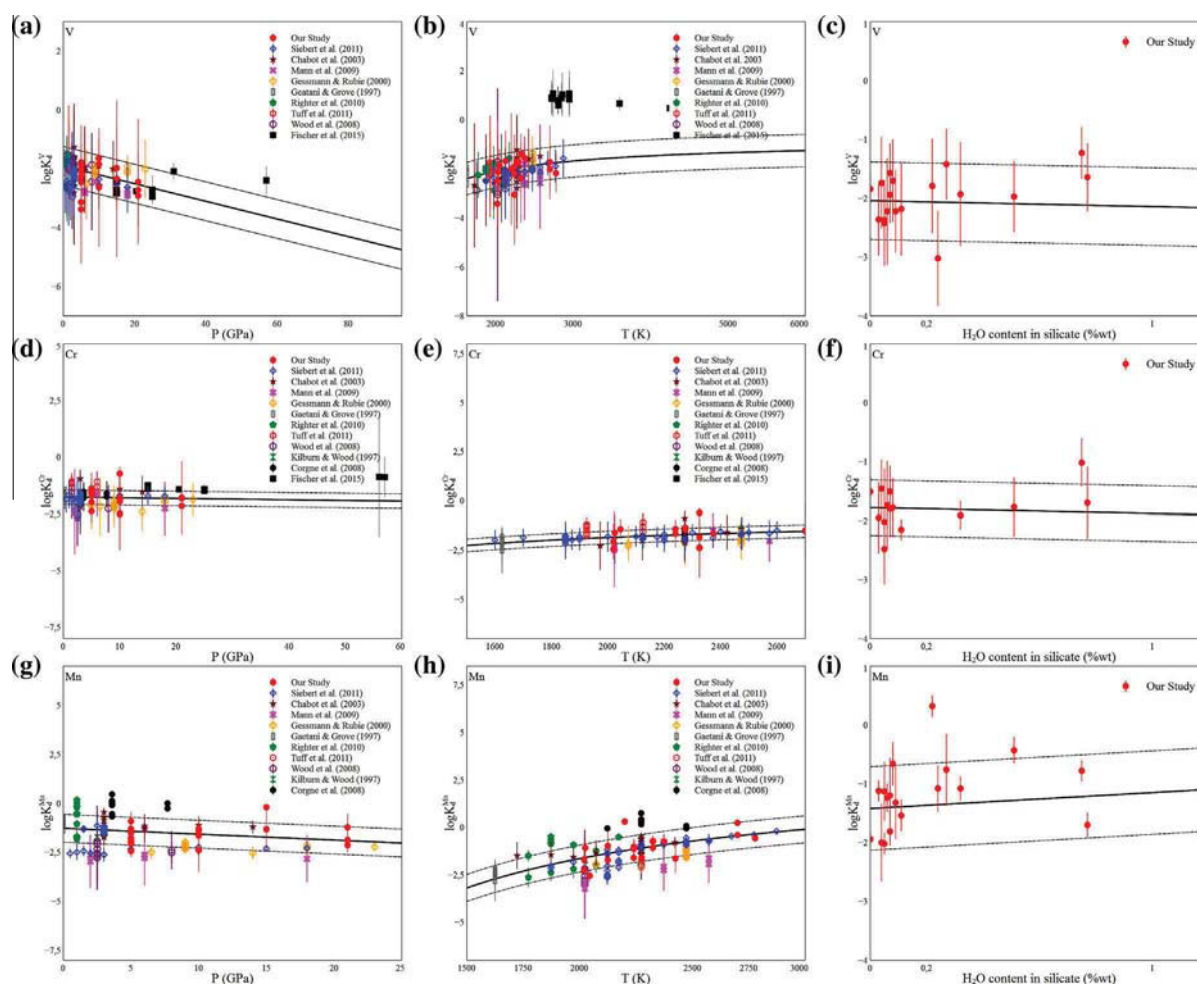


Fig. A.3. Top row: $\log K_d^V$ vs. P (a), T (b) and H_2O concentration (c). Center row: $\log K_d^{Cr}$ vs. P (d), T (e) and H_2O concentration (f). Bottom row: $\log K_d^{Mn}$ vs. P (g), T (h) and H_2O concentration (i). For comparison, all values are corrected using parameters from Table 2, to the same pressure ($P = 5$ GPa) and temperature ($T = 2100$ K). Solid line is the theoretical parameterization results, and dashed lines delimit the 1σ error for the parameterization. Data are taken from the following articles: Siebert et al. (2011), Chabot and Agee (2003), Mann et al. (2009), Gessmann and Rubie (2000), Gaetani and Grove (1997), Righter et al. (2010), Tuff et al. (2011), Wood et al. (2008), Kilburn and Wood (1997), Corgne et al. (2008a) and Fischer et al. (2015). N.B.: See Fig. A.2 for comments on the Fischer et al. (2015) data points.

Table B.1

Mass fraction in the accreted material for elements of interest in our models. The concentrations are derived from Jarosewich (1990), Javoy (1995) and Burbine and O'Brien (2004).

Element mass fraction	EH-type material	CI-type material	metallic phase
Fe	0	0	0.8
Si	0	0	0
FeO	0.0027	0.18	0
SiO ₂	0.357	0.2267	0
H ₂ O	0.00045	0.1164	0

oxygen fugacity, FeO and SiO₂ content of the mantle, and Fe and Si content of the core are recalculated and give the initial conditions for the next step of accretion.

Initial mass fraction of accreting material is presented in Table B.1.

f_{O_2} evolution for each model is presented in Fig. B.1.

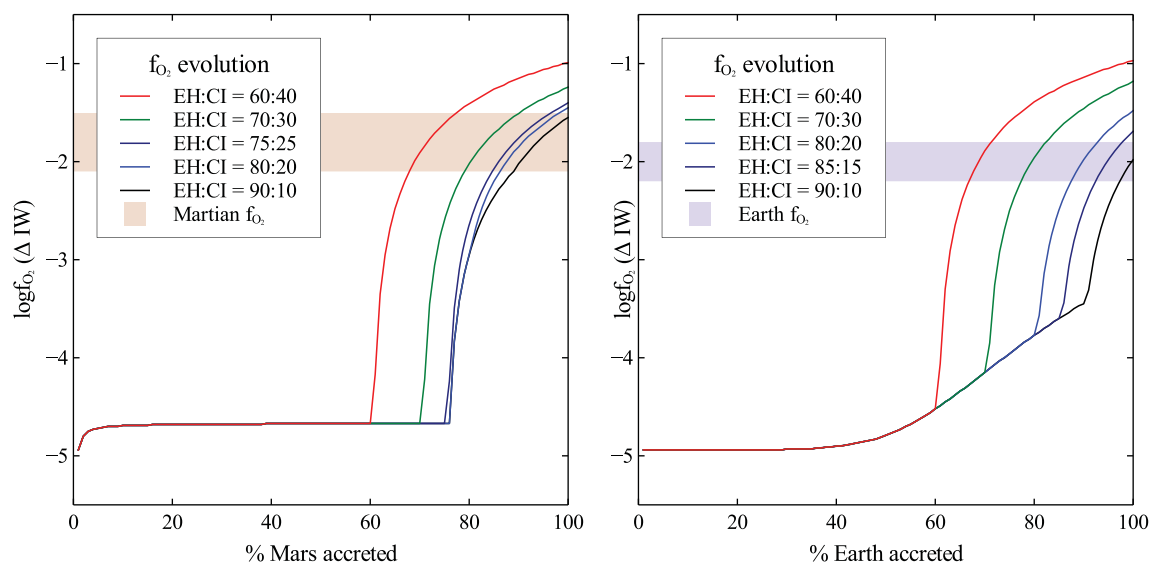


Fig. B.1. Evolution of oxygen fugacity (relative to the iron–wüstite buffer) for each model presented in Figs. 9 and 10. Left: Mars: red area is the estimated present day oxygen fugacity of Mars. Right: Earth: blue area is the estimated present day oxygen fugacity of the Earth. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

REFERENCES

- Achterberg E., van Ryan C., Jackson S. and Griffin W. (2001) Data reduction software for LA-ICP-MS. In *Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences, Principles and Applications* (ed. P. Sylvester), pp. 239–243.
- Agee C. (1993) High-pressure melting of carbonaceous chondrite. *J. Geophys. Res. Planets* **98**, 5419–5426.
- Albarede F., Ballhaus C., Blichert-Toft J., Lee C.-T., Marty B., Moynier F. and Yin Q.-Z. (2013) Asteroidal impacts and the origin of terrestrial and lunar volatiles. *Icarus* **222**(1), 44–52, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103512004356>>.
- Allège C. J., Poirier J.-P., Humler E. and Hofmann A. W. (1995) The chemical composition of the earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 515–526.
- Andraut D., Bolfan-Casanova N., Nigro G. L., Bouhifd M. a., Garbarino G. and Mezouar M. (2011) Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: implication for melting of the Earth across its history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**(1–2), 251–259, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X1100077X>>.
- Badro J., Ct A. S. and Brodholt J. P. (2014) A seismologically consistent compositional model of Earth's core. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **111**, 7542–7545.
- Bouchard D. and Bale C. W. (1995) Simultaneous optimization of thermochemical data for liquid iron alloys containing C, N, Ti, Si, Mn, S, and P. *Metall. Mater. Trans. B* **26B**(June), 467–484.
- Bouhifd M., Boyet M., Cartier C., Hammouda T., Bolfan-Casanova N., Devidal J.-L. and Andraut D. (2015) Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: impact of Earth's core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **413**, 158–166.
- Bouhifd M., Gautron L., Bolfan-Casanova N., Malavergne V., Hammouda T., Andraut D. and Jephcoat A. (2007) Potassium partitioning into molten iron alloys at high-pressure: implications for Earth's core. *Phys. Earth Planet. Inter.* **160** (1), 22–33, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031920106002652>>.
- Bouhifd M. and Jephcoat A. (2011) Convergence of Ni and Co metalsilicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled siliconoxygen solubility in iron melts at high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **307**(3–4), 341–348, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X11002779>>.
- Bouhifd M. and 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** (1–2), 245–255, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X03000761>>.
- Bouhifd M. A., Andraut D., Bolfan-Casanova N., Hammouda T. and Devidal J.-L. (2013) Metal–silicate partitioning of Pb and U: effects of metal composition and oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **114**, 13–28.
- Boujibar A., Andraut D., Bolfan-Casanova N., Bouhifd M. and Monteux J. (2015) Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion. *Nat. Commun.* **6**, 1–7.
- Boujibar A., Andraut 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 Planet. Sci. Lett.* **391**, 42–54, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X14000314>>.
- Brasser R. (2013) The formation of Mars: building blocks and accretion time scale. *Space Sci. Rev.*(174), 11–25, URL: <<http://link.springer.com/article/10.1007/s11214-012-9904-2>>.
- Burbine T. H. and O'Brien K. M. (2004) Determining the possible building blocks of the Earth and Mars. *Meteorit. Planet. Sci.* **39** (5), 667–681, URL: <<http://doi.wiley.com/10.1111/j.1945-5100.2004.tb00110.x>>.
- Cartier C., Hammouda T., Doucelance R., Boyet M., Devidal J.-L. and Moine B. (2014) Experimental study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **130**, 167–187, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703714000349>>.
- Chabot N. L. and Agee C. B. (2003) Core formation in the Earth and Moon: new experimental constraints from V, Cr, and Mn.

- Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(11), 2077–2091, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703702012723>>.
- Chabot N. L. and Drake M. J. (2000) Crystallization of magmatic iron meteorites: the effects of phosphorus and liquid immiscibility. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 807–816.
- Chabot N. L., Draper D. S. and Agee C. B. (2005) Conditions of core formation in the earth: constraints from nickel and cobalt partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(8), 2141–2151, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703704008300>>.
- Chambers J. E. (2004) Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth Planet. Sci. Lett.* **223**(3–4), 241–252, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X04002791>>.
- Chi H., Dasgupta R., Duncan M. S. and Shimizu N. (2014) Partitioning of carbon between Fe-rich alloy melt and silicate melt in a magma ocean – implications for the abundances and origins of volatiles in Earth, Mars and Moon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **139**, 447–471.
- Corgne A., Keshav S., Wood B. J., McDonough W. F. and Fei Y. (2008a) Metal–silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(2), 574–589, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703707005674>>.
- Corgne A., Wood B. J. and Fei Y. (2008b) C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(9), 2409–2416, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703708001130>>.
- Dasgupta R., Buono A., Whelan G. and 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**(21), 6678–6691, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703709005006>>.
- Dasgupta R., Chi H., Nobumichi S., Buono A. S. and Walker D. (2013) Carbon solution and partitioning between metallic and silicate melts in a shallow magma ocean: implications for the origin and distribution of terrestrial carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **102**, 191–212.
- Dasgupta R. and Walker D. (2008) Carbon solubility in core melts in a shallow magma ocean environment and distribution of carbon between the Earth's core and the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(18), 4627–4641, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703708004079>>.
- Dauphas N., Chen J. H., Zhang J., Papanastassiou D. A., Davis A. M. and Travaglio C. (2014) Calcium-48 isotopic anomalies in bulk chondrites and achondrites: Evidence for a uniform isotopic reservoir in the inner protoplanetary disk. *Earth Planet. Sci. Lett.* **407**, 96–108.
- Drake M. (2005) Origin of water in the terrestrial planets. *Meteor. Planet. Sci.* **527**(4), 519–527, URL: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1945-5100.2005.tb00960.x/abstract>>.
- Drake M. and Righter K. (2002) Determining the composition of the Earth. *Nature* **416**, 39–44.
- Erkaev N., Lammer H., Elkins-Tanton L., Stökl A., Odert P., Marcq E., Dorfi E., Kisyakova K., Kulikov Y., Leitzinger M. and Güdel M. (2014) Escape of the martian protoatmosphere and initial water inventory. *Planet. Space Sci.* **98**, 106–119, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032063313002353>>.
- Fischer R. A., Nakajima Y., Campbell A. J., Frost D. J., Harries D., Langenhorst F., Miyajima N., Pollok K. and Rubie D. C. (2015) High pressure metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochim. Cosmochim. Acta* **167**, 177–194.
- Franchi I., Wright I., Sexton A. and Pillinger C. (1999) The oxygen-isotopic composition of Earth and Mars. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 657–661.
- Frost D., Mann U., Asahara Y. and Rubie D. (2008) The redox state of the mantle during and just after core formation. *Philos. Trans. Roy. Soc. A* **366**, 4315–4337.
- Gaetani G. A. and Grove T. L. (1997) Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt, and sulfide melt: constraints on core formation in the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(9), 1829–1846, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703797000331>>.
- Gagnon J. E., Fryer B. J., Samson I. M. and William-Jones A. E. (2008) Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 1529–1537.
- Gessmann C. and Rubie D. (1998) The effect of temperature on the partitioning of nickel, cobalt, manganese, chromium, and vanadium at 9 GPa and constraints on formation of the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**(5), 867–882, URL: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703798000234>>.
- Gessmann C. K. and Rubie D. C. (2000) The origin of the depletions of V, Cr and Mn in the mantles of the Earth and Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**(1), 95–107, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X0000323X>>.
- Hall L., Brodie J., Wood B. and Carroll M. (2004) Iron and water losses from hydrous basalts contained in au80pd20 capsules at high pressure and temperature. *Mineral. Mag.* **68**, 75–81.
- Hallis L. J., Huss G. R., Nagashima K., Taylor J. G., Halldrorson S. A., Hilton D. R., Mottl M. J. and Meech K. J. (2015) Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science* **350**, 795–797.
- 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**(1–2), 357–368, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X030003613>>.
- Hirschmann M. M. (2012) Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **341**, 48–57.
- Holzheid A., Palme H. and Chakraborty S. (1997) The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* **139**(1–4), 21–38, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009254197000302>>.
- Jana D. and Walker D. (1997) The impact of carbon on element during core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(13), 2759–2763.
- Jana D. and Walker D. (1999) Core formation in the presence of various C–H–O volatile species. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(15), 2299–2310.
- Jarosewich E. (1990) Chemical analyses of meteorites: a compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics* **25**, 323–337.
- Javoy M. (1995) The integral enstatite chondrite model of the earth. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 2219–2222.
- Javoy M. (1998) The birth of the Earth's atmosphere: the behaviour and fate of its major elements. *Chem. Geol.* **147**, 11–25.
- Javoy M., Kaminsky E., Guyot F., Andraut 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 Planet. Sci. Lett.* **293**, 259–268.
- Kilburn M. and Wood B. (1997) Metal–silicate partitioning and the incompatibility of S and Si during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **152**(1–4), 139–148, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X97001258>>.
- Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme H., Jacobsen S. B., Yin Q.-Z. and Halliday A. N. (2009) Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids

- and terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**(17), 5150–5188, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703709003287>>.
- Li J. and Agee C. B. (1996) Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. *Nature* **381**(1), 686–689.
- Li J. and Agee C. B. (2001) Element partitioning constraints on the light element composition of the Earth's core. *Geophys. Res. Lett.* **28**(1), 81–84.
- Li Y., Dasgupta R. and Kyusei T. (2015) The effects of sulfur, silicon, water, and oxygen fugacity on carbon solubility and partitioning in Fe-rich alloy and silicate melt systems at 3 GPa and 1600 °C: implications for core–mantle differentiation and degassing of magma oceans and reduced planetary mantles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **415**, 54–66.
- Lodders K. (2000) An oxygen isotope mixing model for the accretion and composition of rocky planets. *Space Sci. Rev.* **92**, 341–354.
- Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of elements. *Astrophys. J. Condens. Temp. Elements* **591**, 1220–1247.
- Lodders K. and Fegley B. J. (1997) An oxygen isotope model for the composition of Mars. *Icarus* **394**, 373–394, URL: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0019103596956535>>.
- Lunine J. I., Chambers J., Morbidelli A. and Leshin L. A. (2003) The origin of water on Mars. *Icarus* **165**(1), 1–8, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103503001726>>.
- Lupu R., Zahnle K., Marley M. S., Schaefer L., Fegley B., Morley C., Cahoy K., Freedman R. and Fortney J. J. (2014) The atmospheres of Earth-like planets after giant impact events. *Astrophys. J.* **784**(1), 27.
- Ma Z. (2001) Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters. *Metall. Mater. Trans. B* **32**(February), 87–103.
- Malavergne V., Tarrida M., Combes R., Bureau H., Jones J. and Schwandt C. (2007) New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb: implications for the cores of the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**(10), 2637–2655, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703707001433>>.
- Mann U., Frost D. J. and 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**(24), 7360–7386, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703709005134>>.
- Marty B. (2012) The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 56–66, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X11006388>>.
- Marty B. and Yokochi R. (2006) Water in the Early Earth. *Rev. Mineral. Geochem.* **62**(1), 421–450, URL: <<http://rimg.geoscienceworld.org/cgi/doi/10.2138/rmg.2006.62.18>>.
- McDonough W. F. and Sun S.-S. (1995) The composition of the Earth. *Chem. Geol.* (120), 223–253.
- Morbidelli A., Chambers J., Lunine J. I., Petit J., Robert F., Valsecchi G. and Cyr K. (2000) Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteor. Planet. Sci.* **1320**, 1309–1320.
- Nakajima Y., Takahashi E., Suzuki T. and Funakoshi K.-i. (2009) Carbon in the core revisited. *Phys. Earth Planet. Inter.* **174**(1–4), 202–211, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031920108001179>>.
- O'Brien D. P., Walsh K. J., Morbidelli A., Raymond S. N. and Mandell A. M. (2014) Water delivery and giant impacts in the Grand Tack scenario. *Icarus* **239**, 74–84, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103514002620>>.
- O'Neill H. S., Canil D. and Rubie D. C. (1998) Oxide–metal equilibria to 2500 °C and 25 GPa: implications for core formation and the light component in the Earth's core. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **103**(B6), 12239–12260, URL: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/97JB02601/full>>.
- 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, MoO₂ and MoO₃ in silicate melts. *Chem. Geol.* **186**, 151–181.
- Rai N. and van Westrenen W. (2013) Core–mantle differentiation in Mars. *J. Geophys. Res. Planets* **118**(6), 1195–1203, URL: <<http://doi.wiley.com/10.1002/jgre.20093>>.
- Raymond S. N., Quinn T. and Lunine J. I. (2004) Making other earths: dynamical simulations of terrestrial planet formation and water delivery. *Icarus* **168**(1), 1–17, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103503003981>>.
- Righter K. (2011) Prediction of metal–silicate partition coefficients for siderophile elements: An update and assessment of P–T conditions for metal–silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **304**(1–2), 158–167, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X11000525>>.
- Righter K. (2015) Modeling siderophile elements during core formation and accretion, and the role of the deep mantle and volatiles. *Am. Mineral.* **100**, 1098–1109.
- Righter K. and Chabot N. L. (2011) Moderately and slightly siderophile element constraints on the depth and extent of melting in early Mars. *Meteorit. Planet. Sci.* **46**, 157–176.
- Righter K. and Drake M. J. (1999) Effect of water on metal–silicate partitioning of siderophile elements: a high pressure and temperature terrestrial magma ocean and core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **171**, 383–399.
- Righter K., Pando K., Danielson L. and Lee C.-T. (2010) Partitioning of Mo, P and other siderophile elements (Cu, Ga, Sn, Ni, Co, Cr, Mn, V, and W) between metal and silicate melt as a function of temperature and silicate melt composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **291**(1–4), 1–9, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X09007419>>.
- Ringwood A. (1959) On the chemical evolution and densities of the planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **15**, 257–283.
- Robert F. (2001) The origin of water on earth. *Science* **293** (August), 1056–1059, URL: <<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:No+Title#0>>.
- Roskosz M., Bouhifd M., Jephcoat A. P., Marty B. and Mysen B. (2013) Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 15–28, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703713003864>>.
- Rubie D., Jacobson S., Morbidelli A., O'Brien D., Young E., de Vries J., Nimmo F., Palme H. and Frost D. (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, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103514005545>>.
- Rubie D. C., Gessmann C. K. and Frost D. J. (2004) Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars. *Nature* **429**, 58–61.
- Sanloup C., Jambon A. and Gillet P. (1999) A simple chondritic model of Mars. *Phys. Earth Planet. Inter.* **112**(1–2), 43–54.
- Sarafian A. R., Nielsen S. G., Marschall H. R., McCubbin F. M. and Monteleone B. D. (2014) Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite-like source. *Science* **346**(6209), 623–626, URL: <<http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1256717>>.
- Schmidt B., Holtz F. and Bény J.-M. (1998) Incorporation of H₂ in vitreous silica, qualitative and quantitative determination from

- Raman and infrared spectroscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **240**, 91–103.
- Shelby J. E. (1994) Protonic species in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **179**, 138–147.
- Siebert J., Badro J., Antonangeli D. and Ryerson F. J. (2012) Metal–silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 189–197, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X12000234>>.
- Siebert J., Badro J., Antonangeli D. and Ryerson F. J. (2013) Terrestrial accretion under oxidizing conditions. *Science* **339**, 1194–1197.
- Siebert J., Corgne A. and Ryerson F. J. (2011) Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth’s core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**(6), 1451–1489, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710006873>>.
- Sleep N. H., Zahnle K. and Neuhoff P. (2001) Initiation of clement surface conditions on the earliest Earth. *Proc. Nat. Acad. Sci.* **98**(7), 3666–3672.
- Stolper E. (1982) Water in silicate glasses: an infrared spectroscopic study. *Contrib. Miner. Petrol.* **81**(1), 1–17, URL: <<http://link.springer.com/10.1007/BF00371154>>.
- Taylor G. J. (2013) The bulk composition of Mars. *Chem. Erde Geochem.* **73**(4), 401–420, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009281913000767>>.
- Thibault Y. and Walter M. (1995) The influence of pressure and temperature on the metal–silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**(5), URL: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703795000178>>.
- Toplis M. J. (2004) The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and experimental systems. *Contrib. Miner. Petrol.* **149**(1), 22–39, URL: <<http://link.springer.com/10.1007/s00410-004-0629-4>>.
- Tsuno K., Frost D. J. and Rubie D. C. (2013) Simultaneous partitioning of silicon and oxygen into the Earth’s core during early Earth differentiation. *Geophys. Res. Lett.* **40**, 66–71.
- Tuff J., Wood B. J. and Wade J. (2011) The effect of Si on metal–silicate partitioning of siderophile elements and implications for the conditions of core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**(2), 673–690, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710006265>>.
- Valdes M. C., Moreira M., Foriel J. and Moynier F. (2014) The nature of Earth’s building blocks as revealed by calcium isotopes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **394**, 135–145.
- Wade J. and Wood B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78–95.
- Wänke H. and Dreibus G. (1988) Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Philos. Trans. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **325**, 545–557.
- Wood B. J. (1993) Carbon in the core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**(3–4), 593–607, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0012821X93901051>>.
- Wood B. J., Wade J. and Kilburn M. R. (2008) Core formation and the oxidation state of the Earth: additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**(5), 1415–1426, URL: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703708000173>>.
- Yang S., Humayun M., Righter K., Jefferson G., Fields D. and Irving A. J. (2015) Siderophile and chalcophile element abundances in shergottites: implications for martian core formation. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 691–714.
- Zahnle K. J., Kasting J. F. and Pollack J. B. (1988) Evolution of a steam atmosphere during Earth’s accretion. *Icarus* **74**(1), 62–97.

Associate editor: Rajdeep Dasgupta

3.3 Conclusions

Dans cette étude, il a été mis en évidence que l'eau a un rôle négligeable sur le partage métal-silicate d'éléments modérément sidérophiles tels que Ni, Co, V, Cr, Mn, et ce pour des pressions allant jusqu'à 20 GPa et des températures allant jusqu'à 2500 K. L'augmentation de la concentration en eau tend à augmenter la f_{O_2} de manière significative, pour des pressions allant de 1 GPa (Richter et Drake, 1999) jusqu'à 20 GPa. Les modèles de formation des planètes construits à partir de ces données mettent en évidence que l'eau peut avoir un rôle important sur l'évolution de l'état d'oxydation des planètes, en particulier sur Mars où 74% de la concentration en FeO du manteau martien peut être expliquée par une oxydation induite par l'eau. Sur Terre, l'oxydation du manteau par l'eau est un mécanisme négligeable (expliquant 4 à 6 % du FeO mantellique) comparé à la dissolution du silicium dans le noyau (mécanisme produisant 15 à 22 % du FeO mantellique) et surtout par rapport à l'apport du FeO par les briques élémentaires (72 à 81 % du FeO actuel), qui représentent la source principale du matériel oxydé sur Terre. On peut alors contraindre, dans un modèle de mélange EH-CI, la concentration initiale maximum en eau des planètes, à savoir 2.5 à 3.5 % pds. pour Mars et 1.2 à 1.8 % pds. pour la Terre.

Ces concentrations élevées sont des maximums probables dans le cadre d'une accréation de matériel réduit puis oxydé (Rubie *et al.*, 2015), et ne tiennent pas compte de la dévolatilisation probable lors des impacts des planétésimaux, en particulier sur Mars où la gravité ne permettrait de ne retenir que 10 % de l'eau apportée (Erkaev *et al.*, 2014). De plus, les valeurs de concentration en eau obtenues par un modèle de mélange EH-CI pour la Terre (1.2 à 1.8 % pds.) sont du même ordre de grandeur que les estimations de concentrations primitives obtenues par des études isotopiques (Marty et Yokochi, 2006; Marty, 2012).

L'accréation de l'eau pendant tout le processus de formation des planètes pose alors la question du partage de l'hydrogène dans le noyau. Cette possibilité a été évoquée par plusieurs études (Okuchi, 1997; Yagi et Hishinuma, 1995), et les expériences présentées dans ce chapitre ont permis de réévaluer le partage de l'hydrogène dans des conditions plus réalistes de formation du noyau. La possibilité d'incorporer de l'hydrogène dans le noyau et ainsi expliquer le déficit de densité de ce dernier est l'objet d'étude principal du chapitre suivant.

Chapitre 4

Partage métal-silicate de l'hydrogène : concentrations en H des noyaux planétaires

4.1 Résumé de l'étude

Les expériences menées dans le Chapitre 3 ont permis de mettre en évidence un apport probable et conséquent d'eau lors de l'accrétion de Mars et de la Terre. Des études à haute pression de la solubilité de l'eau dans le métal ont été menées et ont conclu à la possibilité d'incorporer de l'hydrogène au noyau (Fukai et Suzuki, 1986; Yagi et Hishinuma, 1995; Okuchi, 1997). Dans ce cas, il serait possible d'expliquer le déficit de densité du noyau (Dziwonski et Anderson, 1981) par une concentration d'hydrogène de 6 % pds. dans le noyau externe (Okuchi, 1997). De plus certains modèles expliquent la densité du noyau martien et sa fusion primitive (ayant conduit à l'établissement du champ magnétique primitif) par incorporation d'hydrogène dans le système Fe-S-H à haute pression (e.g. Zharkov, 1996; Connerney *et al.*, 2001).

En utilisant les données précédentes, ainsi que nos propres résultats, nous remettons en cause la possibilité d'obtenir d'aussi hautes concentrations dans les noyaux planétaires. Le texte présenté ci-dessous est le travail préliminaire devant mener à la publication d'un article.

Résumé de la publication

La ségrégation noyau-manteau est un évènement majeur de l'évolution des planètes telluriques, impliquant un partage des éléments dans deux réservoirs distincts, et donc l'évolution des propriétés chimiques et physiques de ces réservoirs. Un élément important lors de cet évènement est l'hydrogène, élément dont le comportement est considéré comme sidérophile lors de la ségrégation noyau-manteau. L'hydrogène est considéré de ce fait comme un élément important du noyau. Cette hypothèse est dérivée d'études expérimentales où la pression partielle en H_2O est très élevée, de l'ordre de plusieurs GPa (Fukai et Suzuki, 1986; Okuchi, 1997). Dans cette étude, nous montrons que l'hydrogène se comporte en tant qu'élément lithophile lorsque les conditions d'expérimentation sont plus proches de celles qui prévalaient lors de la ségrégation du noyau. Pour des concentrations en eau allant de 450 ppm à 1.5 % pds., des pressions de 5 à 20 GPa et des alliages métalliques dans le système Fe-Ni-Co-C-Si-S (plus proches des compositions des noyaux de Mars et de la Terre), nous obtenons des valeurs du coefficient de partage de l'hydrogène ($D_{Met-Sil}^H$) s'étendant de 4×10^{-2} à 8×10^{-1} , au lieu des valeurs supérieures à 10 reportées précédemment (Okuchi, 1997), mesurées par ERDA (Elastic Recoil Detection Analysis Bureau *et al.*, 2009; Withers *et al.*, 2012). De ce fait, les noyaux planétaires ne peuvent pas être considérés comme des réservoirs d'hydrogène. Par contre, les océans magmatiques ont dû rester relativement hydratés après la formation du noyau, ce qui favoriserait la perte des éléments volatils en surface des planètes. En effet, la comparaison des concentrations primitives en eau des planètes comparées aux concentrations actuelles suggère une perte importante des éléments volatils dans les premiers temps de la vie des planètes.

4.2 Low hydrogen contents in the cores of terrestrial planets

Le texte ci-après est un article soumis et en cours de révision au journal Science Advances, par les auteurs V. Clesi, M.A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, G. Manthilake, C. Raepsaet, H. Bureau, H. Khodja et D. Andrault.

Title: Low hydrogen contents in the cores of terrestrial planets**Authors: V. Clesi^{1,*}, M.A. Bouhifd^{1,*}, N. Bolfan-Casanova¹, G. Manthilake¹,
F. Schiavi¹, C. Raepsaet², H. Bureau³, H. Khodja² & D. Andrault¹****Affiliations:**

¹ Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD Campus Universitaire des Cézeaux, 6 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière Cedex, France.

² LEEL, CEA DSM IRAMIS NIMBE, CNRS UMR3299, F-91191 Gif Sur Yvette, France.

³ Institut de Minéralogie et de Physique de la Matière et de Cosmochimie, Sorbonne universités, UMR CNRS-UPMC 7590, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France.

*Correspondence to: A.Bouhifd@opgc.univ-bpclermont.fr (M.A. Bouhifd)
and v.clesi@opgc.univ-bpclermont.fr (V. Clesi)

Abstract: Hydrogen has been thought to be an important light element in the Earth's core, due to possible siderophile behavior during core-mantle segregation. In this work, we reproduced planetary differentiation conditions using water contents of 450 to 1500 ppm in the silicate phase, pressures of 5 to 20 GPa, and Fe-alloys typical of planetary cores. We report hydrogen metal-silicate partition coefficients of $\sim 2 \times 10^{-1}$, two orders of magnitude lower than reported previously, and indicative of lithophile behavior. Our results imply H contents of ~ 70 ppm, or less, in the Earth and Martian cores. A simple water budget suggests that 90% of the water initially present in planetary building blocks was lost during planetary accretion. The retained water segregated preferentially into planetary mantles.

One Sentence Summary: During planetary accretion, hydrogen behaves as a lithophile element, and is unlikely to be a major element in planetary cores.

Report:

Introduction

A Solar-like atmosphere rich in H₂ and He persisted in the nebula for several million years after the onset of solar system formation (1), at which time Mars-sized planetary bodies had already formed (2). Consequently, there was sufficient time for chemical reaction between the condensed silicate rocks and hydrogen, as evidenced by primitive meteoritic material containing up to ~10 wt% water (e.g. carbonaceous chondrites (3)). Unfortunately, we do not know what fraction of this water was lost during the energetic impacts between planetesimals during planetary accretion. D/H ratios show that present-day volatile elements on Earth are the result of primordial accretion from wet planetesimals (4, 5). As a result, the 500–3000 (4, 6) and 200 ppm (7) water in the Earth and Martian mantles, respectively, should be mostly primordial. Thus, core-mantle segregation probably occurred in the presence of a significant amount of hydrogen.

So far, the only works tentatively addressing hydrogen behavior during core-mantle segregation are reports of H partitioning between hydrous iron (FeH_x) and hydrous silicate, solid or molten, at high pressure (e.g. (8, 9)). Results suggest that > 95% of the primordial water partitioned into the core as FeH_x. Liquid water was identified in run products, implying a partial pressure of H₂O ($f_{\text{H}_2\text{O}}$) of several GPa. Such experimental conditions are relevant to the determination of a maximal H solubility in coexisting metal and silicate phases, but $f_{\text{H}_2\text{O}}$ is several orders of magnitude greater than during core-mantle segregation in early Earth and Mars, which could induce major artifacts.

Hydrogen partitioning between molten silicate and metallic liquid

In line with recent models proposed for the accretion of the Earth and Mars (e.g. (10, 11)), we investigated hydrogen partitioning between a molten CI chondritic-type mantle and a liquid Fe-alloy (Table 1) at pressures and temperatures up to 20 GPa and ~2500 K, respectively, using a large volume press apparatus. In the Fe-alloy, we included all elements primary to planetary cores (Fe, Ni, Co, C, Si, and S) because incorporation of hydrogen into the metal can be sensitive to even trace amounts of those elements (e.g. (12) and references therein). The bulk H₂O content in the sample was adjusted between 450 ppm and 1.5 wt% by addition of an appropriate amount of Al(OH)₃. Oxygen fugacity (f_{O_2}) was adjusted between 3.5 and 2 log units below the Iron-Wüstite buffer (IW-3.5 to IW-2) by addition of Si to the metal (Table 1) (13). This f_{O_2} range corresponds to recent models of multistage core-mantle differentiation, based on heterogeneous accretion of the Earth from an initial 60–70 wt% of reduced material, followed by a final 30–40 wt% of more oxidized material (10, 11). After synthesis at high pressure and temperature, microstructures of run-products were examined using the scanning electron microscope (Figure 1). Major and trace elements in each phase were analysed using the electron microprobe and laser ablation inductively coupled plasma mass spectroscopy (LA-ICPMS), respectively (Table S1 and S2, Suppl. Material and (13)).

Among other methods used, elastic recoil detection analysis (ERDA, see Suppl. Material, Figs 1 and S1) provided the most quantitative water content measurements in coexisting metal and silicate phases, and those results are used henceforth to address metal-silicate H partitioning. Spatial resolution on sample was $\sim 3 \times 12 \mu\text{m}^2$. We achieved a H detection limit of ~ 30 ppm by weight H_2O (14, 15) in the silicate phase, and our ERDA results (Table 2) are in good agreement with those determined using the Al-proxy and Raman analyses (see Suppl. Material, Fig. S2, and (13)). Several studies have validated the use of ERDA for determination of H content in minerals, including a recent systematic comparison with nanoscale secondary ion mass spectrometry results (16). For metals, the capability of ERDA for H content determination is unique, providing a detection limit of ~ 50 ppm by weight H_2O (see Methods).

Hydrogen partition coefficients between molten silicate and metallic liquid ($D_H^{\text{met-sil}} = [\text{H}]^{\text{Metal-liquid}} / [\text{H}]^{\text{Silicate-liquid}}$) in all our samples are between 4×10^{-2} and 8×10^{-1} , with an average value of $\sim 2 \times 10^{-1}$ (Fig. 2 and Table 2). Our partition coefficient values represent lithophile behavior for H across a wide range of f_{O_2} , P , and T conditions typical of planetary core formation. These $D_H^{\text{met-sil}}$ values are 2 to 3 orders of magnitude lower than those reported in previous studies (8, 9), likely due to the extremely high $f_{\text{H}_2\text{O}}$ values used previously, which, as discussed above, are not relevant to planetary formation.

Thermodynamics of hydrogen incorporation into the metal

To model the H content of Fe-rich alloys ($[\text{H}]_{\text{metal}}$) at conditions relevant to planetary core formation, we followed Sievert's law using the dilute solution theory (12):



$$[\text{H}]_{\text{metal}} = \frac{K_H}{f_H} \times \sqrt{P_{\text{H}_2}}, \quad (2)$$

where K_H is the solubility constant of Eq. 1, f_H is the activity coefficient of hydrogen in metal, and P_{H_2} is the partial pressure of H_2 . Since the exact value of P_{H_2} is difficult to determine, we based our model on the H concentration in the silicate melt ($[\text{H}]_{\text{silicate}}$), assuming a linear evolution of $[\text{H}]_{\text{silicate}}$ with experimental P_{H_2} . The activity coefficient of hydrogen in metal depends on the concentration of each element i in the metal X^i , and the interaction parameters between H and each element (ε_H^i) (Table S3):

$$\log f_H = \sum \varepsilon_H^i \times X^i. \quad (3)$$

Finally, K_H is a function of pressure and temperature:

$$\log K_H = \frac{A}{T(K)} + \frac{B \times P(\text{GPa})}{T(K)} + C, \quad (4)$$

where A , B , and C are adjusted to minimize the difference between theoretical and experimental K_H values, using all existing experimental data on H incorporation into Fe-rich alloy liquids (see Suppl. Material and Fig. S3). We performed the adjustment in two steps: we first refined the temperature dependence (A) using the large data set available at 1 bar (12), then refined B and C using all available data. The best fit yields $A = -1815 \pm 200$ K, $B = 0.0357 \pm 0.0073$ K·GPa $^{-1}$, and

$C = -0.2326 \pm 2.28$. This thermodynamical model predicts H concentration in coexisting metal and silicate liquids at pressures and temperatures relevant to core-mantle segregation with an accuracy of $\pm 50\%$.

Implications for hydrogen contents in planetary cores and mantles

To investigate the behavior of water during core-mantle segregation on Earth and Mars, the primordial bulk water contents must be defined. Assuming that CI-chondrite contributions of 10–15 and 25–30% of the respective Earth and Mars total masses, maximum bulk water concentrations should be 1.2–1.8 wt% for the Earth and 2.5–3.5 wt% for Mars (13). Our calculation accounts for the different compositions of the two planetary cores: both are Fe-alloys, with 8.7 wt% Ni, 12 wt% Si, and 2 wt% S for the Earth, and 8.5 wt% Ni, 0.05 wt% Si, and 15 wt% S for Mars. As accretion proceeded, the composition of the planetary building blocks probably changed from EH- to CI-chondrite at mass fractions of 85 and 75% of the Earth and Mars, respectively (10). The late stage compositional change to CI-chondrite induced a significant increase in the H content of the cores, reaching maximum core H concentrations of 64 (Earth) and 57 ppm (Mars) by the end of planetary accretion (Fig. 3). Such low H concentrations are in good agreement with the very low H contents of metallic meteorites (9 ppb), which are considered to be representative of the cores of primitive, relatively small planetesimals (17). Independent isotopic constraints refute significant hydrogen incorporation into the core, due to the relatively high $\delta^{57}\text{Fe}$ value of the Earth mantle (18). We note that the relatively low hydrogen concentrations in Fe-alloys are partially due to significant Si and S contents, which disfavor H incorporation into the cores (Eq. (3); Tables S2 and S3).

Our calculations suggest that the Earth and Martian mantles should contain up to 1.2–1.8 and 2.5–3.5 wt%, respectively. However, current mantle water content estimates range from ~ 800 (6) to more than 1500 ppm (4) for the Earth, and 100 to 200 ppm (7) for Mars. The sharp differences between the estimated primordial and current values suggest either an overestimation of the initial water content in the planetary building blocks or a net loss of 90% of the primordial water during planetary accretion. In either case, the bulk water content during core-mantle segregation must have been significantly smaller than the maximum values assumed for our calculations, implying H contents largely below 67 and 57 ppm for the Earth and Martian cores, respectively. We conclude that hydrogen is not a major element in the cores of terrestrial planets such as Earth and Mars.

References and Notes:

1. F. A. Podosek, P. Cassen, Theoretical, observational and isotopic estimates of the lifetime of the solar nebular. *Meteoritics* **29**, 6 (Jan, 1994).
2. N. Dauphas, A. Pourmand, Hf-W-Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. *Nature* **473**, 489 (May, 2011).
3. A. R. Sarafian, S. G. Nielsen, H. R. Marschall, F. M. McCubbin, B. D. Monteleone, Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite-like source. *Science* **346**, 623 (Oct, 2014).
4. B. Marty, The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **313**, 56 (Jan 1, 2012).
5. A. N. Halliday, The origins of volatiles in the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **105**, 146 (Mar 15, 2013).
6. A. Ferot, N. Bolfan-Casanova, Water storage capacity in olivine and pyroxene to 14 GPa: Implications for the water content of the Earth's upper mantle and nature of seismic discontinuities. *Earth Planet. Sci. Lett.* **349**, 218 (Oct 1, 2012).
7. G. J. Taylor, The bulk composition of Mars. *Chemie Der Erde-Geochemistry* **73**, 401 (2013).
8. T. Okuchi, Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure: implications for the Earth's core. *Science* **278**, 1781 (1997).
9. Y. Fukai, T. Suzuki, Iron-water reaction under high-pressure and its implication in the evolution of the Earth. *J. Geophys. Res.* **91**, 9222 (Aug, 1986).
10. D. C. Rubie *et al.*, 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 (Mar, 2015).
11. J. Wade, B. J. Wood, Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78 (2005).
12. A. Lob, D. Senk, B. Hallstedt, Determination of Hydrogen Solubility in Fe-Mn-C Melts. *Steel Research International* **82**, 108 (Feb, 2011).
13. V. Clesi *et al.*, Effect of H₂O on metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe: Implications for the oxidation state of the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **192**, 97 (Nov, 2016).
14. A. C. Withers, H. Bureau, C. Raepsaet, M. M. Hirschmann, Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of H in synthetic olivine. *Chemical Geology* **334**, 92 (Dec, 2012).
15. H. Bureau, C. Raepsaet, H. Khodja, A. Carraro, C. Aubaud, Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (ERDA). *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 3311 (Jun, 2009).
16. D. Novella *et al.*, The distribution of H₂O between silicate melt and nominally anhydrous peridotite and the onset of hydrous melting in the deep upper mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.* **400**, 1 (Aug, 2014).
17. C. Defouilloy, R. Duhamel, F. Robert, Ion Microprobe Determination of Hydrogen Concentration and Isotopic ratio in Extraterrestrial Metallic Alloys. *Geostandards and Geoanalytical Research* **37**, 417 (Dec, 2013).
18. A. Shahar *et al.*, Pressure-dependent isotopic composition of iron alloys. *Science* **352**, 580 (Apr, 2016).

Additional references cited in section Suppl. Material.

19. M. A. Bouhifd *et al.*, Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: Impact of Earth's core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **413**, 158 (Mar, 2015).
20. A. Fabbriozio *et al.*, Argon behavior in basaltic melts in presence of a mixed H₂O-CO₂ fluid at upper mantle conditions. *Chemical Geology* **448**, 100 (Jan, 2017).
21. Y. Li, R. Dasgupta, K. Tsuno, The effects of sulfur, silicon, water, and oxygen fugacity on carbon solubility and partitioning in Fe-rich alloy and silicate melt systems at 3 GPa and 1600 degrees C: Implications for core-mantle differentiation and degassing of magma oceans and reduced planetary mantles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **415**, 54 (Apr, 2015).
22. A. Corgne, B. J. Wood, Y. Fei, C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 2409 (2008).
23. R. Dasgupta, D. Walker, Carbon solubility in core melts in a shallow magma ocean environment and distribution of carbon between the Earth's core and the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4627 (Sep, 2008).
24. B. J. Wood, Carbon in the core. *Earth Planet. Sci. Lett.* **117**, 593 (1993).
25. D. Bouchard, C. W. Bale, Simultaneous optimization of thermochemical data for liquid iron alloys containing C, N, Ti, Si, Mn, S and P. *Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science* **26**, 467 (Jun, 1995).
26. A. Boujibar *et al.*, Metal-silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **391**, 42 (Apr 1, 2014).
27. N. Bolfan-Casanova, G. Montagnac, B. Reynard, Measurement of water contents in olivine using Raman spectroscopy. *Am. Miner.* **99**, 149 (Jan, 2014).
28. E. Medard, T. L. Grove, The effect of H₂O on the olivine liquidus of basaltic melts: experiments and thermodynamic models. *Contributions to Mineralogy and Petrology* **155**, 417 (Apr, 2008).

Acknowledgments:

The details on experimental conditions and run-product compositions are available in supplementary materials.

This is a CNRS-INSU (program: PNP), ANR (project: Oxy-Deep), ANR (project: HyDeep) and the French Government Laboratory of Excellence initiative n° ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne and the European Regional Development Fund. This is Laboratory of

Excellence ClerVolc contribution number XXX. The multi-anvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the CNRS (Instrument National de l'INSU).

Authors contributions:

VC and MAB initiated the project. VC and GM performed the high-pressure experiments. VC, FS, and NBC performed the FTIR and Raman analyses. VC, MAB, CR, HK, HB, and NBC performed the ERDA analyses. VC, MAB, and DA wrote the article before all authors commented on the manuscript.

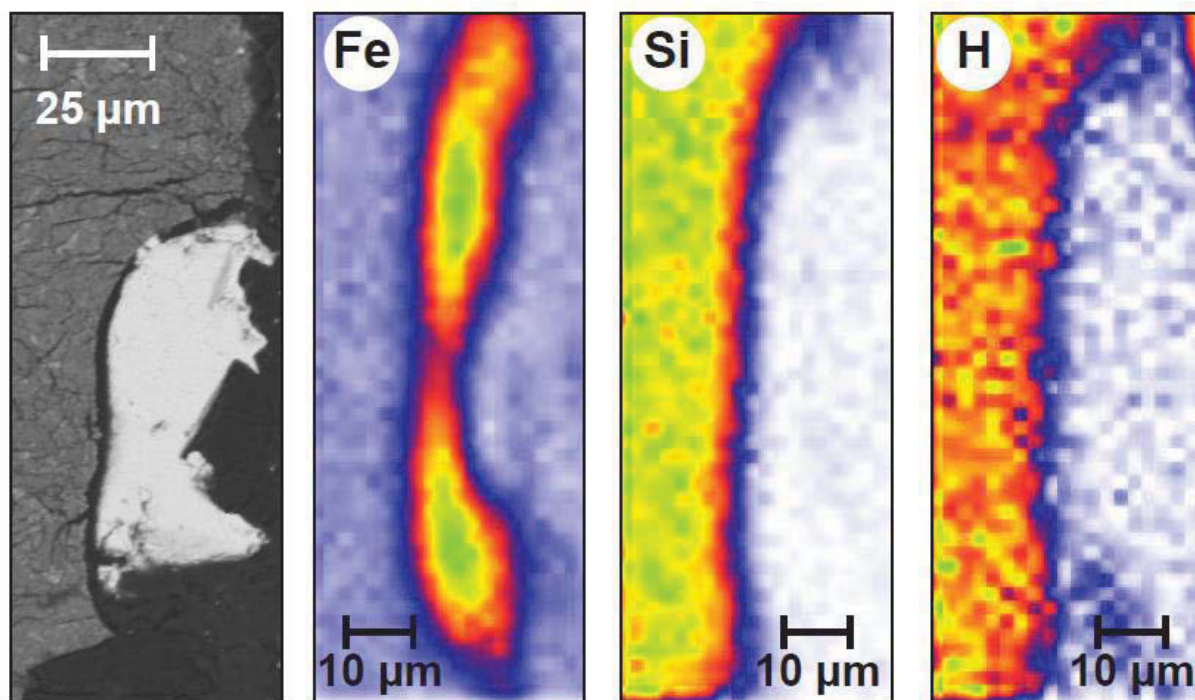


Fig. 1: Back scattered electron (BSE) photomicrograph and chemical analysis of sample W34. From left to right, images are the BSE photomicrograph, Fe and Si contents measured by X-ray fluorescence, and H content measured by ERDA. Color scales range from 0 (minimum, white) to 522 (maximum, green), 0 to 768, and 0 to 53, for increasing abundances of Si, Fe, and hydrogen, respectively. Preliminary chemical maps were first acquired using particle induced X-Ray emission (PIXE) to facilitate the selection of specific regions of metal and silicate, where ERDA was then performed. The increased hydrogen abundance in the silicate suggests its lithophile behavior. The elongated shape observed in the chemical maps, compared to the BSE photomicrograph, is due to a spatial resolution 4 times lower in the vertical direction of PIXE and ERDA acquisitions.

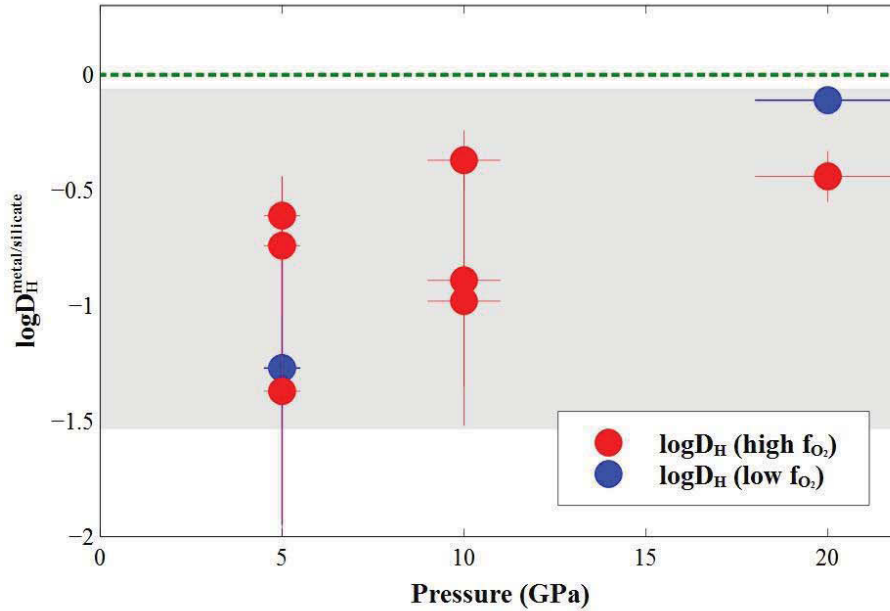


Fig. 2: Hydrogen partitioning between metal and silicate ($\log D_H^{\text{met-sil}}$) as a function of experimental pressure. Red and blue circles represent experiments performed at oxygen fugacities above IW-2 and below IW-3.5, respectively. The green dashed line at $\log D_H^{\text{met-sil}} = 0$ indicates the limit between lithophile (below) and siderophile behavior (above). The gray area encompasses the range of D_H values determined from our experiments, all of which indicate lithophile behavior.

Table 1: Experimental conditions and compositions of recovered samples.

Sample	T(K)	P (GPa)	$\log f_{O_2}^\xi$	Ni^{met} (wt%)	Co^{met} (wt%)	Si^{met} (wt%)	C^{met} (wt%)	S^{met} (wt%)
V1	2245	5	-1.37	8.7	4.43	0.07	4.21	0
W8	2125	5	-1.04	8.37	4.21	0.01	5.48	0
W16	2020	5	-1.45	9.59	4.17	0.014	4.86	0
W12	2375	10	-0.95	9.37	4.35	0.018	5.69	0
W19	2125	10	-0.68	10.2	4.13	0.012	5.74	0
W34	2700	21	-1.21	7.9	3.93	0.03	7.50	0
SiW1	2240	5	-3.75	8.06	3.56	8.68	2.99	0
SiW8	2775	20	-3.54	8.7	3.26	5.1	5.44	0
SW3	2325	10	-0.20	3.71	n.d.	0.01	3.51	27.22

^ξ Oxygen fugacity is given relative to the Iron-Wüstite buffer (13). "n.d" stands for "not detected". Detailed compositions of the silicate and metal phases in the recovered samples are given in Tables S1 and S2, respectively.

Table 2: Hydrogen concentrations in coexisting silicate and metal phases. We also report the metal-silicate partition coefficient of hydrogen ($D_H^{met-sil}$). Numbers in parentheses are the associated 1σ uncertainties. All values are obtained by Elastic Recoil Detection Analysis (ERDA), except for sample W12.

Sample	H in silicate (ppm)	H in metal (ppm)	D_H
V1	402 (100)	19.5 (7.9)	0.048 (32)
W16	452 (113)	75 (17)	0.166 (81)
W8	665 (166)	120 (30)	0.181 (91)
W12	353 ^s (88)	59 (12)	0.167 (77)
W19	1234 (309)	63.4 (5.5)	0.051 (17)
W34	752 (188)	254 (53)	0.34 (15)
SiW1	465 (116)	18.9 (7.8)	0.041 (27)
SiW8	678 (170)	524 (89)	0.77 (32)
SW3	541 (135)	23.6 (1.9)	0.044 (14)

^s Value in the silicate phase determined using the Al-proxy calculation (see Suppl. Material and (13)) because of a lack of ERDA measurements.

4.3 Supplementary Materials

Cette section présente les données supplémentaires nécessaires à la compréhension détaillée de l'article précédent. Ces données sont également en cours de révision au journal *Science Advances*.

Supplementary Materials for

Low hydrogen contents in the cores of terrestrial planets

V. Clesi^{1,*}, M.A. Bouhifd^{1,*}, N. Bolfan-Casanova¹, G. Manthilake¹, F. Schiavi¹, C. Raepsaet², H. Bureau³, H. Khodja² and D. Andrault¹.

*Correspondence to: A.Bouhifd@opgc.univ-bpclermont.fr and
v.clesi@opgc.univ-bpclermont.fr

Experimental Methods

Sample compositions

Starting materials consisted of 50-50 wt% mixtures of a synthetic silicate CI-chondrite model composition and Fe-rich alloys. The composition of the silicate fraction is 49.6 wt% SiO₂, 35.1 wt% MgO, 8.5 wt% FeO, 3.5 wt% Al₂O₃, and 3.3 wt% CaO, similar to a previous study (19). We added up to 0.5 wt% V₂O₃, Cr₂O₃, and MnO. The Fe-rich alloys were mixed from metallic powders, with a basic composition of 85 wt% Fe, 10 wt% Ni, and 5 wt% Co. Then, the experimental f_{O_2} was monitored between IW-2 and IW-5 by addition of up to 10 wt% Si to the metal (13). In run products, such f_{O_2} conditions correspond to FeO contents in the silicate phase ranging from ~0.2 (low f_{O_2}) to ~6.5 wt.% (high f_{O_2}). In some cases, FeS was added to the starting material, reaching a maximum S content of 27 wt% in the metal (all compositions reported in Tables S2 and S3). Finally, the bulk water-content was controlled by adding Al(OH)₃ to the sample mixture. This phase completely dehydrates into water and corundum at high pressure and temperature.

Choice of capsule

We performed test experiments to check water loss in our samples at 1–3 GPa and 1623–1873 K, using a piston-cylinder apparatus (experimental methods are reported elsewhere (20)). We used either a single graphite capsule or double-capsules with inner Au₈₀Pd₂₀ (or graphite above 1873 K) and outer Pt capsules. Experimental durations for these tests were between 2 and 20 minutes. In both set-ups and at all tested durations, we found good agreement between water contents measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) in the quenched silicate melt and those estimated from the Al-proxy (based on the amount of Al(OH)₃ added to the starting material, see (13)). Thus, a single graphite capsule was used for all further experiments, and durations were limited to ~2 minutes. Graphite capsules have the added advantage of stability at the extremely high temperatures relevant to magma oceans on terrestrial planets such as Earth and Mars (21).

Semi-quantitative analysis of carbon content in the quenched Fe-alloys found an increase from ~3 to ~7 wt% C with increasing pressure (Table S2). This trend is in good agreement with previous studies on metal-silicate partitioning (22, 23), as well as the thermodynamics of carbon solubility in metallic alloys (24, 25). The presence of C in the Fe-alloys is taken into account by the thermodynamical model developed in this study (Table S3).

Sample synthesis at high pressure and temperature

Experiments were conducted using the 1500-tons multi-anvil press at the Laboratoire Magmas et Volcans. Experimental conditions and pressure calibrations were similar to

those described previously (26). Experiments at 5–10 and 15–20 GPa were performed using the 14/8 (MgO-doped octahedral of 14-mm edges and WC anvils with 8-mm truncation) and 10/4 assemblies, respectively. Samples were first compressed to the desired pressure before progressive heating to the target temperature. Stepped LaCrO₃ furnaces were used to reduce the temperature gradient in the axial direction. The sample temperature was monitored using a W₉₅Re₅-W₇₄Re₂₆ (C type) thermocouple, whose junction was in contact with the top of the graphite capsule. No pressure correction was made for the thermocouple emf, which, in addition to the variations of temperatures during experiments, yields an uncertainty of ±100 K. In the event of thermocouple loss, the heater power was used to estimate sample temperature. Samples were held at maximum temperature for 1–2 min, which is sufficient to achieve equilibrium between silicate and metallic liquids (see (19) and references therein). Finally, samples were quenched at ~100 K/s by shutting off power to the heater.

The recovered octahedral pressure media was mounted in epoxy, mirror polished, and carbon coated under vacuum. At experimental pressures above 10 GPa, the graphite capsules transformed into diamond, thus requiring diamond-based polishing tools. To avoid atmospheric contamination, samples were stored in a dry furnace at 50 °C.

Water content determination

We employed various methods to determine the water contents of coexisting metal and silicate phases:

(i) The Al-proxy method provides the bulk water content of the sample. This method is based on the Al content of the quenched silicate phase as measured by electron probe microanalysis (EPMA), and exploits the fact that water was added to the starting material by addition of a known amount of $\text{Al}(\text{OH})_3$. Details of this method and calibration to FTIR and Raman spectroscopic measurements are reported elsewhere (13).

(ii) Raman spectroscopy (see below) was performed locally on the surface of the quenched silicate phase to obtain an independent water content measurement (e.g. (27)). We used these measurements primarily to monitor the homogeneity of the water content in the silicate phase.

(iii) Quantitative H content measurements in both the silicate and Fe-alloy phases were obtained using elastic recoil detection analysis (ERDA, see below and Table 2). For sample W12, we could not analyze the silicate phase using ERDA, and instead use the water content determined using the Al-proxy. We report good agreement, within analytical error, between hydrogen concentrations measured by ERDA and those determined based on the Al-proxy and Raman spectroscopy (Fig. S2). A similar good agreement has been reported for H contents in minerals determined by ERDA and nanoscale secondary ion mass spectrometry (nanoSIMS) (16).

Elastic Recoil Detection Analysis

ERDA was performed on a nuclear microprobe at LEEL CEA Saclay, equipped with a 3.5 MV Van de Graff accelerator. The incident $^4\text{He}^+$ beam of $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ size was scanned over large sample areas of up to $90 \times 90 \mu\text{m}^2$. For extracting protons from the samples with the incident helium beam, ERDA analyses were performed with a grazing angle of 75° . Consequently, the size of the incident beam on the sample is $3 \times 12 \mu\text{m}^2$. The emitted H^+ ions were detected by an ERDA diode. ERDA signals (Fig. S1) were processed using SIMNRA software, taking into account the sample composition (Tables S2 and S3). The detection limit for H with this technique is about 54 ppm by weight H_2O (more details of H content determination by ERDA can be found elsewhere (14, 15)). Simultaneously with ERDA, we performed particle induced X-Ray emission (PIXE), which provided Fe and Si concentration maps (Fig. 1).

Raman spectroscopy

Raman spectroscopy was performed using a Renishaw InVia confocal spectrometer coupled with a Leica DM 2500 M optical microscope and a 532 nm diode laser. Laser power on the sample was reduced to 15 mW and the slit aperture was set to

20 μm . We used a 100x microscope objective and a 2400 grooves/mm grating. These analytical conditions result in a spatial resolution of $\sim 1 \mu\text{m}$ and a spectral resolution better than 1 cm^{-1} . Calibration of the spectrometer was performed based on a Si $520.5 \pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ peak. Raman shifts were recorded from ~ 100 to 1300 cm^{-1} (aluminosilicate network domain) and from ~ 3000 to 3800 cm^{-1} (water domain). Exposure time was set to 30 s and the number of acquisitions varied from 2 to 12, in order to improve the signal-to-noise ratio. Raman spectra were acquired at twelve different positions and depths on each sample (Fig. S4a). Depth profiles between 0 (i.e., sample surface) and 2 μm depths were performed in the glass to define the depth at which the Raman signal is maximized.

Analysis of the Raman peaks was performed using the PeakFit 4.0 software. The area of the broad, asymmetric OH band centered at $\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ was calculated after subtraction of a linear baseline anchored at ~ 2980 and 3790 cm^{-1} (Fig S4a and S4b). In a first pass, we defined an external calibration using different standard glasses (Fig. S4c), whose H_2O contents were determined in advance using FTIR and SIMS (28). This step provides a relationship between the peak area (i.e., the integrated intensity) of the OH band at 3600 cm^{-1} in the glass and the H_2O content (27). We then derived the water content of our samples based on this calibration curve (Fig. S4b).

Thermodynamical model refinement for H metal-silicate partitioning

Least square refinement

Our thermodynamical model (Eq. 4) was refined by a least square regression:

$$Coeff_{min} = (J^T \sigma J)^{-1} J^T \sigma K_H. \quad (5)$$

In this equation, $Coeff_{min} = \begin{pmatrix} A \\ B \\ C \end{pmatrix}$ is the matrix of fitted coefficients, $J = \begin{pmatrix} \frac{1}{T_1} & \frac{P_1}{T_1} & 1 \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{1}{T_n} & \frac{P_n}{T_{1n}} & 1 \end{pmatrix}$

the matrix of parameters (with n the number of data points), K_H the matrix of solubility coefficients, and σ the error matrix.

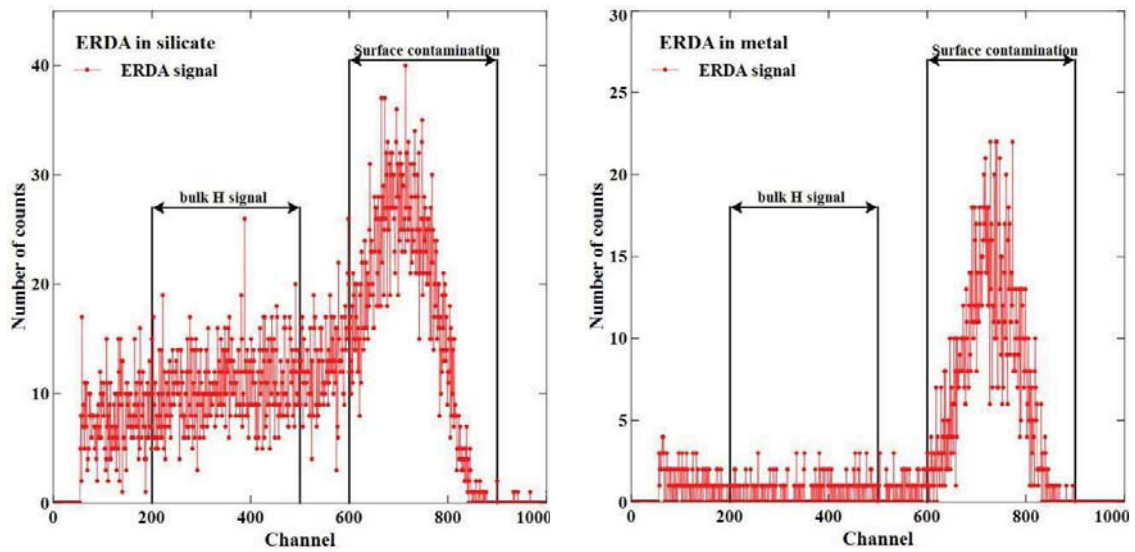


Fig. S1: ERDA signal in quenched silicate melt (left) and metal (right) of sample SiW1. Red dots are the raw ERDA signal, which contains two regions of interest: the low-energy region (channels from ~600 to ~900) corresponds to water contamination on the sample surface, and the high-energy region corresponds to hydrogen in the analytical volume of the sample. Because the first 200 channels are not representative of hydrogen content, we used channels 200–500 to determine H content in our samples. The lithophile character of hydrogen is apparent at first glance, based on the number of counts recorded on the high energy channels of the detector (“bulk H signal”): for this sample, the detector received 10 to 20 counts per channel for the silicate phase, and between 0 to 4 counts per channel for the metal.

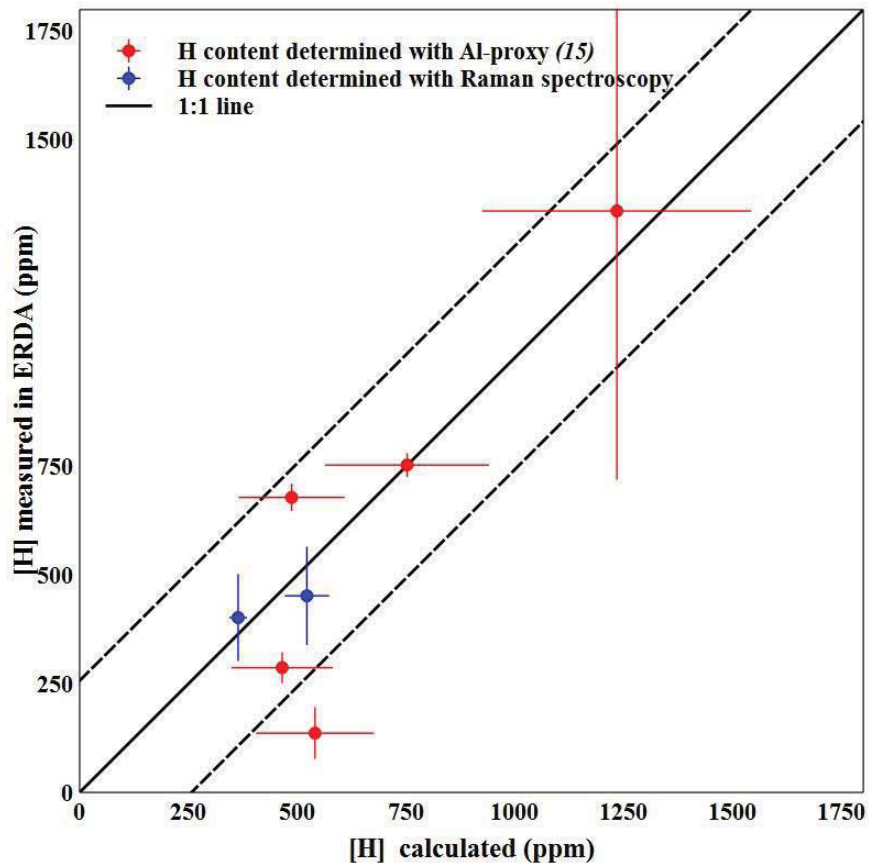


Fig S2: Comparison of H contents measured by ERDA and other techniques for determination of H content in the silicate phase. In addition to ERDA, we measured water contents using Raman spectroscopy at the same sample position (blue dots) and the Al-proxy (red dots; see Methods). Black solid and dashed lines are the 1:1 regression and 1σ uncertainty for H contents (± 250 ppm), respectively.

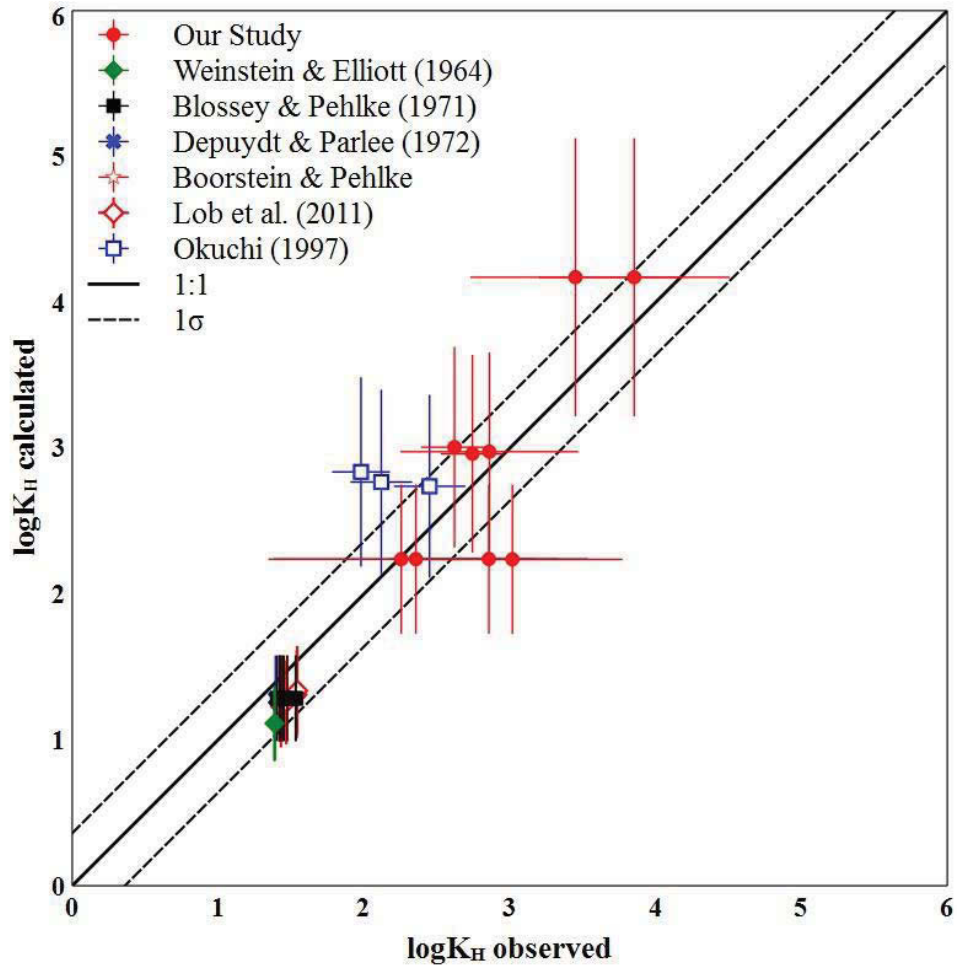


Fig. S3. Comparison between experimental and theoretical K_H values. Theoretical calculations were performed using Eq. 4, with coefficients A, B, and C refined using the multi-linear refinement method (Eq. 5, see text). Black solid and dashed lines are the 1:1 regression and 1 σ uncertainties, respectively.

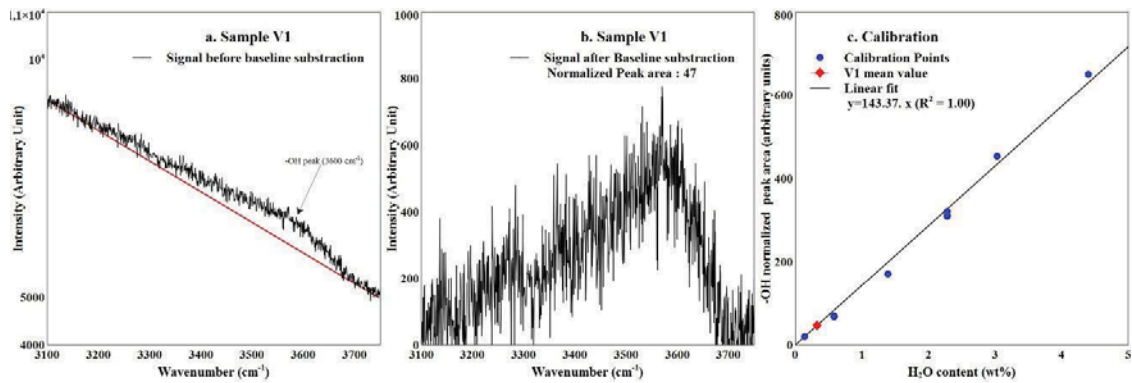


Fig S4: Example of water content determination using Raman spectroscopy: The raw signal (black) measured in the quenched silicate melt of sample V1 is shown (a) before and (b) after subtraction of the linear baseline fit between ~ 2980 and 3790 cm^{-1} (red line). The peak shown in (b) is the signal from structural hydrogen. The area of this OH peak is calculated using the peak-fit program. In (c), blue points are the areas of --OH Raman peaks for different standards, for which the H_2O content was previously determined (28). They define a calibration line (black line). The area of the --OH peak measured for sample V1 (red dot) yields a water content of $0.33 \pm 0.06 \text{ wt}\%$ (corresponding to $362 \pm 65 \text{ ppm H}$) in the silicate phase.

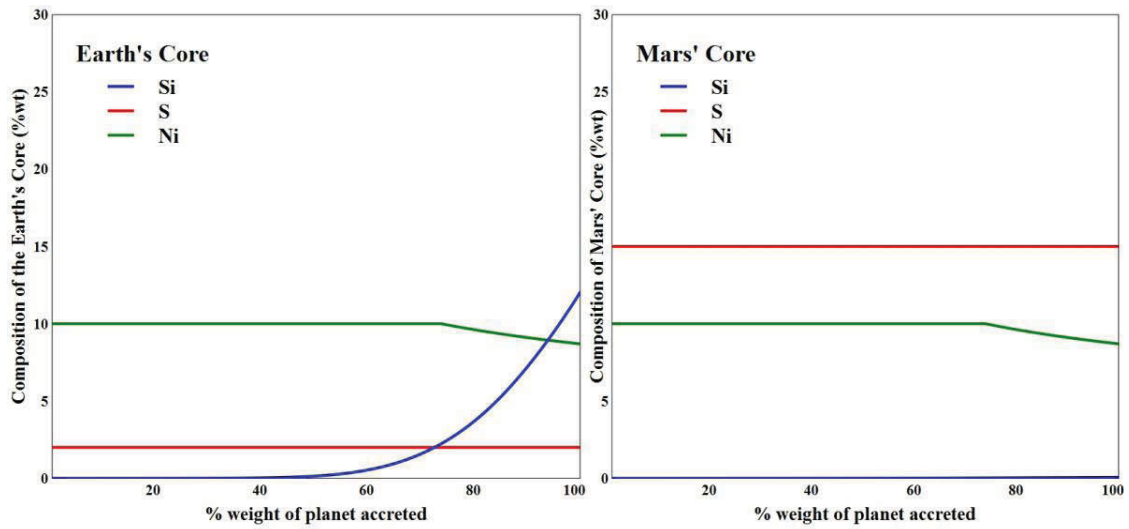


Fig. S5: Evolution of the Earth (left) and Mars (right) core compositions during the course of planetary accretion. Blue lines are silicon content, red lines are sulfur content, and green lines are nickel content. All concentrations are expressed in wt%. Si and Ni contents in both planet are calculated based on their partitioning behavior between the silicate and the metal during accretion (13). Due to the lack of strong geochemical constraints, we fixed sulfur contents at 2 and 15 wt% for the Earth and Mars, respectively.

Table S1: Composition of quenched silicate melts. Major (wt%, left portion of the table) and trace element concentrations (ppm, right portion) measured by EPMA and LA-ICPMS, respectively. Oxygen contents were derived from stoichiometry, assuming all Fe is present as Fe²⁺. Numbers in parantheses are 1 σ errors on analyses.

Element Sample	Si	Al	Fe	Ca	Mg	V	Cr	Mn	Co	Ni	Nb	Ta	O	Total
V1	22.47 (0.15)	1.73 (0.03)	8.57 (0.07)	1.97 (0.05)	19.49 (0.29)	1390 (16)	1506 (37)	3987 (43)	675 (25)	451 (56)	2394 (10)	3216 (28)	43.63 (0.32)	99.02
W8	21.38 (1.06)	6.31 (0.39)	12.28 (1.34)	1.16 (0.34)	13.14 (1.77)	1299 (88)	1668 (151)	2273 (43)	430 (62)	183 (35)	1400 (12)	1499 (22)	42.60 (1.81)	97.75
W16	23.35 (0.26)	2.14 (0.12)	7.88 (0.31)	1.92 (0.07)	18.84 (0.15)	1561 (22)	1841 (47)	4083 (11)	409 (20)	198 (69)	2439 (232)	2652 (89)	43.81 (0.43)	99.26
W12	18.80 (1.54)	4.59 (0.60)	13.51 (1.42)	1.74 (0.14)	16.22 (1.41)	1914 (589)	2456 (915)	3488 (922)	679 (159)	436 (88)	2068 (242)	2104 (220)	40.75 (2.86)	96.93
W19	19.20 (0.43)	7.69 (0.52)	18.55 (1.13)	0.47 (0.12)	16.13 (0.13)	1689 (73)	2711 (778)	3504 (159)	881 (89)	630 (27)	2053 (221)	1849 (191)	41.90 (1.72)	99.51
W34	18.52 (0.34)	4.57 (0.21)	9.87 (0.43)	1.45 (0.20)	16.34 (0.34)	1282 (64)	5199 (405)	3178 (81)	1316 (70)	1551 (128)	1401 (120)	1298 (106)	39.41 (0.69)	96.50
SiW1	29.71 (0.14)	2.25 (0.04)	0.63 (0.08)	1.89 (0.03)	17.59 (0.16)	71.55 (2.23)	162 (32)	1720 (12)	19.4 (3.6)	10.4 (2.9)	9.5 (1.3)	168 (1.6)	48.37 (0.71)	100.66
SiW8	23.87 (1.20)	2.43 (0.16)	0.69 (0.06)	0.86 (0.07)	22.62 (1.22)	232 (126)	356 (142)	1977 (920)	116 (42)	369 (81)	50 (25)	438 (195)	44.83 (19.7)	95.65
SW3	13.38 (1.20)	6.11 (1.59)	26.33 (1.68)	0.22 (0.19)	15.75 (1.48)	2125 (14)	n.d.	1802 (48)	1410 (67)	353 (48)	n.d.	516 (100)	38.69 (1.59)	101.12

“n.d.” stands for not detected.

Table S2. Composition of metals: Major (wt%, left portion of the table) and trace element concentrations (ppm, right portion) measured by EPMA and LA-ICPMS, respectively. Numbers in brackets are 1 σ errors on analyses.

Element Sample	Fe	Ni	Co	Si	S	V	Cr	Mn	Nb	Ta	C ¹
V1	81.77 (0.26)	8.70 (0.32)	4.43 (0.10)	0.07 (0.12)	-	683 (22)	1627 (54)	102 (4)	154 (48)	12 (0.42)	4.76
W8	80.75 (1.63)	9.59 (1.67)	4.17 (0.18)	0.01 (0.01)	-	194 (63)	418 (49)	208 (75)	142 (54)	135 (50)	5.48
W16	83.01 (0.21)	8.37 (0.24)	4.21 (0.06)	0.014 (0.0007)	-	169 (14)	530 (200)	21 (0.43)	24 (21)	2 (1)	4.86
W12	80.58 (0.64)	9.37 (0.75)	4.35 (0.16)	0.018 (0.004)	-	80 (10)	444 (47)	34 (2)	7.9 (0.2)	0.44 (0.03)	5.69
WMA19	80.34 (0.23)	10.2 (0.24)	4.13 (0.06)	0.012 (0.0007)	-	648 (40)	2832 (153)	230 (28)	45.9 (6.3)	2.8 (0.2)	5.74
WMA34	81.06 (0.46)	7.90 (0.40)	3.93 (0.07)	0.03 (0.03)	-	150 (27)	2390 (0.01)	155 (19)	11.69 (0.003)	242 (25)	7.50
SiWMA1	76.72 (0.33)	8.06 (0.24)	3.56 (0.11)	8.68 (0.29)	-	1492 (41)	2018 (77)	1236 (59)	1634 (35)	1565 (28)	2.99
SiWMA8	77.62 (0.25)	8.70 (0.05)	3.26 (0.07)	5.10 (0.06)	-	3970 (85)	7217 (2920)	5051 (28)	n.d.	n.d.	5.43
SWMA3	65.21 (1.25)	3.71 (0.28)	n.d.	0.01 (0.001)	27.22 (0.77)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	4.12

“n.d.” stands for not detected.

¹ Carbon contents are calculated as the difference between 100% and the sum of all other element concentrations, assuming negligible O content.

Table S3. Interaction parameters between hydrogen and each element i present in the metal (from (12)). $\varepsilon_H^i(T_0)$ is reported for the reference temperature $T_0 = 1592$ °C. Interaction parameters (ε_H^i) for our Fe-alloys at experimental conditions were calculated using $\varepsilon_H^i(T) = (T_0/T) \cdot \varepsilon_H^i(T_0)$.

Element i	$\varepsilon_H^i(T_0)$
Ni	-0.00116
Co	0.00075
Si	0.026
S	0.0174
C	0.065

4.4 Conclusions

Ces nouvelles données permettent d'affirmer que l'hydrogène ne peut pas être considéré comme un élément majeur des noyaux planétaires, en contradiction avec les interprétations d'études précédentes (Yagi et Hishinuma, 1995; Okuchi, 1997). De ce fait, l'eau présente dans un océan de magma profond se trouve essentiellement dans le manteau, participant à l'oxydation de ce dernier (cf. Chapitre 3). L'hydrogène libéré lors de l'oxydation du fer par l'eau ne va donc pas être incorporé aux noyaux planétaires, si ce n'est dans des proportions négligeables (quelques ppm). Il est donc fortement probable que la majorité de l'hydrogène soit perdu dans l'espace, par dévolatilisation (Erkaev *et al.*, 2014; Sharp *et al.*, 2013), ou participe à la formation d'une atmosphère primordiale plus ou moins épaisse (Zahnle *et al.*, 1988; Hirschmann et Dasgupta, 2009).

Chapitre 5

Etude numérique de l'équilibre métal-silicate : implications sur les modèles de formations des planètes.

5.1 Résumé du travail en préparation

Problématique

Nous avons effectué quelques dizaines d'expériences de partage métal-silicate à haute pression, ce qui nous a permis de construire des modèles de formation des planètes pour Mars et pour la Terre. Dans ces modèles, nous avons considéré deux hypothèses :

- L'équilibre thermodynamique des réactions d'échanges entre métal et silicate est atteint à chaque pas d'accrétion, sans qu'il n'y ait de blocage cinétique
- L'ensemble de la phase silicatée ainsi que l'ensemble de la phase métallique (qui formeront le manteau et le noyau de la planète) sont entièrement affectés par cet équilibre à chaque pas d'accrétion

La deuxième affirmation est à nuancer : de nombreux auteurs ont montré que les régimes d'écoulement du métal à travers l'océan magmatique profond ont une influence quant à l'étendue du noyau ou du manteau qui a pu être affectée par les réactions d'échanges (Rubie *et al.*, 2003, 2011). De ce fait, l'équilibre complet entre le noyau et le manteau des planètes en formation supposé lors de la construction des modèles d'accrétion (Chapitres 3 et 4) doit être nuancé.

Etude numérique effectuée : modélisation utilisant COMSOL Multiphysics

Des résultats récents montrent l'importance de la viscosité du métal ou du silicate sur les régimes d'écoulement du métal dans un liquide silicaté, que ce soit par modélisation analogique (e.g. [Wacheul et al., 2014](#)) ou numérique (e.g. [Samuel, 2012](#)). Nous avons donc tenté d'évaluer quantitativement le volume de silicate contaminé par des éléments sidérophiles, ainsi que le volume de métal contaminé par un élément lithophile pour des viscosités variables de silicate et de métal. Nous avons utilisé le logiciel COMSOL 5.0. et son solveur intégré, qui permet de construire rapidement des modèles numériques combinant plusieurs physiques (grâce aux modules intégrés). Nous avons pu ainsi évaluer l'effet de la viscosité du silicate et du contraste de viscosité entre métal et silicate sur la contamination chimique du silicate par un élément sidérophile, et du métal par un élément lithophile. Les premiers résultats de cette étude nous ont permis de mettre en évidence un rôle important du nombre de Reynolds sur le volume de silicate pouvant être contaminé par un élément sidérophile : plus ce nombre est élevé (i.e. plus la viscosité du silicate est faible), plus le volume de silicate affecté par le diapir de métal sera important. Aucun effet notable du nombre de Reynolds ou du rapport de viscosité n'a pu être observé sur la contamination du métal par un élément lithophile.

Ces premiers résultats nous ont donc conduit à réévaluer la pression d'équilibre maximum nécessaire pour expliquer les abondances en nickel des manteau terrestres et martiens. On passe ainsi d'un océan magmatique terrestre s'étendant jusqu'à une profondeur équivalente à 50 % de la limite noyau-manteau à 75 % de la limite noyau manteau pour des nombres de Reynolds relativement faibles ($Re = 100$). Cela a des implications importantes sur la teneur en Si du noyau terrestre, et la teneur en S du noyau martien.

5.2 Etude Préliminaire : Dynamics of core-mantle separation : influence of metal and silicate viscosity on the thermochemical equilibrium

Le texte présenté ci-après est un travail en préparation pour la revue Earth and Planetary Science Letters, par Clesi et al.

Dynamics of core-mantle separation : influence of metal and silicate viscosity on the thermo-chemical equilibrium

1 Introduction

The most acceptable models of Bulk Silicate Earth (BSE) show that for several siderophile elements, such as Ni or Co, there is a relative enrichment relatively to CI chondrite normalization (Allègre et al., 1995; McDonough and Sun, 1995). The enrichment in moderately siderophile elements (especially Ni and Co) is explained by equilibrium in a deep magma ocean (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012; Fischer et al., 2015, for the most recent studies). This interpretation is based on metal-silicate partitioning experiments, in which both phases are fully molten and both thermodynamical and kinetic equilibrium is attained. This type of scenario favors a rapid core mantle segregation, which is confirmed by isotopic studies on Hf/W and short lived isotopes (Kleine et al., 2002; Jacobsen et al., 2008). If the kinetic equilibrium is well constrained, the extent to which mantle and core equilibrates with each other is model dependant. Indeed, if the metal segregates by forming large diapirs falling through the silicate magma ocean, the timescale of equilibration would be too long to explain the isotopic ratios of Hf/W (Rubie et al., 2003). Therefore, the metal segregates by forming smaller diapirs, or droplets, whose radius are varying between 0.1 to 10 cm, forming an iron-rain into the magma ocean (Rubie et al., 2011). An intermediate scenario combining iron-rain scenario for the first part of segregation in the magma ocean and fall of large diapir also exists, which can explain equilibrium in a deep magma ocean. In such a scenario, the metal falls through the molten silicate in the form of droplets, and then form a metallic pound at the base of the magma ocean. Gravitational instability then allow metal to form diapirs which fall through the solid layer of

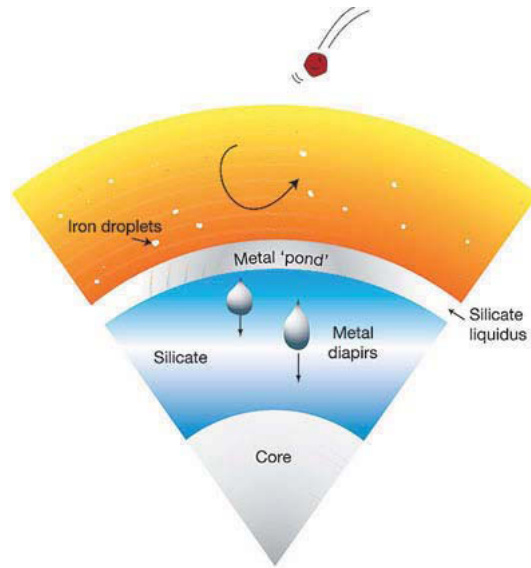


Figure 1: Model of core formation combining iron-rain scenario in the upper molten proto-mantle, and large diapirs originating from a metallic pond at the base of the magma ocean which are falling through the solidified proto-mantle. Our study is focusing on the first phase of this scenario, i.e. the iron-rain through a magma ocean. Indeed, most of the chemical equilibrium happens during this phase, and the last equilibrium is reached during the metal pond phase. Figure from [Wood et al. \(2006\)](#).

the mantle into the proto-core ([Wood et al., 2006](#); [Stevenson, 1981](#)). This type of scenario is presented in Figure 1. This study focuses on the iron-rain phase of core-mantle segregation, during which the chemical equilibrium is reached ([Rubie et al., 2003](#); [Wood et al., 2006](#); [Rubie et al., 2011](#)), large diapir having less chemical interaction with the surrounding fluid ([Ulvrová et al., 2011](#); [Wacheul et al., 2014](#)). In the case of segregation in an iron rain scenario, the extent of magma ocean equilibrium with the core depends on the physics of the metallic flow. The physics of the fluid flow is dependent of various parameters, one of the most important being the viscosity of the surrounding fluid ([Ricard et al., 2009](#); [Samuel, 2012](#)). Numerical ([Samuel, 2012](#)) and analogical ([Wacheul et al., 2014](#)) simulations of a metallic diapir falling through a surrounding fluid with different viscosities showed that the diapir is more stable when surrounding viscosity is increases from low values (~ 1 Pa.s) to high values (~ 100 Pa.s, [Wacheul et al., 2014](#); [Samuel, 2012](#)). It has an impact on chemical equilibrium, since breaking up diapir increases the surface of exchange between metal and silicate and small droplets sink more slowly

than large diapirs (Ulvrová et al., 2011; Wacheul et al., 2014). The efficiency of equilibrium is also increased when the diapir breaks up and internal convection favors homogenization of concentrations in the metallic droplets (Ulvrová et al., 2011).

The thermal state is also important, since diffusion of elements is related to the temperature. Thermal state of the primitive earth is related to the giant impacts which triggered the melting of silicate and metal, leading to the formation of deep magma oceans (e.g. Tonks and Melosh, 1993; Šrámek et al., 2010). When planetesimals are already differentiated when impacting the growing Earth, their cores break-up into smaller iron part and fall through the magma ocean (Kendall and Melosh, 2016). The thermal evolution after impact depends on several parameters, one of which being the physical properties, including viscosity and thermal conductivity (Monteux et al., 2007; Samuel et al., 2010). Since thermal conductivity is higher in metal than silicate (Stacey and Anderson, 2001; Ni et al., 2015), it is possible that heat partitioning is in favor of the metallic phase (Samuel et al., 2010), which implies the presence of hotter metal diapirs falling through colder silicate melt. Furthermore, it is probable that already differentiated impactors have hotter core than the magma ocean, which also favors the possibility of hotter metal falling through the silicate magma ocean (Canup, 2004).

Finally, the dynamical models of metal-silicate segregation does not take into account the chemical reactions between both phases, the problem of chemical equilibrium being calculated by resolving equation of elemental diffusion. On the other hand, models of mantle-core segregation based on experimental data usually assume a complete equilibrium between mantle and core (see recent papers of Boujibar et al., 2014; Fischer et al., 2015; Clesi et al., 2016). Therefore, the goal of this study is to use experimental data in a dynamic model of metal-silicate segregation, to characterize the influence of viscosity and chemical equilibrium on the global equilibrium rate in a magma ocean. To do that, the most relevant methods are analogical and numerical modeling (e.g. Samuel and Tackley, 2008; Šrámek et al., 2010; Deguen et al., 2011; Wacheul et al., 2014). We favored numerical modeling, using COMSOL modeling software. This approach allows a quick glance on the chemical equilibrium for two elements types: siderophile elements ($D^{\text{met/sil}} > 1$) and lithophile elements ($D^{\text{met/sil}} < 1$). The numerical simulations is more practical to study the combination of different phenomena happening at the same time than the analogical simulations. Indeed, it is complicated to find analogs to both metal and silicate which will react exactly like these two phases, and more complicated to find analogs that

behave chemically and physically in the same way as molten metal and molten silicate. Given the limitations of analogical experiments for multiple physical modeling, we chose to perform numerical simulations of a falling metallic sphere into a molten silicate. The goal of these simulations is to combine heat transfer and chemical diffusion calculations for different types of flow. In particular, our simulations lead us to explore the contamination of a silicate column by an excess of siderophile element initially present in the diapir, and the contamination of the diapir by an excess of a lithophile element initially present in the silicate.

The goal of the study is to improve the model of planetary accretion and core-mantle segregation built from experimental values. Since viscosity influences the type of flow (Samuel, 2012), and the type of flow is crucial to core-mantle equilibrium modeling (Rubie et al., 2003; Wood et al., 2006; Rubie et al., 2011), viscosity must have an influence on the extent of core-mantle equilibrium. Furthermore, the equilibrium depends on the values of partition coefficients ($D^{\text{met/sil}}$), which depend on pressure, temperature, oxygen fugacity and composition of metal and silicate (e.g. Righter, 2011). Therefore we tested the contamination of silicate by generic siderophile elements with three different values of $D^{\text{met/sil}}$ (1000, 250 and 10) and a generic lithophile element with $D^{\text{met/sil}} = 0.1$. These values correspond to the behaviors of moderately siderophile elements at different conditions of pressure, temperature or f_{O_2} (see section 2.2.1). In all the simulations, we also look at the thermal diffusion into the silicate from a hotter diapir, so as to confirm the influence of viscosity on the thermal state of early planets already shown by others (e.g. Monteux et al., 2007; Ke and Solomatov, 2006, 2009; Šrámek et al., 2010).

As a result to these simulations, we evaluate the contamination of a silicate volume by a small metallic diapir as a function of silicate viscosity (varying from 0.01 Pa.s to 100 Pa.s), viscosity ratio between metal and silicate and time. We thus parameterized the effect of varying viscosity on metal/silicate equilibrium, and we used this parameterization to re-evaluate models of core-mantle segregation based on experimental data (Clesi et al., 2016). We show that changing the viscosity of the silicate magma ocean changes the maximum extent of the magma ocean necessary to explain the abundances of Ni in the Earth's and Mars' mantle. The complete equilibrium assumed in previous studies can only be obtained for low values of silicate viscosity (0.01 Pa.s and less). For a high viscosity magma ocean (silicate viscosity over 100 Pa.s), the magma ocean needs to be as deep as 75 % of core-mantle boundary (~ 2200 km) depth for the Earth and 60 % of CMB depth (~ 1150 km) on Mars.

2 Methods

2.1 COMSOL Multiphysics software equations

To model the fall of a metallic droplet into a silicate liquid, we use the software COMSOL Multiphysics 5.0. which includes several modules, with pre installed solver for the different physics. Three physics have been studied to model the fall of an iron droplet : fluids mechanics (laminar two-phase flow), heat transfer in fluids and element transfer in dilute solutions.

In each module, a set of equation is defined, which are calculated at each step, for initial conditions chosen by the operator. These equations are described for each module in the different following subsections. The parameters we used in these equations are described in Table 1.

2.1.1 Equations of fluid flow: the "Laminar Two-phase flow" module

The first COMSOL in-built module we used in this study is the "Laminar Two-phase Flow, level set" module, which define a set of equations to be solved numerically with the finite element method. The two first equations are equations 1 and 2, which are the Navier-Stokes equations:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla P + \nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)] + \rho \mathbf{g} + \mathbf{F}_{st} \quad (1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

Equation 1 described the momentum conservation, with the acceleration of the fluid ($\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t}$) and the inertial term ($\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u}$). This terms are linked to several parameters:

- The first term on the right side of the equation ($-\nabla P$) is the effect of pressure on the velocity field. The second term ($\nabla \cdot [\mu(\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)]$) is the component representing the viscous forces effect on the fluid.
- The second term ($\rho \mathbf{g}$) is the gravitational force that applies on the whole domain.
- The third term (\mathbf{F}_{st}) is the surface tension forces, calculated by COMSOL following $\mathbf{F}_{st} = \nabla \cdot (\sigma(\mathbf{I} - \mathbf{nn}^T)\delta)$, where σ is the surface tension coefficient, \mathbf{I} is the identity vector, \mathbf{n} is the vector normal to the surface of interest and δ is a Dirac function located at the interface.

Parameter	Name	Values in this study
All models		
ρ	Density of the fluid	silicate: 3300 - metal: 8000 kg.m ⁻³
t	Time	1-5 s
\mathbf{u}	Velocity vector	m.s ⁻¹
Two-phase flow		
P	Pressure of the fluid	1 atm
μ	Dynamic viscosity of the fluid	10 ⁻² - 10 ⁴ Pa.s
g	Acceleration of gravity	9.81 m.s ⁻²
l	Distance fluid - initial interface	m
F_{st}	Surface tension force	Calculated for $\sigma = 1$ N.m ⁻²
Φ	Volume fraction of the fluid	silicate: $\Phi < 0.5$ metal: $\Phi > 0.5$ no unit
ϵ_{ls}	Width of interface between fluids	0.5 cm
Heat Transfer		
C_p	heat capacity at constant pressure	silicate: 1200, metal: 500 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
T	Temperature of the fluid	1700-2000 K
k	Thermal conductivity of the fluid	silicate: 5, metal: 100 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
Q	Heat Source	0 W.m ⁻³
Transport of Diluted Species		
c_i	Concentration of element i	mol.m ⁻³
D_i	Diffusion coefficient of element i	10 ⁻⁶ m ² .s ⁻¹
R_i	Reaction rate for element i	mol.m ⁻³ .s ⁻¹
N_i	Molar flux of element i	0 mol.m ⁻² .s ⁻¹

Table 1: Parameters and variable used in this study. When no values are precised, the variable is calculated or is precised in the text later on (depending on the study).

- Since the time of simulation is short, we neglected the Coriolis forces in equation 1

Equation 2 is the mass conservation for an incompressible fluid, indicating that there is no variation of density in the same fluid. Since it is a two-phase flow, a third equation is needed to link the phase field (variable Φ) to the Navier-Stokes equation. In our case, phase fields are defined by one variable, defining the silicate when $\Phi = 0$ and the metal when $\Phi = 1$. The limit between the two phases is then set by $\Phi = 0.5$. Since both fluid are moving according to the evolution of the velocity field defined by equations 1 and 2, the dynamic viscosity and the density are defined in equation 1 by $\mu = \mu_{silicate} + (\mu_{metal} - \mu_{silicate}) \times \Phi$ and $\rho = \rho_{silicate} + (\rho_{metal} - \rho_{silicate}) \times \Phi$, respectively. Combining these two definitions in equation 1 yields to the definition of the phase field by equation 3:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \Phi = \nabla \left(\epsilon_{ls} \nabla \Phi - \Phi(1 - \Phi) \frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|} \right) \quad (3)$$

This equation is defining the different domain (metal or silicate) of the simulation :

- $\frac{\partial \Phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \Phi$ is the momentum conservation applied to the phase field.
- $\nabla(\epsilon_{ls} \nabla \Phi)$ define the position of the limit between metal and silicate, i.e. it is the term defining $\Phi = 0.5$.
- $-\nabla \left(\Phi(1 - \Phi) \frac{\nabla \Phi}{|\nabla \Phi|} \right)$ is defining the changes in the phase field due to the movements of the fluid, i.e. when metal phase ($\Phi = 1$) move through the silicate $\Phi = 0$, the change goes through intermediate values of Φ calculated by this term.

2.1.2 Equations of temperature diffusion: the "Heat Transfer for Fluids" module

To calculate the evolution of temperature during the simulations, COMSOL proposes an in-built module linking the velocity and phase fields to thermal diffusion properties. Then it solves the Fourier equation modified for a fluid flow, given by equation 4.

$$\rho C_P \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_P \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (4)$$

In this equation, the canonical Fourier's law for diffusion of temperature in time and space ($\nabla \cdot (k \nabla T)$) is linked to the velocity field by the term $\mathbf{u} \cdot \nabla T$ (advective component) where \mathbf{u} is given by equations 1 and 2. Equation 4 links the diffusion of temperature to the phase field by the expression of density, heat capacity at constant pressure and thermal conductivity

given by $\rho = \rho_{silicate} + (\rho_{metal} - \rho_{silicate}) \times \Phi$, $C_P = C_{P_{silicate}} + (C_{P_{metal}} - C_{P_{silicate}}) \times \Phi$ and $k = k_{silicate} + (k_{metal} - k_{silicate}) \times \Phi$. In our simulations, we did not have any heat source, which set the heat source term (Q) to 0 in all simulations. No terms of viscous heating or adiabatic compression is added.

2.1.3 Equations of chemical diffusion: the "Transport of Diluted Species" module

The chemical diffusion and reactions of elements is described by Fick's law, modified to account for the movement of the phase. The Fick's law is linked to the velocity field and the phase field by equations 5 and 6

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i) + \mathbf{u} \cdot \nabla c_i = R_i \quad (5)$$

$$N_i = -D_i \nabla c_i + \mathbf{u} c_i \quad (6)$$

Equation 5 is Fick's law for diffusion of element ($\nabla \cdot (-D_i \nabla c_i)$) where an advective term ($\mathbf{u} \cdot \nabla c_i$) is added to account for motions in the fluids, and equation 6 is the equation of mass conservation, when there is a source for element i (N_i). c_i is the concentration of element i in the phase of interest.

We assumed the diffusion coefficient (D_i) to be the same for both phases, the link to phase field is made by defining a reaction at the interface between the metal and silicate (i.e. when $\Phi = 0.5$): R_i is defined by the partition coefficient of element i ($D_i^{met/sil}$).

2.2 Time dependant simulation of diapir fall

We combined the three modules of COMSOL in a time dependant solver, using its in-built PARDISO solver, which evaluates, by eulerian method on space and time, a numerical solution for each equation.

2.2.1 Geometry, mesh and boundary conditions

First, we define a geometry for the simulation, among the defined boundaries for the eulerian solver available with COMSOL software geometries, the best choice for our type of simulation would be a 3-D model with a falling sphere inside it, so as to compare our simulation to analogic

simulations (Deguen et al., 2011, 2014; Wacheul et al., 2014). Since this type of simulation is very expensive, in terms of computational time especially for fluid flow simulations, we used a 2D-axisymmetric geometry, which solves the equation on a 2D surface, and use the symmetry conditions to give a 3D output. This is a good mitigation between 2D and 3D simulation when the diapir is not deformed (high viscosity of the falling sphere). When the diapir is fragmented into smaller droplets however, the droplets in the 2D solver become tau-cylinder in the 3D output. This has to be kept in mind when making interpretations of the simulations results. Our simulations will focus on a falling sphere with a radius of 10 cm in a cylinder whose diameter will be set during the calibration of the simulation (Section 3.2).

On this geometry, which fixes the boundaries of the simulation, the calculation has to be made on a small 2D domain defined by the mesh. The mesh in COMSOL is an adapting mesh of triangles, with three main parameters : h_{\max} , h_{\min} and a curving parameter. The h_{\max} parameter give the maximum size of the triangle side, h_{\min} gives the minimum size and the curving parameter give the arc interception for curving triangles at spherical boundaries. The latter parameter is set by default at 0.4 (the unit is cm, being fixed by the choice of geometry). The others are determined during calibration of the simulation by using a resolution study.

The geometry used in this study is presented in Figure 2. In this geometry, a rotational symmetry axis is defined, so as to transform the initial rectangle into a cylinder. The external boundaries define the limit conditions of our simulations. For the fluid flow, the external boundary define two conditions : no loss of material and no friction is allowed at these boundaries. The same boundaries are also isolation boundaries for temperature and chemical diffusion, i.e. the budget in heat and element remains constant throughout the simulation.

2.2.2 Initial conditions and parameters

Mechanical conditions

For the phase flow solver, we set the following initial conditions : \mathbf{g} , ρ , \mathbf{u} , Φ , μ and P . \mathbf{g} is the gravitational acceleration, defined for the entire geometry to -9.81 m.s^{-2} in the z direction. ρ is the density of each fluid, set to 3300 kg.m^{-3} for the silicate and 8000 kg.m^{-3} for the metal. \mathbf{u} is the initial velocity field, set to 0 m/s in each direction. The level set parameter, Φ , is set to 1 in the sphere (defining the metallic area in the simulations) and 0 in the silicate. The viscosities

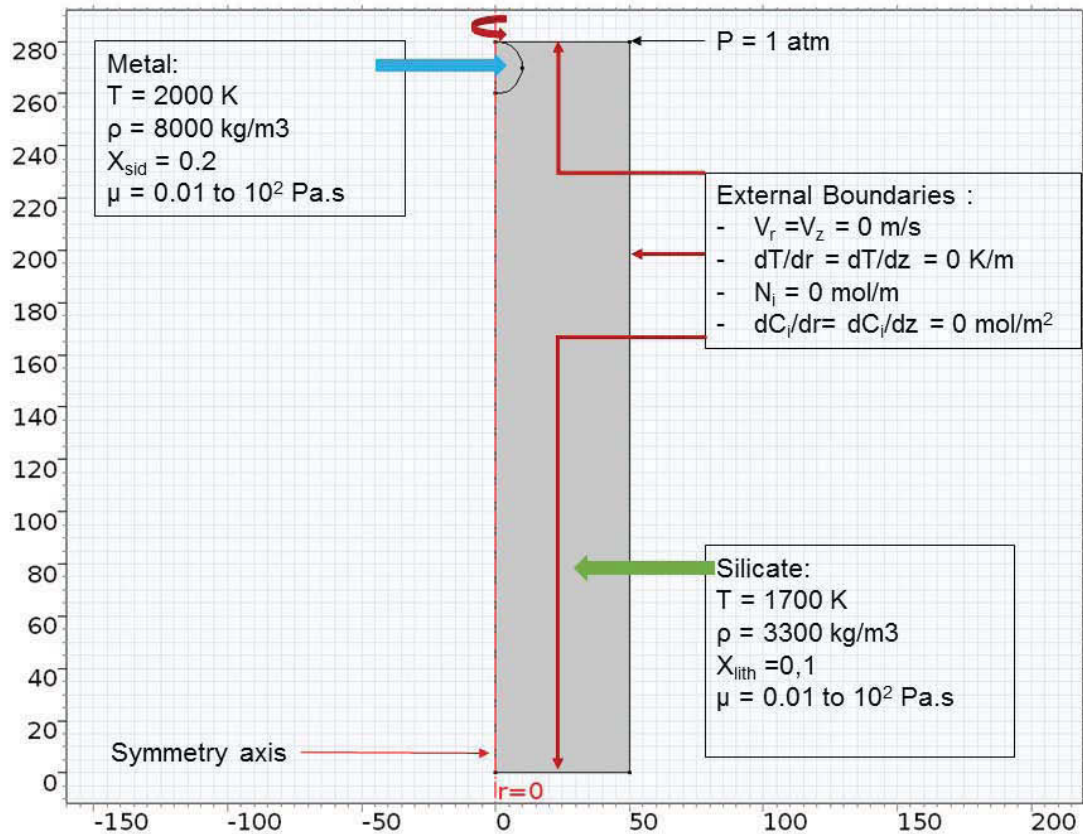


Figure 2: Initial conditions and geometry of the study. The red arrows shows the symmetry axis used to define the 3D output. Initial position and characteristics of the metal is shown by the blue arrow. Initial positions and characteristics of the silicate are shown by the green arrow. Pressure is defined by a punctual constraint shown by the black arrow. X_{sid} and X_{lith} are the initial mass fractions considered for the siderophile and lithophile element in the metal and the silicate, respectively. The boundary conditions are also defined, for the three boundaries shown by darkred arrows.

μ are our main variables, set to 1 Pa.s for both phases during calibration, and to values ranging from 0.01 Pa.s to 10^4 Pa.s during the study, which are the values relevant to study metal-silicate segregation (Wacheul et al., 2014; Deguen et al., 2011; Samuel and Tackley, 2008). P is the pressure in each domain defined by Φ variable, with a default value of 1 atm in each case. Since pressure does not vary during our simulation, neither in space nor in time, this value is purely cosmetic and necessary to launch simulations in COMSOL solver. This low value is also chosen so as to be able to compare the results of our fluid flow with analogical studies performed under this pressure (e.g. Wacheul et al., 2014).

Thermal conditions

For the heat transfer, the initial conditions are simply the initial temperature in each domain, the domains being linked to the velocity field and the ϕ_{ls} variable in the fluid flow module. We set the initial temperature in the metallic phase higher than in the silicate, so as to model the diffusion of temperature post-impact (Samuel et al., 2010). Therefore the initial temperature in our simulations (1700 K) of the silicate is above the melting point of any silicate composition at 1 atmosphere (~ 1500 K for peridotite, ~ 1700 K for chondrites Fiquet et al., 2010; Andrault et al., 2011). The initial temperature in metal cannot be much higher than in the silicate, since the melting temperature of metal is below the melting temperature of silicate (Šrámek et al., 2010; Ulvrová et al., 2011; Kono et al., 2015). We chose to fix it at 2000 K so as to model a moderate heating of silicate by impact (Melosh, 1990) and moderate viscous heating (Senshu et al., 2002). Therefore, initial temperature of metal is not relied on the melting temperature of iron-nickel alloys, but chosen to make the metallic phase a heat source which model heating process during the core-mantle segregation. This model the fact that some impactors could have had hotter core than the magma ocean of the growing planet (Canup, 2004).

Chemical conditions

For the transport of diluted species, the initial concentrations of elements are defined in each domain, and precised for each simulation. On the limit between the two domain we defined a reaction equilibrium between metal and silicate by setting the Nernst partitioning coefficient for the element of interest : $D_M^{met/sil} = \frac{\chi_M^{metal}}{\chi_M^{silicate}}$, where χ_M is the mass fraction of the element M.

The value of $D_M^{met/sil}$ is set so as to get several behavior of the element M:

- $D_M^{met/sil} = 1000$ defines a strong siderophile character, such as Ni or Co at 1 atmosphere (e.g. Capobianco et al., 1993)
- $D_M^{met/sil} = 250$ defines a more moderate siderophile character, such as observed for Ni at pressure of 5 GPa (e.g. Thibault and Walter, 1995; Bouhifd and Jephcoat, 2003; Siebert et al., 2011; Clesi et al., 2016, and references therein).
- $D_M^{met/sil} = 10$ defines an even more moderately siderophile behavior corresponding to either high temperature or low oxygen fugacity partitioning conditions for moderately siderophile element (V, Cr or Mn for instance) between 0-1 GPa (Gessmann and Rubie, 1998; Wood et al., 2008; Tuff et al., 2011); or high pressure high temperature partitioning conditions of Ni and Co (e.g. Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012; Fischer et al., 2015)
- $D_M^{met/sil} = 0.1$ defines a lithophile character such as observed for V, Cr or Mn partitioning at $\log f_{O_2} = -2\Delta IW$ (Clesi et al., 2016, and references therein)

In our simulations, we tested the diffusion of a moderately siderophile element with the different values of partition coefficient described above, noted further on by X_{sid} , and a lithophile element noted X_{lith} . When studying a siderophile behavior, we set the initial concentration at 20%wt of the metallic phase, and 0 %wt in the silicate phase. This define a strong chemical heterogeneity, which will favor the transfer of chemical species to the silicate phase even for high values of partition coefficient. When studying a lithophile behavior, the concentration of X_{lith} in the silicate is set to 10 %wt and to 0 %wt in the metal, in order to create a strong chemical heterogeneity between metal and silicate, which will favor the incorporation of X_{lith} into the metallic phase. To convert the mass fractions in concentration in mol.m^{-3} (which is the unit needed for the resolution in COMSOL module), we chose a molar mass of 55 g.mol^{-1} , which is within the range of the molar masses of the transitions metals we want to study (V, Cr, Mn, Fe, Ni, Co).

3 Calibration of COMSOL Simulation

3.1 Mesh size

To correctly set up the computational domain, two effects need to be accounted:

- (1) Boundary effects, in which the iron droplets touch the outer border of the box, creating artefacts in the velocity field
- (2) Grid resolution, which has to be sufficient to capture the physics of small diapirs fragmentation

To minimize the numerical diffusion of iron during turbulent mixing, we tested several maximum size for the mesh grid component: 10, 5, 2, 1, 0.8, 0.6, 0.4 cm. The simulations were performed in the same initial geometry as in Figure 2, with a silicate and a metal viscosity of 1 Pa.s, and no thermo-chemical component to solve. The precision of the calculation increases as the mesh size decreases. On the other hand, the smaller the mesh grid components are, the longer it will take to complete the calculation. As can be seen in Figure 3, the precision is more or less the same for a mesh components size of 1 cm to 0.6 cm, when the mesh component size of 5 cm and more yields volumes of metal totally out of range. For the rest of the study, we use the maximum size of 1 cm for the mesh grid, which allows a calculation time of few hours (~ 3 hours), when a mesh grid size of 0.6 yields calculation time of a dozen of hours. To increase the precision, COMSOL also allows to set a minimum size of the mesh grid component so as to get an adapting mesh, with smaller elements at the interfaces between the two phases, and larger elements as the distance from the interface increases. For such a mesh, we tested our a minimum sizes of $\frac{1}{x} \times h_{max}$, with x being 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40, 50 and 100. The smaller the elements can get, the better the resolution of droplets will be. We chose in this study to use a mesh size divider of 50, which increase the resolution quite precisely (i.e. the smaller element COMSOL can see is contained within a triangle of 0.02 cm length side), but do not increase the time of calculation significantly. For the other tests we chose a maximum mesh size of 1 cm, which is the simulation in which the volume of metal is the more stable and closest to the theoretical value, and a minimum mesh size of 1/50 cm for the precision of rendered images.

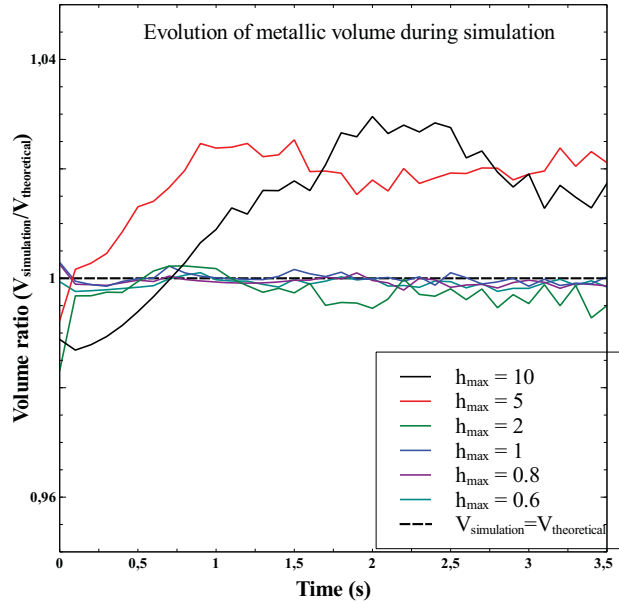


Figure 3: Evolution of metallic volume ratio ($R_{volume} = \frac{V_{simulation}}{V_{theoretical}}$) vs. time of the simulation for different maximum mesh size (h_{max}). The minimum mesh size is given by $h_{min} = h_{max}$. Mesh size is in cm. Theoric volume (dashed line) is calculated for a 10 cm radius sphere. Volume of the simulation is obtained by integration of volume fraction in the metal. As can be seen a grid with 1 cm elements yields diapir volume close enough to the theoretical one, for rapid time of calculation (3 to 4 hours). The precision for 0.8 and 0.6 cm mesh grid is not enhanced, for calculation time of 8 to 12 hours.

3.2 Boundary effects

The other problem to test, for a relatively large initial diapir, is the lateral space needed to avoid friction between the border and the moving diapir. In Figure 4, we can see that for a box size which is 2 or 3 times larger than the diapir radius, there is an inconsistent speed field (in both components) at the end of the simulation. On the other hand, when the box size is 5 times larger than the diapir (Figure 4), the lateral border of the simulation does not influence the velocity field in r or z component. Therefore, the lateral size of our simulations is set to 5 times the radius of initial diapir (50 cm).

The same kind of artefacts can arise if the initial height of the tank that contains the diapir is too small. On the other hand, an initially high reservoir increases the computational time unnecessarily. Therefore we tested several initial height, so as to avoid any inconsistency in the

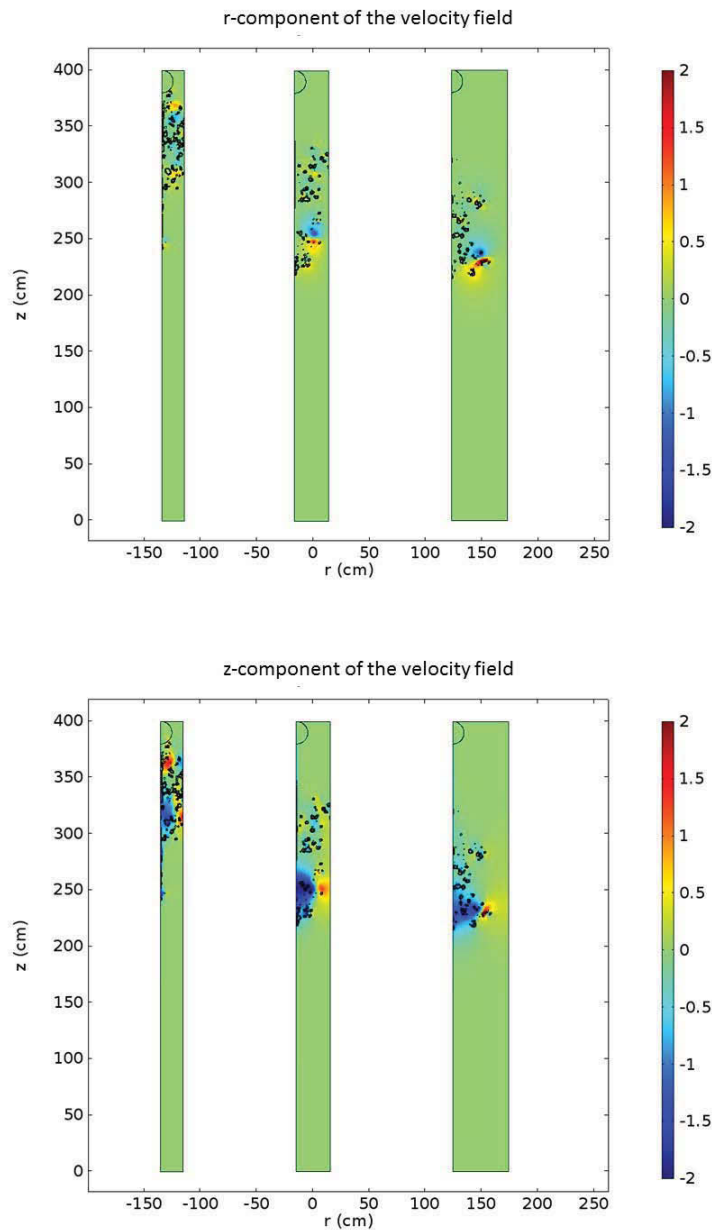


Figure 4: Velocity field for a lateral box size 2, 3 and 5 times (left to right order) larger than the initial diapir radius at the end of the simulation (2 seconds). Top: r component of the velocity field. Bottom: z-component of the velocity field. Values in the legend are in m/s. Black lines are the delimitation of the metallic diapir which broke up in several droplets. Since there is no boundary effect in the latter case, we chose a lateral length of 50 cm for our simulations.

velocity field (i.e. droplets of metal touching the bottom of the simulated box) and limit the increase in calculation time associated with the increase in the height of the box. We can se

from Figure 5 that the diapir "sees" the bottom of the tank at a depth that is 20 times the diapir radius, while the diapir does not "see" the bottom of the tank for a depth 28 times the size of the diapir. Increasing the height of the domain from 28 to 40 times the diapir has no influence on the final velocity field. Therefore, we chose an initial size of 280 cm height for the 50 cm lateral border already chosen. This limitation is due to the choice of time for the simulation. Indeed, a 400 cm box would be relevant for a simulation during more than 2 seconds. On the other hand, one second of simulation increase the calculation time by several hours, and does not bring more significant information. Furthermore, the destruction of the diapir during turbulent flows is more and more efficient as time increases, and yields to difficulties in interpretation of the results, by numerical diffusion of the smallest metallic droplets in the silicate.

3.3 Physics of the fluids flow

To confirm that our model using COMSOL solver is relevant to model metal-silicate fluid interaction, we characterized the motion of a high viscosity diapir falling through a silicate. The dynamical regime of the flow is set by the Reynolds number (Re , Equation 7). For $Re < 1$, the flow is a Stokes' flow, and for $Re = 1 - 500$, the flow is intermediate between Stokes and Newtonian flow. We did not test newtonian flow ($Re > 10^5$) in our study.

$$Re = \frac{\rho_{sil} v R_{metal}}{\mu_{sil}} \quad (7)$$

In equation 7, v is the typical velocity of the diapir in $m.s^{-1}$, R_{metal} is the initial radius of the diapir in m, ρ_{sil} is the density of the silicate in $kg.m^{-3}$ and μ_{sil} is the silicate viscosity in Pa.s. The latter parameter is the parameter of interest in this study, which will be varied in different test simulations. Each time Re number is modified in section 4 and 5, it is because we modified silicate viscosity in the simulation.

Reynolds number, through silicate viscosity, is controlling the stability of metallic diapir, as shown for example in Samuel (2012) :

- In Stokes flow (Re inferior to 1, high viscosity of silicate), the diapir is stable and does not break into droplets. It keeps a spherical to sub-spherical shape (Samuel and Tackley, 2008).
- In intermediate regime flow (Re between 1 and 500, viscosity of silicate between 0.01

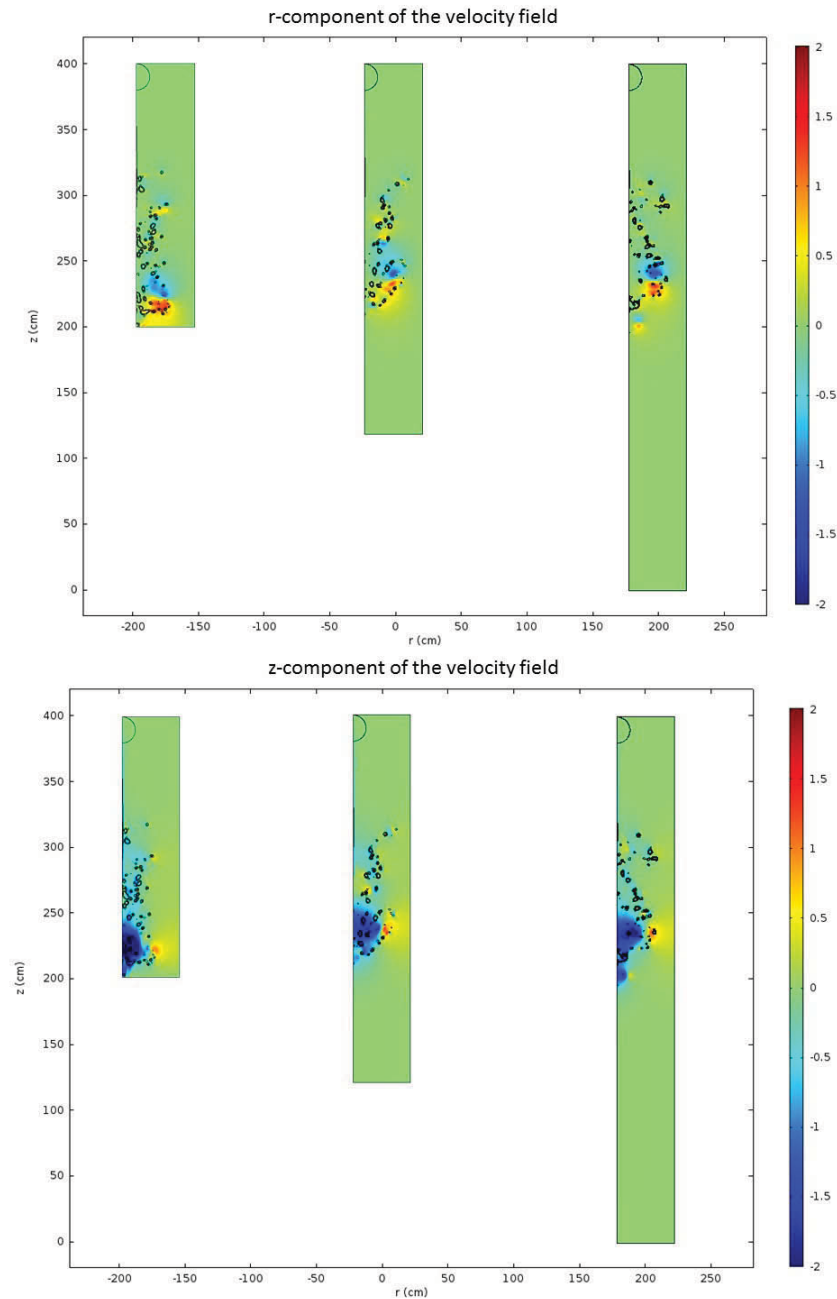


Figure 5: Velocity field for an initial height 20, 28 or 40 times (from left to right) larger than diapir radius (i.e. 2, 2.8 and 4 m) after a 2 second simulation. Top: r component of the velocity field. Bottom: z-component of the velocity field. Values in the legend are in m/s. Black lines are the delimitation of the metallic diapir which broke up in several droplets.

and 10 Pa.s), the diapir deforms through time, and can keep a tau shape for a relatively long time before breaking into droplets (Bonometti and Magnaudet, 2006; Samuel, 2012)

- In Newtonian flow (turbulent regime, high Re and low viscosity of silicate), the diapir

breaks into several droplets very quickly (Wacheul et al., 2014)

We tested different types of flow for a diapir with a viscosity of 1 Pa.s falling through a surrounding silicate with variable viscosity (0.01 to 10^4 Pa.s) setting the values of Re. Associated with these different types of flow, the characteristic velocities are calculated for the Stokes flow and for the intermediate flow following equations 8 and 9, respectively. These formulas are modified from the formula of Samuel (2012) :

$$v_{stokes} = \frac{2(\rho_{met} - \rho_{sil})gR_{met}^2}{9\mu_{sil}} \quad (8)$$

$$v_{intermediate} = \sqrt{\frac{(\rho_{met} - \rho_{sil})gR_{met}}{\rho_{sil}C_D}} \quad (9)$$

The diapir velocities in the simulations are compared to the theoretical values in Figure 6, which shows a good agreement for Stokes flows, and a slight discrepancy between the theory and the simulations for velocities of intermediate flows. The velocity formula for intermediate flow we used is slightly different of Samuel (2012) study, because the constant is dependent on the deformation of the diapir. This explain the discrepancy between theoretical and calculated velocities at 1s for low viscosity silicate in Figure 6. The estimation of the drag coefficient C_D is also a source of error in the calculation because we approximated its value by $C_D = \frac{12}{Re} + 0.3$, following the method of Samuel (2011). In figure 6, we compare the observed velocities to theoretical velocities for each flow dynamic. There is some discrepancy between the observed velocities and the calculated velocities, especially for low viscosity of silicate, because of the diapir break up, which make it difficult to evaluate the "real" velocity of the diapir. In this figure, we define the velocity by the z coordinate where we find a metallic droplet. The problem for intermediate and turbulent flow is that some droplets have also an horizontal movement which lead us to overestimate or underestimate the global velocity. In any case, the discrepancy between theoretical and observed velocities are always less than 1 m.s^{-1} (Figure 6), leading us to conclude that COMSOL simulations are well representative of the reality of diapir flow for intermediate and Stokes flows.

This affirmation can also be assessed qualitatively: the shape evolution of the diapir during the simulation is consistent with analogical studies, such as Deguen et al. (2011) or Wacheul et al. (2014). This visual confirmation is visible on Figure 7, for a higher viscosity ratio simulation (500 Pa.s for the metal and 1 Pa.s for the silicate), compared to a photograph of a flow with

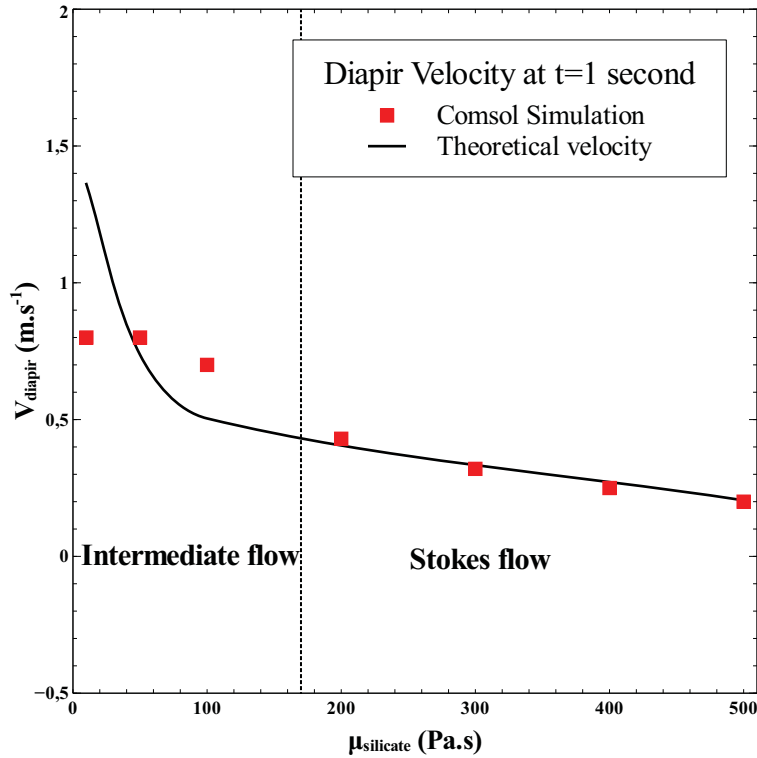


Figure 6: Calculated velocities of diapirs with a dynamic viscosity (μ) of 1 Pa.s, in a silicate of different dynamic velocity. Red square are the velocity calculated, and black circles are the theoretical velocity for each viscosity. The point at 500 Pa.s is in a Stokes dynamical regime, with perfect fit to equation 8. For the other points, the velocity in intermediate flow is depending on the deformation of the diapirs which have low viscosities. Since this parameter is not well known, it explains the difference between observed and theoretic value.

comparable viscosity ratio in [Wacheul et al. \(2014\)](#).

The velocity of the flow is less dependent on the viscosity of the metal diapir than on the viscosity of the surrounding silicate. As can be seen in [Figure 8](#), for the same silicate viscosity, the viscosity of the metal diapir does not change significantly the diapir velocity at 1 s., until it reaches 10^4 Pa.s. For such a high viscosity, the diapir is deformed slowly, and does not reach its terminal velocity given by equations 8 or 9. Therefore the timescale of the study is not relevant for a high viscosity of the metal. In any case, this high viscosity diapirs are not likely to happen in reality, the viscosity of liquid metal being in the order of 10^{-2} to 10^2 Pa.s depending on the composition, temperature and pressure ([Liebske et al., 2005](#); [Kono et al., 2015](#)).

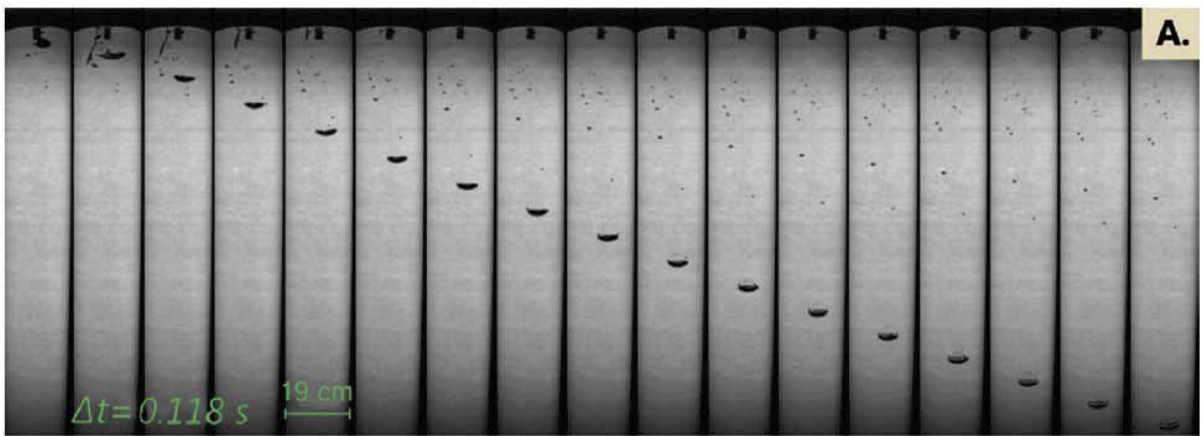
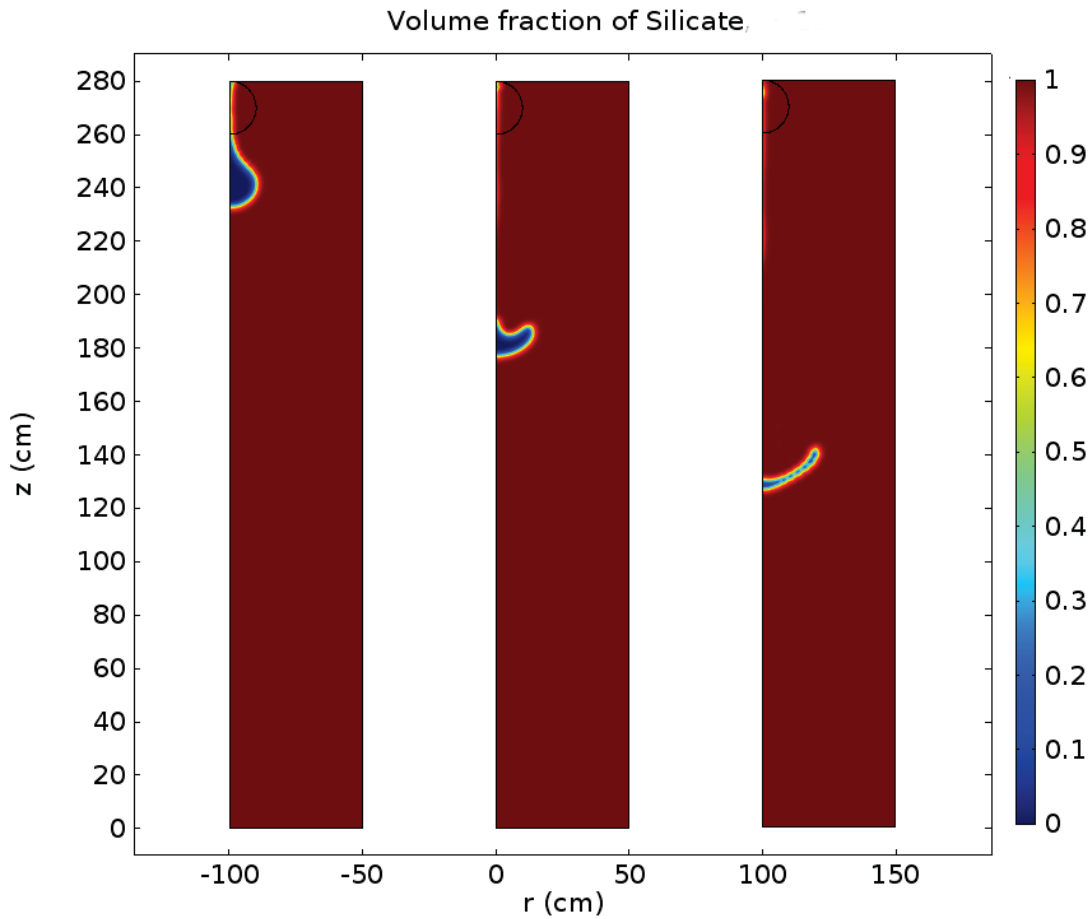


Figure 7: Top: Evolution of a viscous diapir with a viscosity of 500 Pa.s falling through a silicate fluid with a viscosity of 1 Pa.s. Snapshots are taken at 0.5, 1 and 1.5 seconds. In the latter time, diapir starts to break-up. This behavior is consistent with previous analogical studies. Bottom: Evolution of a diapir in a surrounding fluid with comparable viscosity ratio from [Wacheul et al. \(2014\)](#). The deformation in this study is qualitatively close to our numerical simulation.

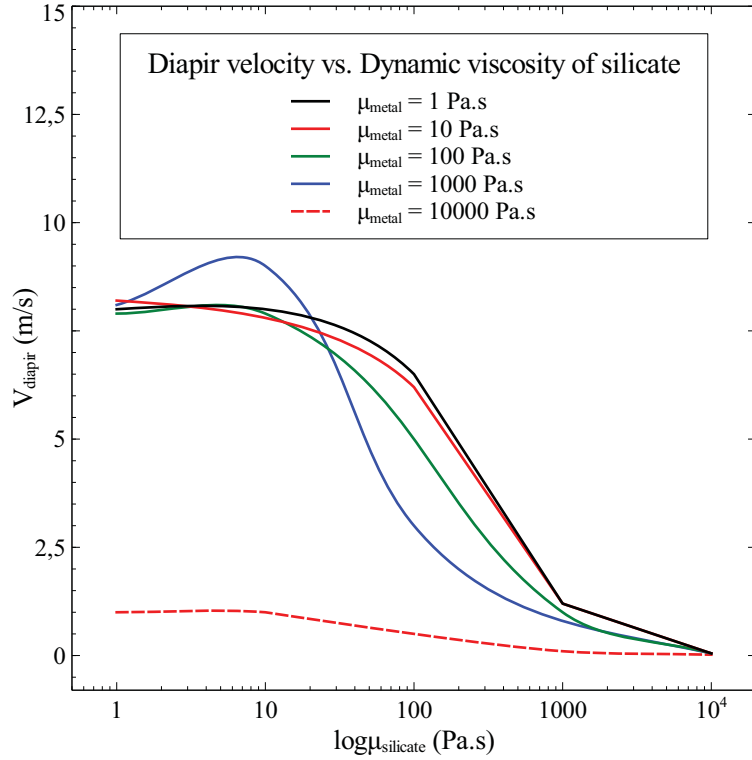


Figure 8: Velocity of the diapir (m/s) at 1 second as a function of silicate viscosity (log scale in Pa.s). The circles are the results for a metallic viscosity of 1 to 10^3 Pa.s, and the red cross for the viscosity of 10^4 . In the latter case, the viscosity of metal is so high that the diapir does not deform enough to move. Therefore the difference of velocity for the high viscosity flow with the others is explained by the fact that terminal velocity given either by equation 8 or 9 is not yet reached at $t = 1$ s.

3.4 Temperature diffusion

3.4.1 Simulation of temperature diffusion with no motion

We also tested, without any motions in the fluid, the validity of temperature diffusion equation during a simulation of temperature diffusion between two rectangular domains : one with metallic characteristics (ρ , C_p and k), with initial temperature of 2550 K, in contact with the silicate domain with an initial temperature of 1700 K. The external boundaries of this rectangular domain are adiabatic, so as to get the same boundary conditions in our simulations (Figure 2). Results of temperature diffusion are described in Figure 9. The evolution of temperature in both bodies at different point in time shows a good agreement with the theoretical values: temperature profiles are similar to the equation of temperature diffusion in space and time for

infinite domains (Equation 10, derived from Fourier's law (Equation 4).

$$T(x, t) = \frac{T_0^{sil} + T_0^{met}}{2} + \frac{T_0^{sil} - T_0^{met}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_T t}} \right) \quad (10)$$

In equation 10, T_0^{sil} and T_0^{met} are the initial temperatures of silicate and metal in K, t is time in seconds, x is the distance from the heat source in m, D_T is the temperature diffusion coefficient in $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Comparison between equation 10 theory and values given by the solver at a given time in figure 9 shows a small difference between COMSOL solver and theory of temperature diffusion. This difference is explained by the fact that theory is based on diffusion on infinite domain on both sides, whereas the domains in COMSOL simulation are finite, with adiabatic external boundaries. It explains the higher values of temperature yielded by the COMSOL simulation, therefore the Heat transfer in fluid module yields correct results for temperature diffusion.

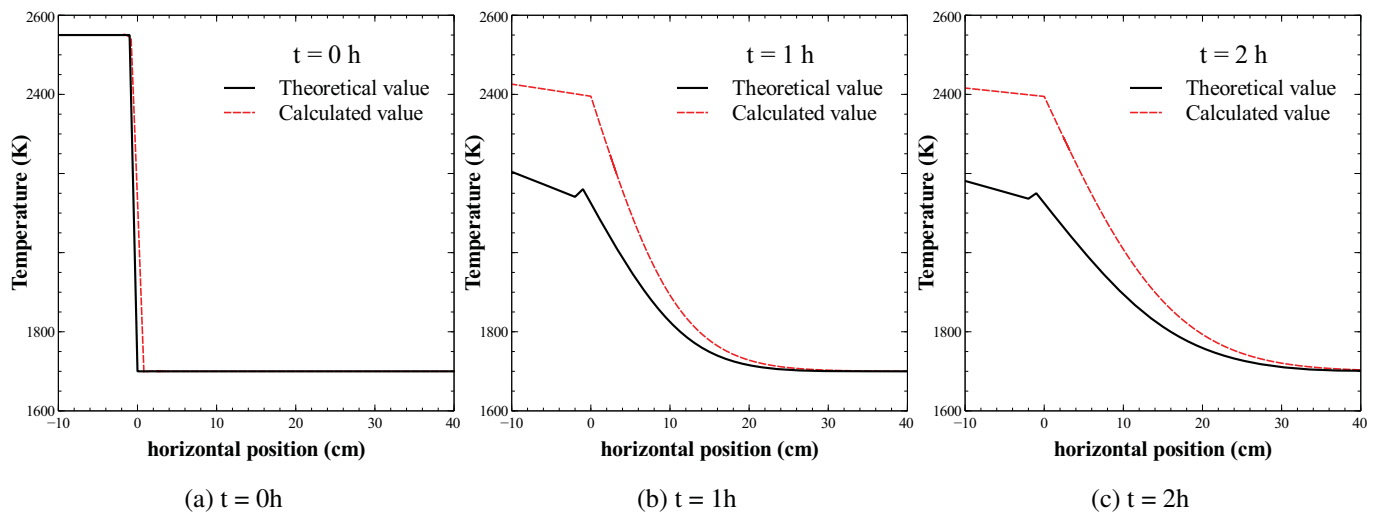


Figure 9: Evolution of temperature in both systems at different times (0, 1 and 2 h). Red lines are the values yielded by COMSOL solver simulation, black lines are the value calculated from equation 10. The initial temperature of the metal is 2550 K, the initial temperature of the silicate is 1700 K. Thermal diffusion coefficient are 100 and $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ for metal and silicate, respectively. The boundary between the domains is at $x = 0$. The difference between theory and calculation can be explain by the non-infinity of domains in the COMSOL simulation, combined with adiabatic external boundaries.

3.4.2 Simulation of temperature diffusion coupled with fluid flow

We have also tested the combination of the fluid flow and heat transfer, to see if the combination of both module yields acceptable results. The results are presented in Figure 10, showing that temperature diffusion is following the fall of the metal drop. The deformation and movement of the diapir allow a small part of the silicate to be heated. In contrast to simulations with no motion, the temperature is not changed by diffusion, and temperature profile is not controlled by diffusion term of Equation 10 entirely, but by the advective term in the same equation. Indeed, Equation 4 yields a radial length of heat transfer of about 10^{-3} mm for a 2 seconds of diffusion and a Δz of 1.5 m. Figure 10 shows that for this time and distance the thermal contamination of silicate in the r direction is in the order of 1-2 cm at a given height. Therefore, fluid motion favors heat transfer to the silicate and the cooling of an initially hotter metallic diapir (Ulvrová et al., 2011). In the present study, we will try to characterize the temperature contamination of the silicate by the amount of silicate that has been heated by the metal during the movement of the diapir. Therefore in the study we defined a ratio R_T , which is the ratio of heated volume of silicate on the total volume of silicate ($R_T = \frac{V_T^{silicate}}{V_{total}^{silicate}}$, where $V_T^{silicate}$ is the volume of silicate for which $T > T_0$). This ratio depends on several parameters, mainly the viscosities of both phases, and evolution of this ratio will be explain more thoroughly in section 4.

3.5 Chemical diffusion

3.5.1 Simulation of elemental diffusion with no motion

Diffusion of chemical species through silicate and metal was also tested without any temperature changes, reaction between the phases or any fluid motions. The diffusion of chemical species in space and time for a given temperature is described by Fick's law (Equation 5), similar to the conduction of temperature through the silicate. We tested the code by putting in contact two large domains with different concentrations initially, and external boundaries preventing any loss of material. One domain has metallic characteristics and the other one has silicate characteristics. Since diffusion of elements is similar to diffusion of temperature, the diffusion of an element is given by equation 11:

$$C_i(x, t) = \frac{C_0^{sil} + C_0^{met}}{2} + \frac{C_0^{sil} - C_0^{met}}{2} \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{D_i t}} \right) \quad (11)$$

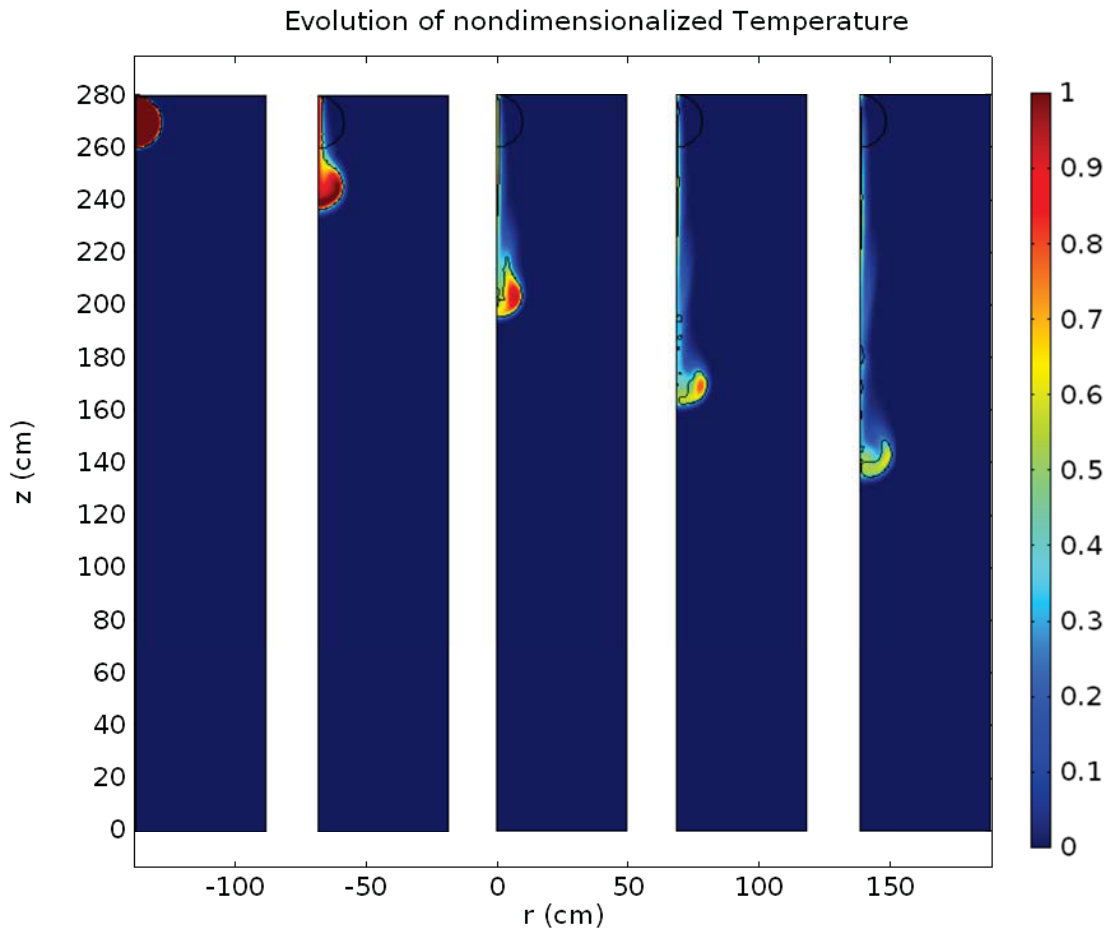


Figure 10: Evolution of nondimensionalized temperature in time and space, combining heat transfer module and two-phase flow module of COMSOL. Snapshot are taken at 0, 0.5, 1, 1.5 and 2 s, from left to right. The nondimensionalized temperature is defined as $T' = \frac{T - T_0^{silicate}}{T_0^{metal} - T_0}$, where $T_0^{silicate}$ is the initial temperature of the silicate, T_0^{metal} is the initial temperature of metal (2000 K) and T is the calculated temperature during simulation. In this simulation, $T_0^{silicate} = 1700K$ and $T_0^{metal} = 2000K$. The diapir is delimited with the black lines. Viscosity of silicate is 1000 Pa.s and viscosity of metal is 1 Pa.s, so as to have quick deformation of the diapir and more thermal diffusion in the silicate.

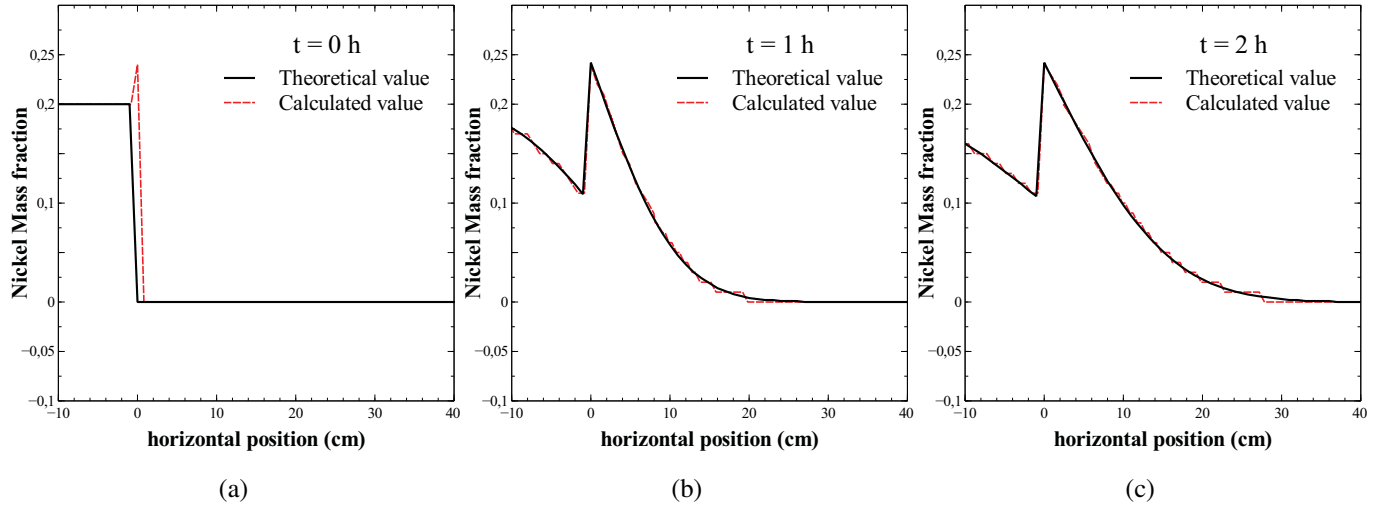


Figure 11: Cross section representing the mass fraction of an element initially present in the metallic phase at different point in time (0, 1 and 2 h). Red lines are the values yielded by COMSOL solver simulation, black lines are the value calculated from equation 11. The initial concentration in the silicate is set to 0, and the initial mass fraction of the element in the metal is 0.2. Diffusion coefficient is set to $10^{-6}\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ in both phases. The limit between the two phases is at $x=0$.

where, $C_i(x, t)$ is the concentration of element i in $\text{mol}.\text{m}^{-3}$, C_0 is the initial concentration in the same unit and D_i is the diffusion coefficient of element i in the material considered in $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$. The concentration are transformed in mass fraction using the relation : $X_i^{phase} = C_i^{phase} \cdot \frac{M_i}{\rho^{phase}}$; where C_i^{phase} is the concentration of element i in a phase in $\text{mol}.\text{m}^{-3}$, M_i is the molar mass of element i in $\text{kg}.\text{mol}^{-1}$ and ρ^{phase} is the density of the phase studied in $\text{kg}.\text{m}^{-3}$.

A cross section in the silicate representing mass fraction of Ni at different times obtained by equation 11 and COSMOL simulation is presented in figure 11. This confirms the validity of the COMSOL's solver to model of elemental diffusion, since mass fraction yielded by COMSOL solver is exactly the same as the theoretical mass fraction.

3.5.2 Simulation of elemental diffusion coupled with fluid flow

As for temperature, the transport of diluted species has to be tested combined with the two-phase flow module. Chemical diffusion with no conditions at the boundary between metal and silicate combined with a diapir fall does not yield fine results, since the timescale of diffusion is very high compared to the time scale of the fall. Therefore, we set a boundary condition between the

metal and the silicate, by setting an equilibrium between the two phases. This equilibrium is defined by Nernst partition coefficient for a siderophile element. For the simulation presented in Figure 12, the mean partition coefficient is 250, which is a value calculated high enough to keep a siderophile behavior, but low enough to get a significant silicate contamination. When this equilibrium is set, it allows X_{sid} to be transferred from the metallic phase to the silicate phase even for a timescale of 1-2 seconds, thus confirming that the two modules can be correctly used for the simulations.

Following the same method as for temperature diffusion we define a ratio R_C which is the volume of silicate which reacted (i.e. volume of silicate for which $c(t) > c(0)$) divided by the total volume of silicate, R_C defined by $R_C = \frac{V_C^{\text{silicate}}}{V_{\text{total}}^{\text{silicate}}}$, where V_C^{silicate} is the volume of silicate that reacted. This ratio R_C is a quantitative evaluation of silicate contamination by a siderophile element. It depends on mostly the same parameters as R_T , the physical law of heat and chemical diffusion being based on close equations, with some difference since we defined a chemical equilibrium at the metal/silicate boundary. In the case of lithophile element, we want to study the metallic contamination from the surrounding silicate, which lead to the definition of $\overline{R_C}$ defined by $\overline{R_C} = \frac{V_C^{\text{metal}}}{V_{\text{total}}^{\text{metal}}}$, where V_C^{metal} is the volume of metal for which $c(t) > c(0)$, and $V_{\text{total}}^{\text{metal}}$ is the total volume of metal. Values of this ratio are much lower than values of R_C , as can be seen on Figure 13.

4 Results of simulations : influence of viscosity on thermo-chemical equilibrium

After completing the calibration of the simulation, we characterized the effect of viscosity on the chemical equilibrium between metal and silicate. We ran several simulations for different viscosities of metal and silicate, and accounting for the transfer of siderophile and lithophile elements.

4.1 Parameters of interest

Once simulation is completed for each combination of viscosity, we retrieve the amount of silicate that has been heated (i.e. volume for which the temperature is above 1700 K). We also retrieve the volume of silicate for which the concentration of the siderophile element is superior

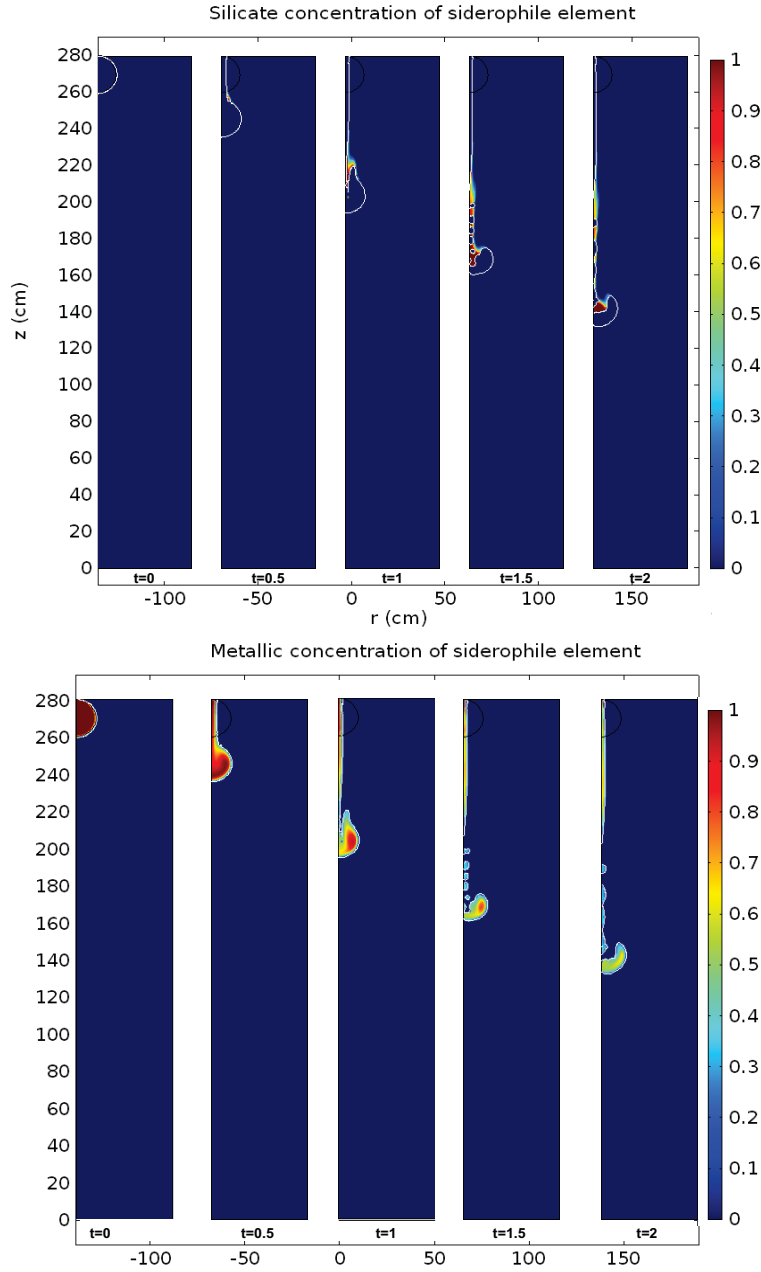


Figure 12: Evolution through time of nondimensionalized mass fraction of X_{sid} in the silicate (top) and in metal (bottom) for a falling metallic diapir containing initially 20 %wt of X_{sid} . Initial concentration of X_{sid} in silicate is 0 %wt. Snapshot are taken at 0, 0.5, 1, 1.5 and 2 s, from left to right. The mean partition coefficient ($D_{X_{sid}}$) is 250 for this case. The metallic phase is delimited with the white lines. Viscosity of silicate is 1000 Pa.s and viscosity of metal is 1 Pa.s. Nondimensionalized mass fraction are defined for silicate by $\chi'_{X_{sid}^{sil}} = \frac{\chi_{X_{sid}^{sil}}(t) - \chi_{X_{sid}^{met}}(t=0)/D_{X_{sid}}}{\chi_{X_{sid}^{sil}}(t=0) - \chi_{X_{sid}^{met}}(t=0)/D_{X_{sid}}}$ so as to get 1 when the theoretical equilibrium is attained and 0 for the initial concentration in silicate. For metal, the nondimensionalized mass fraction is defined by $\chi'_{X_{sid}^{met}} = \frac{\chi_{X_{sid}^{met}}(t) - \chi_{X_{sid}^{sil}}(t=0) \times D_{X_{sid}}}{\chi_{X_{sid}^{met}}(t=0) - \chi_{X_{sid}^{sil}}(t=0) \times D_{X_{sid}}}$, so as to get the same result.

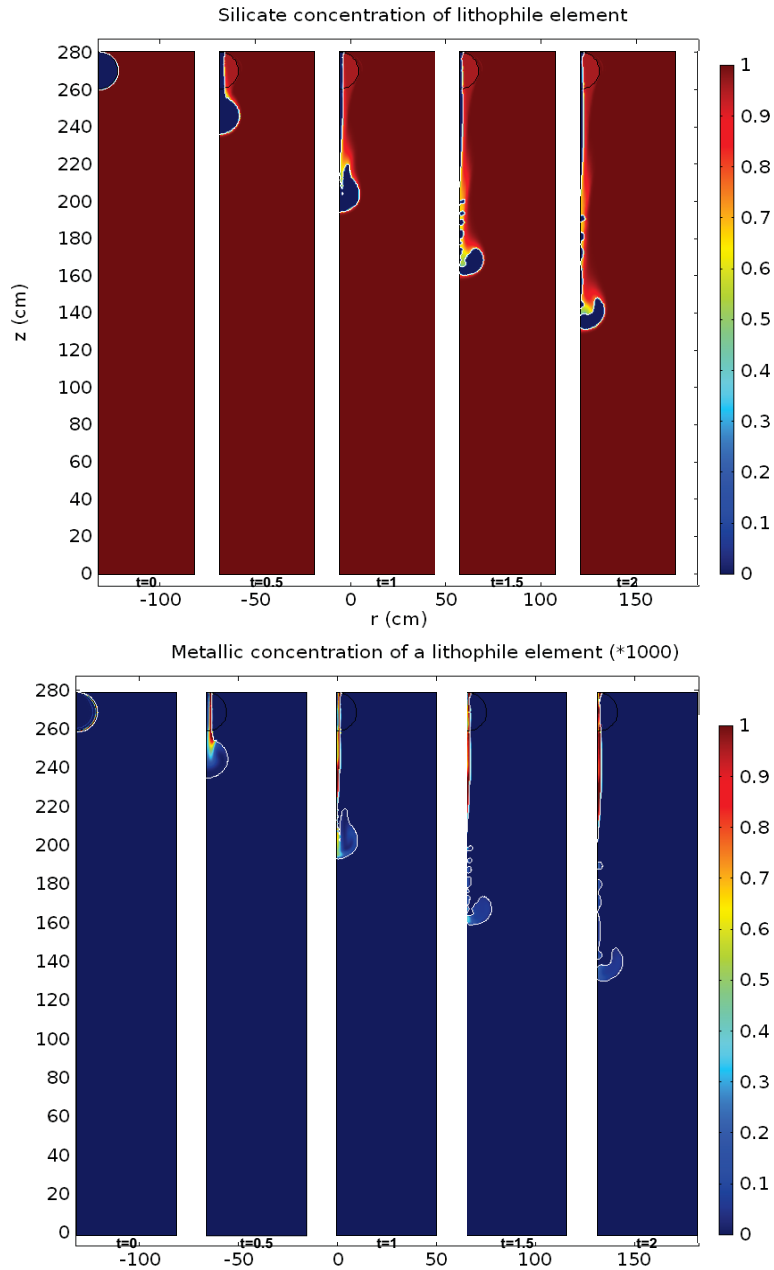


Figure 13: Evolution through time of nondimensionalized mass fraction of X_{lith} in the silicate (top) and in metal (bottom) for a falling metallic diapir containing initially 0 %wt of X_{lith} . Initial concentration of X_{sid} in silicate is 10 %wt. Snapshots are taken at 0, 0.5, 1, 1.5 and 2 s, from left to right. The mean partition coefficient ($D_{X_{\text{lith}}}$) is 0.1 for the time of the study. The metallic phase is delimited with the white lines. Viscosity of silicate is 1000 Pa.s and viscosity of metal is 1 Pa.s. For the non-dimensionalized concentration formula see caption of Figure 12. For the metallic concentration, the color scale is exaggerated by a factor 1000, so as to see the contamination despite the very low values of concentrations (less than $2 \cdot 10^{-3}$).

to the initial concentration and the volume of metal for which the concentration in lithophile element is above the initial concentration. For this we used the integrative volume function with the conditions mentioned above. Therefore we can make a ratio $R_x = \frac{V_x^{\text{phase}}}{V_{\text{total}}^{\text{phase}}}$, where x stands for heated or reacted, and phase stands for the phase of interest (metal or silicate). For temperature, this ratio is always the silicate heated on the total volume of silicate. For the siderophile element, the ratio of interest is also the ratio of reacted silicate on the total volume of silicate, while for the lithophile element, the ratio of interest is the volume of metal reacted on the total volume of metal which is then noted \overline{R}_C to distinguish it from the others. These ratios are the first step to characterize the thermal and chemical equilibrium during metal/silicate separation within a magma ocean. Indeed, we do not look at the value of temperature or concentration in silicate, but only the amount of silicate that reacted with the metal. As a first order approximation, this ratio is close to the equilibrium ratio.

The three parameters we varied during simulations are:

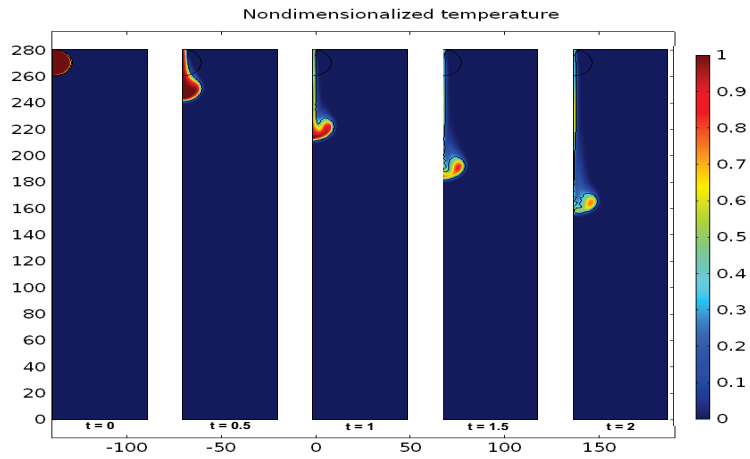
- i Reynolds number (Re), which is the main parameter of our study and control the type of flow and the stability of the diapir. In our study, this parameter is controlled by the viscosity of silicates.
- ii The ratio of metal viscosity on silicate viscosity (R_μ), which controls the deformation of the diapir. Following [Ulvrová et al. \(2011\)](#), when this ratio is high and Reynolds number is high, the diapir is more stable than a condition where R_μ is low and Re is high. The flow starts to become a Stokes flow when R_μ is high and Re is low (see [Ohta et al., 2010](#)).
- iii The partition coefficient of the siderophile element is also an important parameter we varied during our simulations. The lower the value of $D^{\text{met/sil}}$, the higher the concentration of the siderophile element will be in the silicate. The range of values for $D^{\text{met/sil}}$ tested for the siderophile element (1000, 250 and 10) corresponds to the range of nickel partition coefficient between metal and silicate when increasing pressure from 1 bar to more than 60 GPa ([Capobianco et al., 1993](#); [Thibault and Walter, 1995](#); [Bouhifd and Jephcoat, 2003](#); [Siebert et al., 2012](#)).

R_x also depends on time, through the equations 4 and 5.

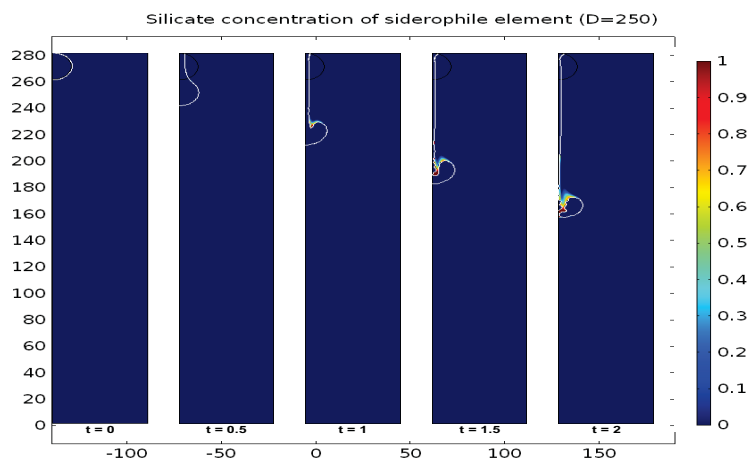
4.2 Results for low Re, $R_\mu = 1$ flow : reference case

Stokes flows (low Re) are flows for which the diapir keeps a spherical to sub-spherical shape. Therefore, it is an easy type of flow to be described qualitatively and quantitatively in the case of our study. We chose a flow with $Re = 3.9$ (i.e. $\mu_{\text{silicate}} = 100\text{Pa.s}$) and $R_\mu = 1$ (i.e. $\mu_{\text{metal}} = 100\text{Pa.s}$). Initial geometry, temperature and composition are the same as those described in Figure 2. COMSOL's post simulation data treatment allows an estimation of thermal and chemical contamination of the silicate column by a hotter metallic diapir containing siderophile element, and the contamination of the diapir by a lithophile element present initially in the silicate. This contamination is evaluated by integration of the variable Φ , to evaluate the volume of metal and silicate. The heated and reacted volume are calculated by the the same integration by putting conditions on the variable Φ : " $T(t) > T(0)$ " (where T is the temperature), which evaluate the heated volume and " $c(t) > c(0)$ " (where c is the concentration), which evaluate the volume that reacted. The amount of heat transfer is evaluated by the ratio R_T defined in section 4.1. The chemical contamination is evaluated by the ratio R_C for the silicate and the ratio $\overline{R_C}$ for the metal.

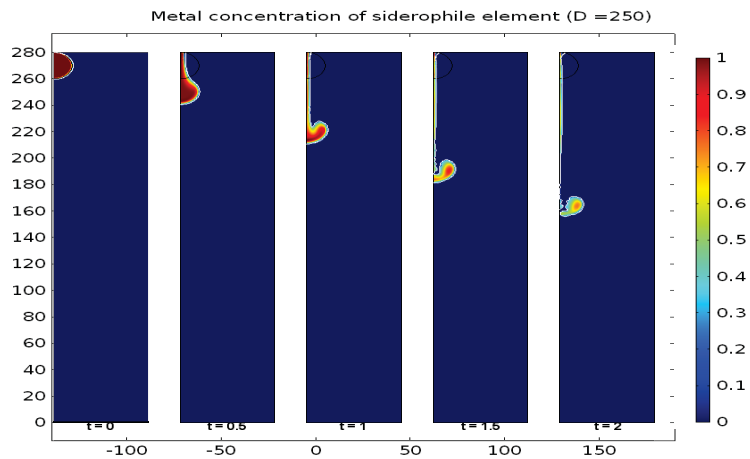
Figure 14 shows that given the low Re number, the diapir does not deform much: it goes from an initial spheric shape to a taur shape. Since the temperature is initially higher in this diapir, and the diffusion of heat is always from the hotter parts of a system to the colder parts, the volume of silicate heated by the diapir is located close to the diapir path through time (Figure 14a). For the same reasons, R_C behave in the same way as R_T , the volume of silicate that reacted being close to the diapir path (Figure 14b). In Figure 15, the values of R_T , $\overline{R_C}$ and R_C for different partition coefficient values are plotted as a function of time. It shows that for $\overline{R_C}$, the entire volume of the diapir is affected, with values of $\overline{R_C}$ close to 1 during the entire time. This shows that metal contamination by a lithophile element is more effective, presumably due to the lower volume of metal studied. Values of R_C are lower than $\overline{R_C}$, and does not increase much with decreasing partition coefficient, which implies a non significant effect of the partition coefficient on silicate contamination. As for R_T , the heat transfer is more efficient than chemical contamination (about one order of magnitude), but does not affect the entire volume silicate. In this kind of flow the deformation of silicate and metal is difficult and the diapir sinks as a single drop, given the high viscosity of both phases. Hence the thermo-chemical contamination is not very efficient (Figure 15). Therefore, we now evaluate the effect of silicate viscosity



(a)



(b)



(c)

Figure 14: Evolution of nondimensionalized temperature and concentration through time for a simulation with $\mu_{silicate} = \mu_{metal} = 100$ Pa.s and a partition coefficient $D^{met/sil} = 250$. Figure (a) is the temperature evolution, with black lines delimiting the interface between metal and silicate. Figure (b) is the evolution of concentration of siderophile element in silicate, with white lines delimiting the metal/silicate interface and (c) is the evolution of nondimensionalized concentration of the siderophile element in metal.

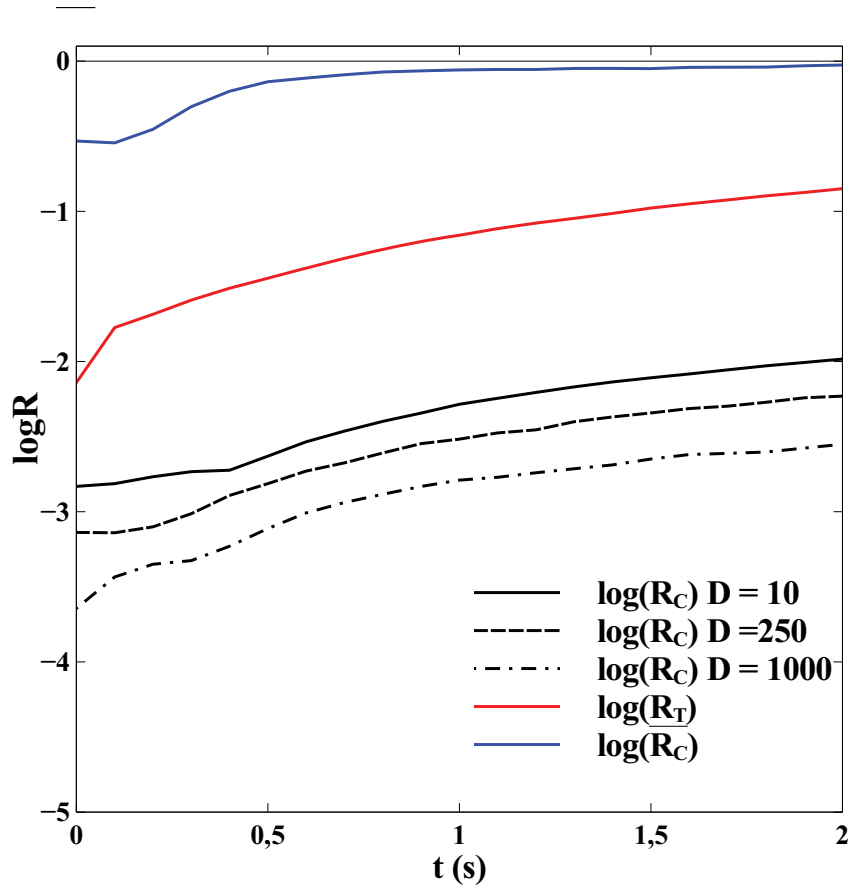


Figure 15: Evolution of $\log R_C$, $\log R_T$ and $\log \overline{R_C}$ as a function of time. The thermal and chemical contamination of silicate increase with time, because of diffusion. The metallic phase is almost entirely contaminated very quickly ($\log \overline{R_C} \sim -0.1$ at 0.5 s, blue line). Heat transfer (red line) is more efficient than chemical transfer, with value of $\log R_T$ reaching -1 at the end of the simulation. Chemical contamination is enhanced by decreasing partitioning coefficient (solid, dashed and dotted black lines).

(controlling Re) and viscosity ratios.

4.3 Influence of silicate viscosity on thermo-chemical contamination

In this section, we describe the effect of increasing Re on the thermo-chemical contamination of silicate and metal for $R_\mu = 1$ at fixed time. Figure 16 shows the effect of Re on the different ratio we defined in the section 4.1, for $t = 1$ s, and different partition coefficient for the element. Figure 16 shows an increase in thermo-chemical contamination of silicate for an increase in Re . Re does not have a significant effect on the contamination of metal by a lithophile element (blue line in Figure 16). This is due to the complete contamination attained in a short time even for

low Re values (see section 4.2 and Figure 15).

However, Re has a significant effect on the contamination of silicates. As shown in Figure 16, increasing Re from values below 10 to values above 10^3 increase the value of R_C by one order of magnitude, for each partition coefficient value studied. This effect is less important on R_T , the increase in contamination by increasing Re of 3 orders of magnitude being of less than one order of magnitude. Figure 16 also shows that the effect of Re does not depend on the partition coefficient of the siderophile element: the trend of $\log R_C$ vs. $\log Re$ is the same for the three values of $D^{\text{met/sil}}$ studied.

These results on silicate contamination are in good agreement with previous analogical studies (Deguen et al., 2011; Wacheul et al., 2014, e.g.): at high silicate viscosity (so high Re), the diapir is breaking up in several pieces. This phenomenon is multiplying the surfaces of metal in contact with the silicate, which favor thermal and chemical exchange with the surrounding silicate (Figure 17). This phenomenon is not enhanced by any decrease in the partition coefficient, which shows that Re effect is independent of the chemical behavior of the element studied.

4.4 Influence of viscosity contrast on thermo-chemical equilibrium

The third parameter of interest in this study is the viscosity ratio, R_μ , which take into account the metal viscosity. Results for $Re = 40000$ ($\mu_{\text{silicate}} = 0.01$ Pa.s), $Re = 400$ ($\mu_{\text{silicate}} = 1$ Pa.s) and $Re = 4$ ($\mu_{\text{silicate}} = 100$ Pa.s) are presented in Figure 18, 19 and 20, respectively. In each case we evaluated the heat transfer as well as chemical contamination for $D^{\text{met/sil}}$ of 1000, 250, 10 and 0.1. In each case, the contamination of silicate is decreasing when R_μ increase. As for the effect of Re , varying the value of $D^{\text{met/sil}}$ does not change the effect of R_μ . This is explained by the mechanism by which R_μ decreases contamination, which is the same as for Re effect: when R_μ increases, the diapir is more stable, which lowers the surface of metal in contact with silicate, thus lowering the thermo-chemical contamination. This effect however is less important than the effect of increasing Reynolds number: increasing Re by 3 orders of magnitude changes the values of R_C or R_T by one order of magnitude (Figure 16); while changing the value of R_μ by 4 orders of magnitude changes the values of R_C or R_T by less than one order of magnitude (Figures 18 to 20). It is easily explained by the fact that changes in silicate contamination are due to changes in the fluid flow type, which is mainly controlled by Re and not by R_μ . However, R_μ has an influence that is not negligible, since it will increase the

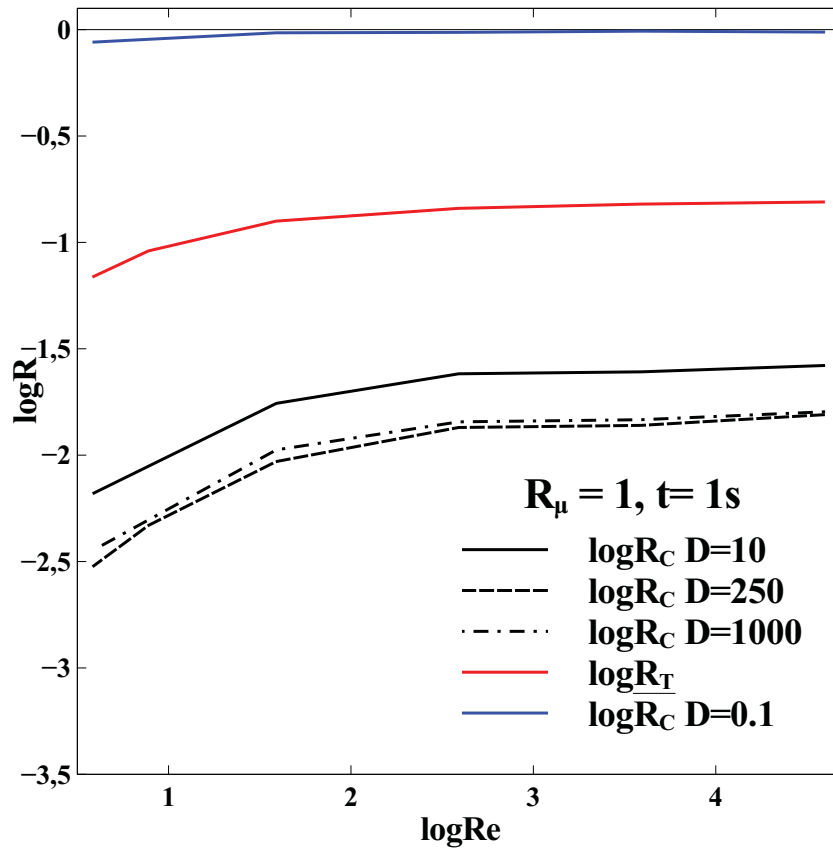
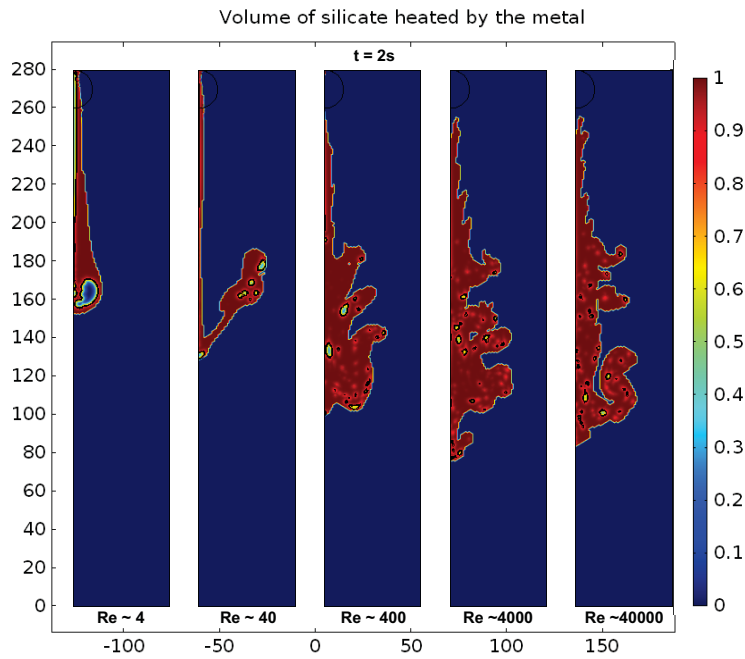
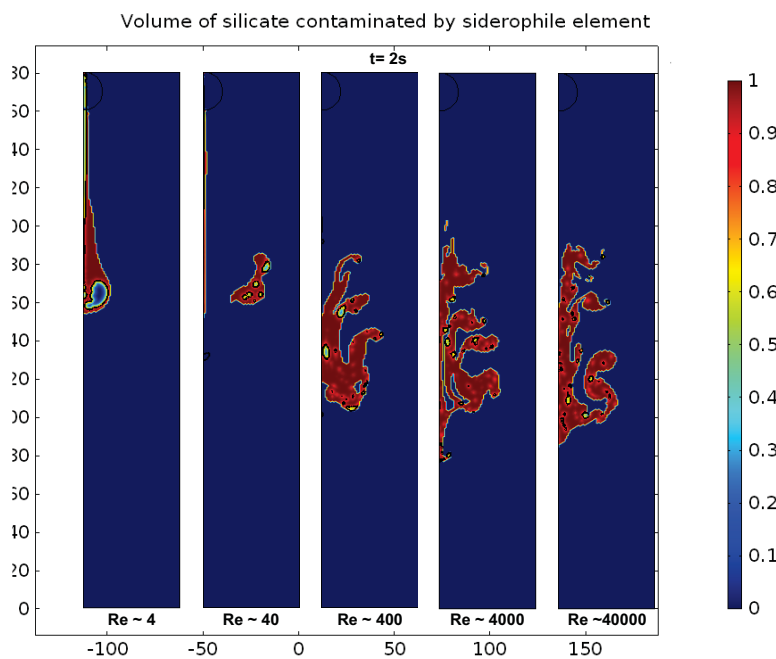


Figure 16: Evolution of $\log R_C$, $\log R_T$ and $\log \bar{R}_C$ vs. $\log Re$ for $t = 1s$ and $R_\mu = 1$. Re is varying between 4 and 40,000 for $R_\mu = 1$. Results of several partition coefficient's values are tested ($D^{met/sil} = 10, 250$ or 1000 solid, dashed and dotted black lines, respectively) and for lithophile element in blue ($D^{met/sil} = 0.1$) This figure shows an increase of silicate contamination by heat or a siderophile element with increasing Re , and the same behavior for metal contamination with increasing Re . The heat transfer (red line) is also increased with increasing Re .



(a)



(b)

Figure 17: Evolution of volume of silicate heated (Fig. (a), top) or contaminated by the metal (Fig. (b), bottom), at $t = 2s$, for different Reynolds numbers and a partition coefficient of 250. The volume shown here in red is the volume that is integrated by COMSOL to give the quantitative results of Figure 15. The blue area is either the volume of silicate that has not been heated or contaminated, or the metallic fraction. In the latter case, the black lines are delimiting the metal droplets or diapirs. This qualitative figure shows the increase of thermo-chemical contamination for increasing Re number, i.e. ²⁰⁷the efficiency of mixing for low viscosity flows.

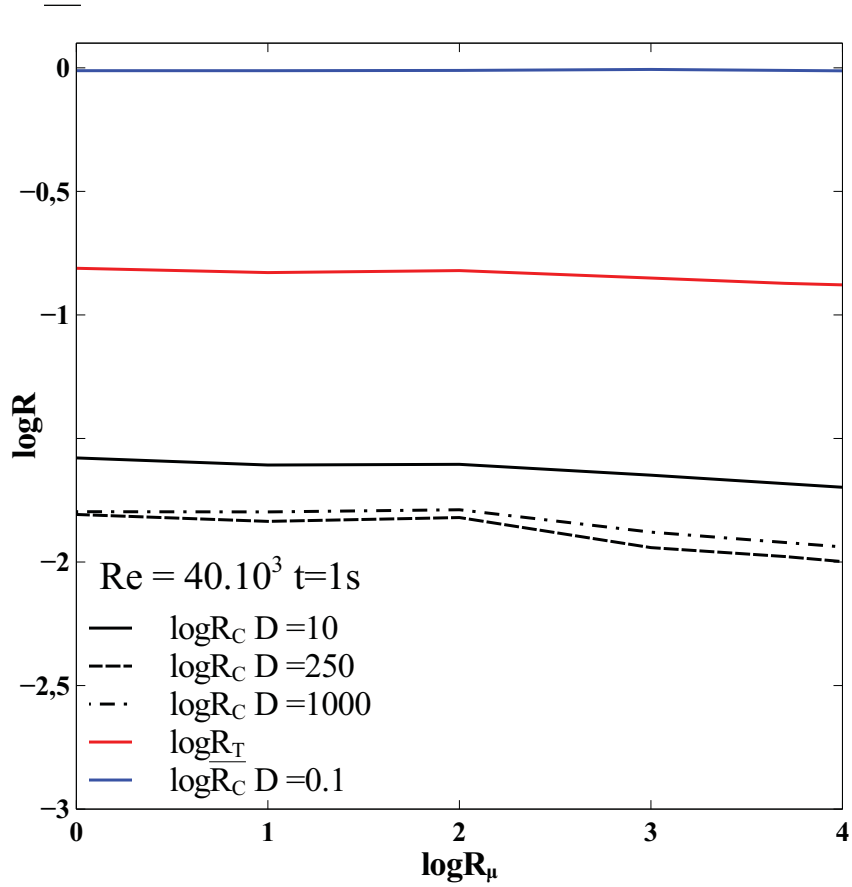


Figure 18: Evolution of $\log R_T$, $\log R_C$ (for $D^{\text{met/sil}} = 10, 250$ and 1000) and $\log \overline{R_C}$ vs. $\log R_\mu$. Time is 1 s, and Reynolds number is about 40000, which corresponds to a $\mu_{\text{silicate}} = 0.01$ Pa.s.

time necessary to the break-up of the diapir at high Re. It shows that we need to address the three main parameters (time, Re and R_μ) using a parameterization which will take into account the interactions between all the parameters. As for $D^{\text{met/sil}}$, we propose one parameterization for each value tested, since that for each effect studied (Re, R_μ) the difference is not significant between each value, and variations follow the same trend.

5 Discussion

5.1 Parameterization of the results

We propose the following fit to model the contamination of silicate or metal, with equation 12.

$$\log R_x^{\text{phase}} = a \log Re + b \log R_{\mu} + ct^2 + dt + e \quad (12)$$

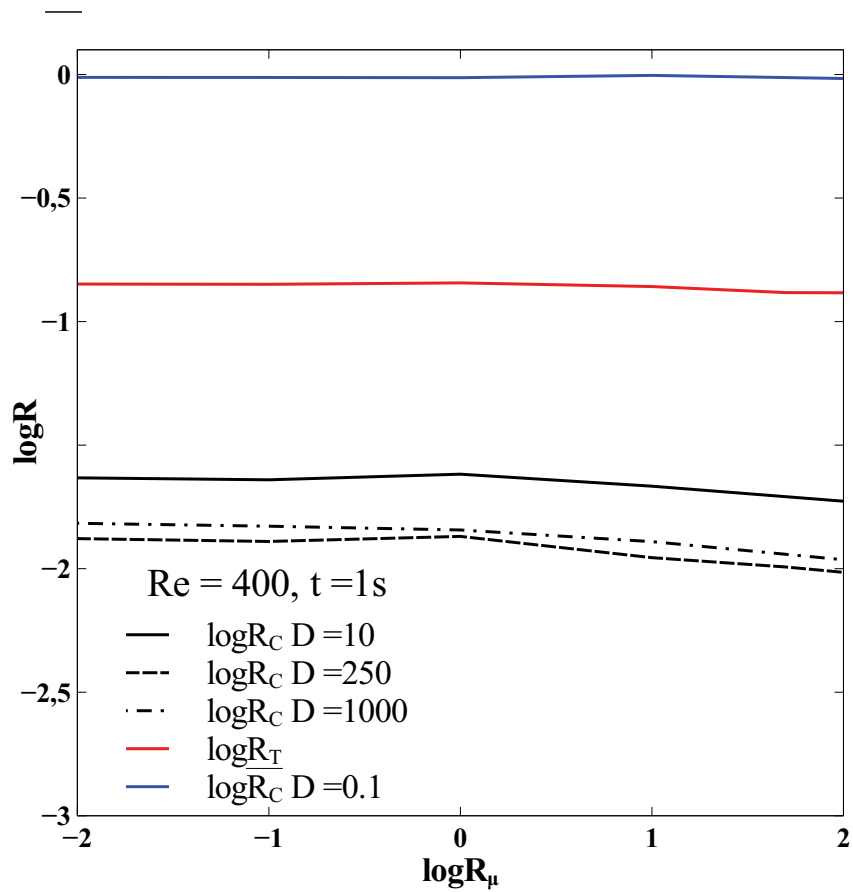


Figure 19: Evolution of $\log R_T$, $\log R_C$ (for $D^{\text{met/sil}} = 10, 250$ and 1000) and $\log \overline{R_C}$ vs. $\log R_\mu$. Time is 1 s, and Reynolds number is about 400, which corresponds to a $\mu_{\text{silicate}} = 1$ Pa.s.

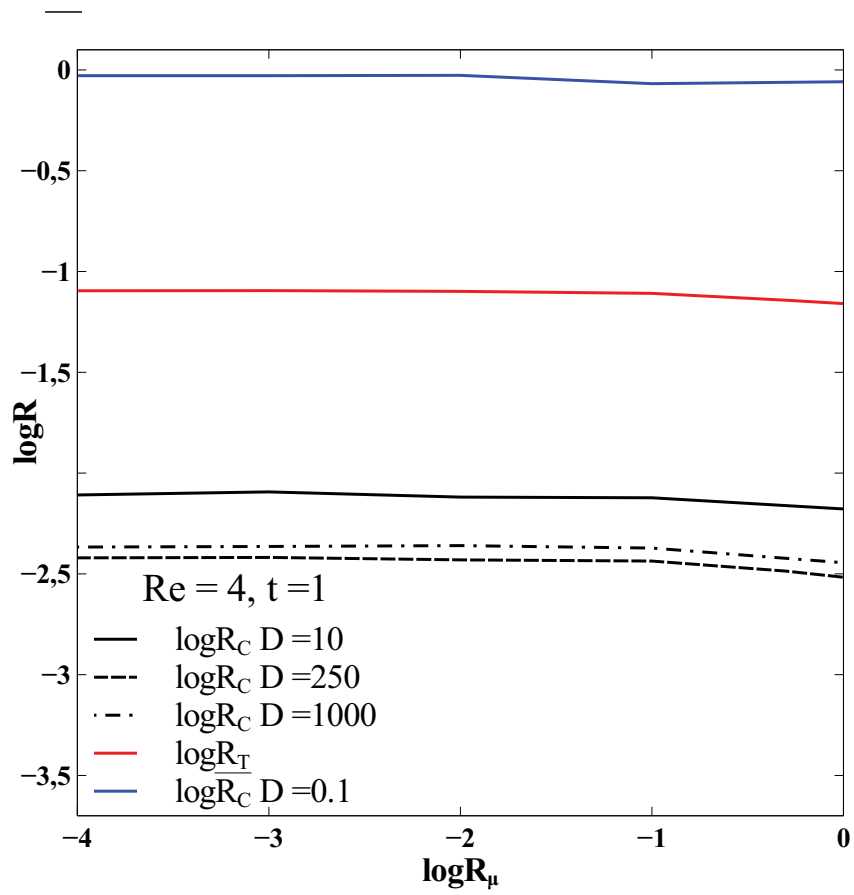


Figure 20: Evolution of $\log R_T$, $\log R_C$ (for $D^{\text{met/sil}} = 10, 250$ and 1000) and $\log \overline{R_C}$ vs. $\log R_\mu$. Time is 1 s, and Reynolds number is about 4, which corresponds to a $\mu_{\text{silicate}} = 100$ Pa.s.

Parameters	a	b	c	d	e	2σ
$\log R_x$						
$\log R_T$	0.06 (0.01)	-0.01 (0.003)	-0.41 (0.05)	1.48 (0.15)	-2.12 (0.22)	0.16
$\log R_C, D^{\text{met/sil}} = 10$	0.14 (0.02)	-0.03 (0.01)	-0.25 (0.03)	1.20 (0.12)	-3.13 (0.41)	0.30
$\log R_C, D^{\text{met/sil}} = 250$	0.14 (0.02)	-0.03 (0.01)	-0.38 (0.04)	1.51 (0.15)	-3.56 (0.35)	0.28
$\log R_C, D^{\text{met/sil}} = 1000$	0.17 (0.02)	-0.04 (0.01)	-0.38 (0.04)	1.51 (0.15)	-3.62 (0.35)	0.37
$\log \overline{R}_C, D^{\text{met/sil}} = 0.1$	0.01 (0.001)	-0.001 (0.0001)	-0.29 (0.03)	0.75 (0.08)	0.49 (0.05)	0.13

Table 2: Results for temperature, silicate and metal equilibrium parameterization of Equation 12. Numbers in brackets are the error on the coefficient given by the multi-linear regression. Parameters for the different values of partition coefficients are shown and show no significant difference for the different partition coefficient values for the siderophile element. For the lithophile element, the values are much lower (except for the time dependence), showing a lack of effect of viscosity on equilibrium of lithophile element into a faaling diapir.

where a is the parameter linked to the Reynolds number (equation 7), b is the parameter relied to the metal viscosity, c and d are the parameters linked to the diffusion of temperature or elements in the silicate, i.e. k or D_i in Table 2. e is a constant, linked to the initial conditions of the simulations (temperature, concentration, geometry, velocity field). The results of the parameterization are presented in Table 2; for R_T , R_C for $D^{\text{met/sil}}$ of 10, 250 and 1000 and \overline{R}_C for $D^{\text{met/sil}}$ of 0.1.

The results show a dependence on time for silicate contamination which is linked to the Fourier' and Fick's laws (Equation 4 and 5, respectively). Indeed, resolution of these equations for temperature and concentration yields law in the form of equation :

$$X(t) = 1 - e^{-t\sqrt{\frac{vR_0}{D_X} \times \text{constant}}} \quad (13)$$

In Equation 13, $X(t)$ stands for temperature (T) or concentration (c), t is time in second, v is terminal velocity calculated by equation 8 or 9 in m/s, R_0 is the initial diapir radius and D_X is thermal or chemical diffusion. The constant is linked to thermal or chemical Peclet number (Pe). In our parameterization, we did not studied the temperature or the concentration directly, but the thermo-chemical contamination. Therefore Pe is irrelevant in our case to determine the constant in the exponential. The linear parameterization we proposed is an adaptation of Equation 13 for our case: the second order polynomial law for time dependence in Equation 12

is a second order limited development of Equation 13. As can be seen in the latter equation, for an infinite time, the temperature or concentration is reaching a plateau value. In our second order approximation of equation 13, the plateau value for contamination is reached when $\left(\frac{\partial \log R_x}{\partial t}\right)_{Re, R_\mu} = 0$. Therefore in all discussions following, all effects are discussed for the time value at which the plateau value is reached. This time is given by: $t_{max} = \frac{-d}{2c}$, where d and c are obtained by fitting equation 12 to the data.

The results of parameterization show that the thermo-chemical contamination of silicate increases when Re increases. This is due to the changes in fluid flow regime described in section 3.3. Increasing Re favors the break up of the diapir and the transfers of heat and chemical elements, by increasing the surfaces of transfers, as can be seen in figure 17.

On the other hand R_μ tends to lower the contamination of silicate, which leads to the negative values associated to this parameter in Table 2. The phenomenon associated is the same as the one associated with Re: if the viscosity of metal increases (at constant Re), the diapir will not break up as easily, therefore lowering the surface of heat or chemical transfers. However, the effect of R_μ is not as important as Re, the viscosity of the surrounding fluid being the main factor controlling the diapir break-up. This explains the differences in absolute values between a and b parameters of equation 12.

Values of parameters are comparable for different partition coefficient values when siderophile behavior is concerned. The only difference between the three values of $D^{met/sil}$ tested is for the time dependence of $D^{met/sil} = 10$ simulations. The value of coefficient c is lower than for the other indication that the plateau value is reached faster than for higher values of $D^{met/sil}$.

Concerning the contamination of metal by a lithophile element, there is no effect of Re, R_μ , and the same dependence on time is observed for lithophile and siderophile element. The only significant difference is the constant, which is presumably linked to the ratio $\frac{V_{met}}{V_{sil}}$. Since the metallic volume is much lower than the silicate, it would favor the contamination by the silicate, even if more study regarding this effect is needed. Furthermore, 95 % of contamination is reached at $t = 1$ s, for all Re and R_μ values (see Figures 15 to 20). This indicate that equilibrium inside the metal is always reached, when the silicate phase is always out of equilibrium. This results implies that models of accretion based on incorporation in the core of elements that were initially in the silicate phase are not dependent of the viscosity evolution model chosen. On the other hand, models of accretion based on siderophile contamination of the silicate need to be

re-evaluated.

5.2 Implications for accretion models

5.2.1 Model description

We use the results of parameterization to re-evaluate the pressure of equilibrium based on the partitioning of Ni. For this we used our own models reported in [Clesi et al. \(2016\)](#). In these models, the pressure of equilibrium was determined by assuming Ni and Co partitioning at equilibrium, and is equivalent to a depth 50 % of core-mantle boundary for Earth and 33 % of core mantle-boundary for Mars (e.g [Bouhifd and Jephcoat, 2011](#); [Siebert et al., 2012](#); [Clesi et al., 2016](#)). Since these elements are moderately siderophile, viscosity of the magma ocean should have an effect on their partitioning between mantle and core, which would change the equilibrium between the magma ocean and the core in formation, therefore changing the depth of equilibrium required to fit Ni abundance in the mantle.

We applied a Reynolds number value and a fixed viscosity ratio all along the steps of accretion, and recalculated the concentration of Ni in the mantle considering that only a fraction of the mantle has reached equilibrium with metallic phase. The fraction is calculated by R_C given by Equation 12 for the coefficient values for siderophile element given in Table 2. R_C is constant all along the accretion for a given value of Re and R_μ . Indeed, the effect of partition coefficient is considered to be negligible compared to the effect of the dynamic of fluid flow, as shown by the values of parameters in Table 2. As for time dependence, in all models we considered that between each step of accretion the maximum time necessary to reach the plateau value of R_C is reached. The range of Re number tested is between 10^2 and 10^{14} for a given viscosity ratio, which are the plausible values for Earth ([Wacheul et al., 2014](#), and references therein). The viscosity ratios tested are 0.01, 0.1 and 1, since molten metal viscosity is lower than liquid silicate ([Kono et al., 2015](#); [Liebske et al., 2005](#)). These values are fixed for each step of accretion in each model.

In the original models, the planets (Mars and the Earth) were accreting from EH and CI chondrites in different proportions so we kept the best fit of 85% EH and 15 % CI for Earth and 75 % EH and 25 % CI for Mars determined in [Clesi et al. \(2016\)](#). The metallic concentration of Ni in the accreting material is 10 %wt for the EH contributors (beginning of accretion) and 5 % wt for CI contributors (end of the accretion).

We then compared the final value of $D_{\text{Ni}}^{\text{met/sil}}$ assuming total equilibrium to the final values of $D_{\text{Ni}}^{\text{met/sil}}$ obtained for different Re applied during all accretion. We supposed that the difference between the value at equilibrium (i.e. the value for Earth and Mars in present time) and the new calculations can be explained by a different pressure of equilibrium. Therefore we use the pressure dependence of $D_{\text{Ni}}^{\text{met/sil}}$ previously determined (Clesi et al., 2016, and references therein) to calculate the pressure necessary to compensate the discrepancy between the final $D_{\text{Ni}}^{\text{met/sil}}$ in the model and the real $D_{\text{Ni}}^{\text{met/sil}}$ of planets (i.e. the partition coefficient between mantle and core), the latter values ranging between 20 and 25 (Wade and Wood, 2005, and references therein). Briefly, the output of our simulations shows that the lower Re is, the deeper the magma ocean could have been. For Earth, considering $Re = 100$ during accretion yields a depth of equilibrium of about 2100 km (75 % of CMB depth), while considering $Re = 10^{14}$ yields a depth of equilibrium of about 1600 km (55 % of CMB depth). For Mars, the same values of Re (100 and 10^{14}) during accretion yields depth of equilibrium between 1100 km and 850 km (60 and 46 % of martian CMB depth, respectively). The value of Re has thus some implications on the final composition of the core in both planets, by changing the conditions of equilibrium.

5.2.2 Earth's and Mars' Ni partitioning and maximum extent of magma ocean

The sequence of resolution described above is applied for several Reynolds numbers and viscosity ratios. For each Re number tested, the partition coefficient of Ni obtained for an equilibrium at a depth of 50 % of CMB is higher than expected to explain the Earth's Ni partitioning. To compensate for the non-equilibrium at 50 % of CMB depth, the partitioning coefficient of Ni decreases, which is the case when the pressure of equilibrium increases (e.g Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012; Fischer et al., 2015). This increase in pressure correspond to an increase of magma ocean maximum depth of equilibrium. The evolution of the depth of equilibrium as a function of Re number is shown in Figure 21. For relatively low Re values, the depth of equilibration required is almost at 76.4 % of core-mantle boundary depth ($P = 93.2$ GPa in our calculations). For high values of Re ($Re \sim 10^{14}$), the depth of equilibrium is at 54 % of CMB depth ($P = 65.8$ GPa). As shown in Figure 21, the effect of R_{μ} is negligible for the range of values (0.01 to 1) chosen in our models.

This model is based on constant Re and R_{μ} during the entire accretion and shows that the choice of Re is important to determine the maximum extent of a magma ocean, while the viscosity ra-

tio is less important. For this kind of models, and given our parameterization, the complete equilibrium for Earth (at a depth 50 % CMB) is attained for $Re \sim 10^{15}$.

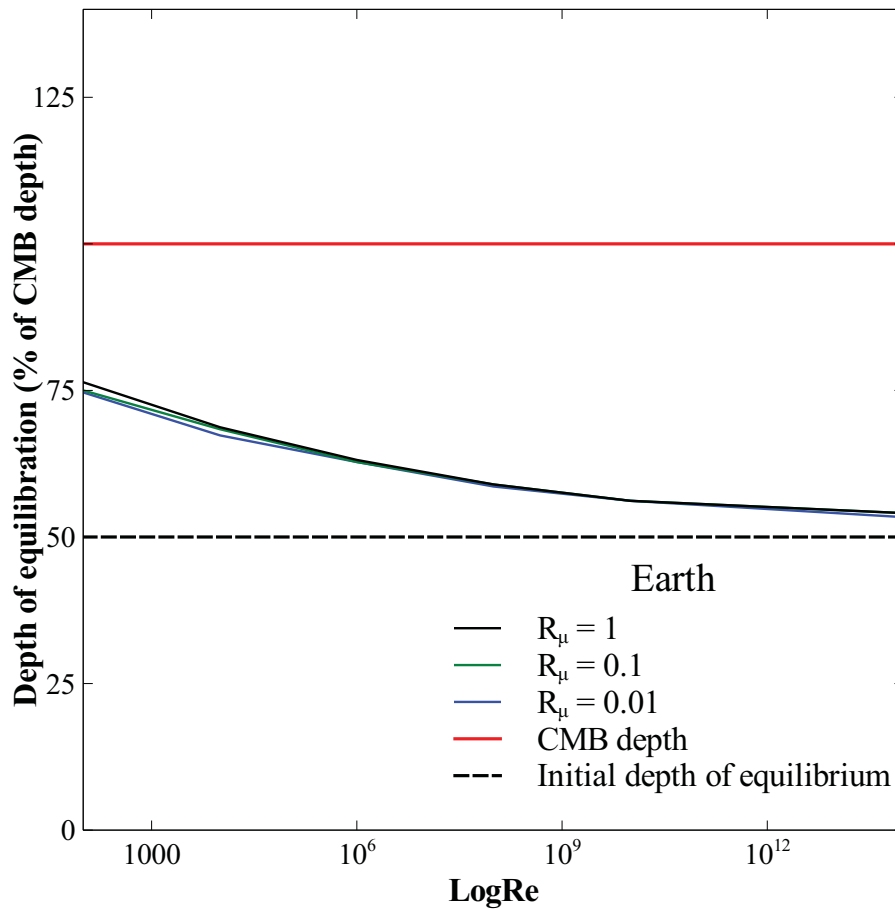


Figure 21: Evolution of final depth of equilibrium for core-mantle segregation on Earth with increasing Re values (in log scale). The depth of equilibrium is expressed as a percentage of core-mantle boundary depth. At $Re = 100$, the depth of equilibrium is almost 76.4 % of CMB depth ($P = 93.2$ GPa). For high Re values (10^{14}), the depth of equilibrium is 54 % of CMB ($P = 65.8$ GPa). Dashed black line is the initial depth of equilibrium determined for complete equilibrium of metal and silicate phase (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012; Fischer et al., 2015; Clesi et al., 2016). Different R_μ are tested (black line: $R_\mu = 1$; green line: $R_\mu = 0.1$ and blue line: $R_\mu = 0.01$), but there is no significant effect on the depth of equilibrium at a given Re .

We performed the same kind of resolution for Mars, using the model of Clesi et al. (2016) mixing 75 % of EH chondrites with 25 % of CI chondrites. The results are comparable for Mars

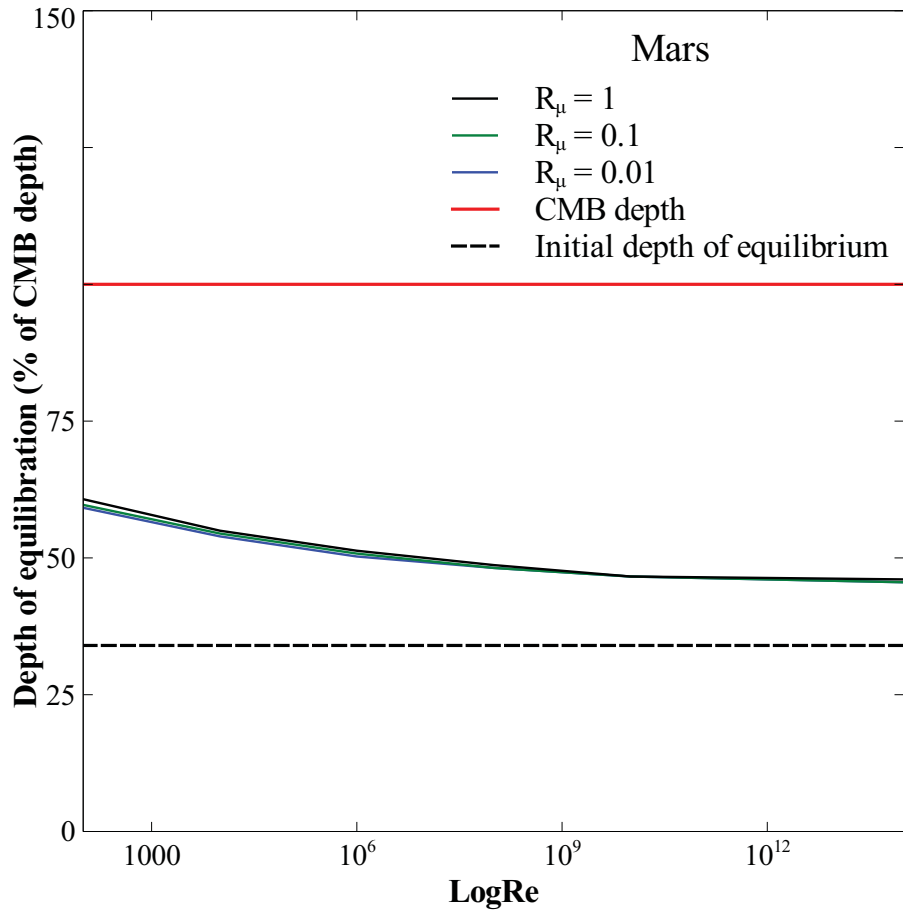


Figure 22: Evolution of final depth of equilibrium for core-mantle segregation on Mars with increasing Re values (in log scale). The depth of equilibrium is expressed as a percentage of core-mantle boundary depth. Dashed black line is the initial depth of equilibrium used for complete equilibrium in [Clesi et al. \(2016\)](#). Different R_μ are tested (black line: $R_\mu = 1$; green line: $R_\mu = 0.1$ and blue line: $R_\mu = 0.01$). There is almost no effect of R_μ on the equilibrium of Mars. Re has the same effect on Mars as on Earth : decreasing Re increases the pressure of equilibrium. The final depth of equilibrium is varying from 60% of CMB depth ($P = 13.5$ GPa) at $Re = 100$ to 46 % of CMB depth ($P = 10.3$ GPa) at $Re = 10^{14}$

and Earth : decreasing Re lead to an increase in $D_{Ni}^{met/sil}$ compared to the initial value ($D_{Ni}^{met/sil} \sim 190$). The increase in partitioning coefficient of nickel can be compensated by an increase of pressure, which lead to an increase of the maximum extent of the magma ocean on Mars. For low Re value (100) the pressure of equilibrium corresponds to a depth of magma ocean at 61 % of CMB depth (Figure 22, $P = 13.5$ GPa). For higher values of Re (10^{10} to 10^{14}), the maximum depth of magma ocean required to explain the concentration of nickel in martian mantle is 46 %

of CMB depth ($P = 10.3$ GPa). As on Earth, the viscosity ratio does not change in a significant way the pressure of equilibrium for a given Re .

For both models of planetary accretion, decreasing Re leads to an increase of the magma ocean depth to explain the partitioning of Ni. This shows the importance of Re number and the flowing regime associated on the equilibrium between core and mantle during the segregation process. Some enhancement can be made on the models by testing the plausible variations in Re during accretion. Indeed, silicate melt viscosity changes with pressure (Liebske et al., 2005), and the size of initial metal diapir increases at the end of accretion because of increasing size of impactors (e.g. Rudge et al., 2010; Canup, 2015, and references therein). As for chemical equilibrium, a step-by-step evolution of Re (such as in Wade and Wood, 2005, for oxygen fugacity) is necessary to constrain the chemical equilibrium of Ni, Co and others moderately siderophile elements (V, Cr and Mn for instance).

5.2.3 Implications for cores compositions

Increasing depth of equilibrium to fit the partitioning of Ni has effect on the partitioning of other elements. Indeed, partitioning of elements depends on several parameters, the main ones being pressure and temperature (e.g. Righter, 2011). Therefore, changing the pressure of equilibrium in a model of core-mantle segregation would change the composition of the core at the end of accretion. For instance, Si and O content of the core in Earth increases with pressure (Fischer et al., 2015). Their parameterization in a single stage model for a pressure of 54 GPa and a temperature of 3350 K yields 8.5 % wt of Si and 1.6 %wt of O in the Earth's core. Assuming $Re = 100$ throughout accretion, pressure of equilibrium increases to 93.2 GPa (Section 5.2.2 and Figure 21) and temperature increases from 3350 to 4000 K (using the liquidus temperature for chondritic material of Andrault et al., 2011). At these conditions, using the same parameterization, the final core content are 10.5 %wt and 4.6 %wt for Si and O respectively. This increase is significant, especially considering that incorporation of Si in the core has implications on the partitioning of other elements, such as V or Cr (Righter, 2011), and on the oxidation state of the mantle (Clesi et al., 2016). Oxygen is also affected by an increase of pressure. In the original models of Fischer et al. (2015), final oxygen content in the core is 1.6 %wt. Increasing pressure up to 93 GPa lead to an increase of oxygen content in the core up to 4.6 %wt. Another

implication of increasing the pressure of equilibrium is the change in S partitioning between mantle and core. Using the parameterization of [Boujibar et al. \(2014\)](#), increasing the pressure of equilibrium from 54 GPa to 93 GPa would increase the value of $D_S^{met/sil}$ from 167 to 238, considering only a pressure and temperature increase. This would yield a final S content in the core from 2 to 2.8 %wt. The increase in S content is therefore not significant for pressure only. Accounting for the incorporation of Si previously described (10.5 %wt) does not change the S content significantly (final S content in the core of 2.6 %wt instead of 2.8 %wt). The difference between the Earth's core composition obtained for equilibrium at $P = 54$ GPa and for an equilibrium at $P = 93$ GPa is shown in Table 3.

For Mars, there is not so much incorporation of Si, given the low pressure of equilibrium ([Clesi et al., 2016](#)), but sulfur is an important element in Mars core ([Wänke and Dreibus, 1988](#); [Taylor, 2013](#)). If we consider $Re = 100$, the pressure of equilibrium on Mars becomes 13.5 GPa, and the temperature 2400 K. Using [Boujibar et al. \(2014\)](#) parametrisation, this increase in pressure yields a final content of S in Mars' core of 20 % to 25 %wt. This has implications on the partitioning of chalcophile elements, which is an important phenomenon to explain the abundances of highly siderophile elements in Mars' mantle ([Yang et al., 2015](#)).

Element	Core composition for $P = 54$ GPa	Core composition for $P = 93$ GPa
Fe	79.2	73.6
Ni	8.7	8.7
Si	8.5	10.5
S	2	2.6
O	1.6	4.6

Table 3: Comparison between the Earth's core composition obtained for mantle-core equilibrium at 50 % CMB depth ($P = 54$ GPa) and the Earth's core composition obtained for mantle-core equilibrium at 75 % CMB depth ($P = 93$ GPa). All values are given in %wt. Ni content doesn't change, since it is the element on which we calculated the pressure of equilibrium. Increasing pressure of equilibrium increases the light elements content (S, Si and O) of the core, and decrease the relative proportion of Fe. This comparison is built on the present study results to determine the pressure of equilibrium, on the study of [Fischer et al. \(2015\)](#) for Si and O content and on the study of [Boujibar et al. \(2014\)](#) for S content.

It is possible that extremely low values of Re ($\sim 1 - 10$) could have existed during core-mantle segregation, which corresponds to high viscosity of the silicate magma ocean obtained for partially crystallized magma ocean and small radius iron droplets (e.g. Rubie et al., 2003; Andraut et al., 2011). In this case, and given the trend shown in Figures 21, the depth of equilibrium could be as deep as the CMB depth for the Earth. At this depth, the extremely high pressure (~ 135 GPa) could also favor the incorporation of highly lithophile elements in the core (such as Mg, Badro et al., 2016), which would have implications on Mg/Si ratios and models of the Earth's formation (Boujibar et al., 2015), or the initialization of early geomagnetism (O'Rourke and Stevenson, 2016).

6 Conclusion

In the present study we showed that for a falling metallic diapir in a molten silicate, the stability of the diapir is the main parameter controlling the equilibrium between silicate and metal for a siderophile element. We also shown that this effect is not enhanced nor lessened by changing the partition coefficient of the siderophile element. For lithophile element, it seems that chemical equilibrium does not depend on viscosity but on others parameters yet to be determined. We modeled the equilibrium of nickel on the in the context of core-mantle segregation during planetary accretion. We showed that Re has a strong effect, and a decrease in Re value leads to an increase in the extent of the primitive magma ocean to explain the abundances of Ni in Earth's and Mars' mantle. This re-evaluaiton of equilibrium pressures has implications on the compositions of planetary cores, increasing Si content to 10 %wt on the Earth's core and S content up to 25 % on Mars' core.

Some others parameters need to be tested (relative volume of metal, other values of partition coefficient, pressure), so as to confirm the present results and enhance the model of accretion. In particular, constraining the chemical equilibrium as a function of Re throughout accretion of planetary bodies could lead to a re-evaluation of the properties of the primitive magma oceans, such as depth, oxidation state and temperature.

References

- Claude J. Allègre, Jean-Paul Poirier, Eric Humler, and Albrecht W. Hofmann. The Chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134:515–526, 1995.
- Denis Andraut, Nathalie Bolfan-Casanova, Giacomo Lo Nigro, Mohamed a. Bouhifd, Gaston Garbarino, and Mohamed Mezouar. Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(1-2):251–259, apr 2011. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2011.02.006. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X1100077X>.
- James Badro, Julien Siebert, and Francis Nimmo. An early geodynamo driven by exsolution of mantle components from Earth’s core. *Nature*, 536(7616):326–328, 2016. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/nature18594. URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature18594>.
- Thomas Bonometti and Jacques Magnaudet. Transition from spherical cap to toroidal bubbles. *Physics of Fluids*, 18(5):1–13, 2006. ISSN 10706631. doi: 10.1063/1.2196451.
- M.A. Bouhifd and A.P. Jephcoat. 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, 2011. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2011.05.006. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X11002779>.
- M.Ali Bouhifd and Andrew P Jephcoat. 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(1-2):245–255, 2003. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/S0012-821X(03)00076-1. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X03000761>.
- Asmaa Boujibar, Denis Andraut, Mohamed Ali Bouhifd, Nathalie Bolfan-Casanova, Jean-Luc Devidal, and Nicolas Trcera. Metal–silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters*, 391:42–54, 2014. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2014.01.021. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X14000314>.

- Asmaa Boujibar, Denis Andrault, Nathalie Bolfan-Casanova, Mohamed Ali Bouhifd, and Julien Monteux. Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion. *Nature communications*, 6:8295, jan 2015. ISSN 2041-1723. doi: 10.1038/ncomms9295. URL <http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=4667431&tool=pmcentrez&rendertype=abstract>.
- Robin M. Canup. Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, 168(2):433–456, apr 2004. ISSN 00191035. doi: 10.1016/j.icarus.2003.09.028. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0019103503002999>.
- Robin M. Canup. An incredible likeness of being. *Nature*, 520(7546):169–170, 2015. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/520169a.
- C.J. Capobianco, J.H. Jones, and M.J. Drake. Metal-silicate thermochemistry at high temperature: Magma oceans and the “excess siderophile element” problem of the Earth's upper mantle. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 98(E3):5433–5443, 1993.
- V. Clesi, M.A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, G. Manthilake, A. Fabbriozio, and D. Andrault. Effect of H₂O on metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe: Implications for the oxidation state of the Earth and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192:97–121, 2016. ISSN 00167037. doi: 10.1016/j.gca.2016.07.029. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703716304203>.
- Renaud Deguen, Peter Olson, and Philippe Cardin. Experiments on turbulent metal-silicate mixing in a magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 310(3-4):303–313, oct 2011. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2011.08.041. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X1100505X>.
- Renaud Deguen, Maylis Landeau, and Peter Olson. Turbulent metal–silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 391: 274–287, apr 2014. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2014.02.007. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X14000806>.
- G. Fiquet, a. L. Auzende, J. Siebert, A. Corgne, H. Bureau, H. Ozawa, and G. Garbarino. Melting of Peridotite to 140 Gigapascals. *Science*, 329(5998):1516–1518, 2010. ISSN 0036-

8075. doi: 10.1126/science.1192448. URL <http://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1192448>.

Rebecca a. Fischer, Yoichi Nakajima, Andrew J. Campbell, Daniel J. Frost, Dennis Harries, Falko Langenhorst, Nobuyoshi Miyajima, Kilian Pollok, and David C. Rubie. High pressure metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 167:177–194, oct 2015. ISSN 00167037. doi: 10.1016/j.gca.2015.06.026. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703715004093>.

C.K. Gessmann and D.C. Rubie. The effect of temperature on the partitioning of nickel, cobalt, manganese, chromium, and vanadium at 9 GPa and constraints on formation of the Earth's core. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(5):867–882, 1998.

Benjamin Jacobsen, Qing zhu Yin, Frederic Moynier, Yuri Amelin, Alexander N. Krot, Kazuhide Nagashima, Ian D. Hutcheon, and Herbert Palme. ²⁶Al-²⁶Mg and ²⁰⁷Pb-²⁰⁶Pb systematics of Allende CAIs: Canonical solar initial ²⁶Al/²⁷Al ratio reinstated. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1-2):353–364, 2008. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2008.05.003.

Y. Ke and V. S. Solomatov. Early transient superplumes and the origin of the Martian crustal dichotomy. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 111(10):1–12, 2006. ISSN 01480227. doi: 10.1029/2005JE002631.

Y. Ke and V. S. Solomatov. Coupled core-mantle thermal evolution of early Mars. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 114(7):1–12, 2009. ISSN 01480227. doi: 10.1029/2008JE003291.

J D Kendall and H J Melosh. Differentiated planetesimal impacts into a terrestrial magma ocean: fate of the iron core. *Earth and Planetary Science Letters*, 448:24–33, 2016. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2016.05.012. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2016.05.012>.

T Kleine, C Münker, K Mezger, and H Palme. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf-W chronometry. *Nature*, 418(6901):952–955, 2002. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/nature00982.

- Yoshio Kono, Curtis Kenney-Benson, Yuki Shibasaki, Changyong Park, Guoyin Shen, and Yanbin Wang. High-pressure viscosity of liquid Fe and FeS revisited by falling sphere viscometry using ultrafast X-ray imaging. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 241:57–64, apr 2015. ISSN 00319201. doi: 10.1016/j.pepi.2015.02.006. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0031920115000229>.
- C Liebske, B Schmickler, H Terasaki, B Poe, a Suzuki, K Funakoshi, R Ando, and D Rubie. Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa: Implications for magma ocean viscosities. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3-4):589–604, dec 2005. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2005.10.004. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X05006825>.
- William F McDonough and S-s Sun. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, (120): 223–253, 1995.
- H.J. Melosh. Giant impacts and the thermal state of the early Earth. *Origin of the Earth*, pages 69–83, 1990. URL <http://www.whoi.edu/science/GG/geodynamics/2005/images2005/melosh90{ }origin.pdf>.
- Julien Monteux, Nicolas Coltice, Fabien Dubuffet, and Yanick Ricard. Thermo-mechanical adjustment after impacts during planetary growth. *Geophysical Research Letters*, 34(24): 2–6, 2007. ISSN 00948276. doi: 10.1029/2007GL031635.
- Huaiwei Ni, Hejiu Hui, and Gerd Steinle-Neumann. Transport properties of silicate melts. *Reviews of Geophysics*, 53(May):77–117, 2015. doi: 10.1002/2013RG000437.Received.
- Mitsuhiro Ohta, Shinya Yamaguchi, Yutaka Yoshida, and Mark Sussman. The sensitivity of drop motion due to the density and viscosity ratio. *Physics of Fluids*, 22(7):1–11, 2010. ISSN 10706631. doi: 10.1063/1.3460906.
- Joseph G. O’Rourke and David J. Stevenson. Powering Earth’s dynamo with magnesium precipitation from the core. *Nature*, 529(7586):387–389, 2016. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/nature16495. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature16495>.
- Yanick Ricard, Ondřej Šrámek, and Fabien Dubuffet. A multi-phase model of runaway core–mantle segregation in planetary embryos. *Earth and Planetary Science Letters*, 284

(1-2):144–150, jun 2009. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2009.04.021. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X09002404>.

K Righter. 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, 2011. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2011.01.028. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X11000525>.

David C Rubie, Daniel J Frost, Ute Mann, Yuki Asahara, Francis Nimmo, Kyusei Tsuno, Philip Kegler, Astrid Holzheid, and Herbert Palme. Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1-2):31–42, 2011. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2010.11.030. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X10007375>.

D.C. Rubie, H.J. Melosh, J.E. Reid, C. Liebske, and K. Righter. Mechanisms of metal–silicate equilibration in the terrestrial magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 205(3-4): 239–255, jan 2003. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/S0012-821X(02)01044-0. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X02010440>.

John F. Rudge, Thorsten Kleine, and Bernard Bourdon. Broad bounds on Earth’s accretion and core formation constrained by geochemical models. *Nature Geoscience*, 3(6):439–443, may 2010. ISSN 1752-0894. doi: 10.1038/ngeo872. URL <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/ngeo872>.

H. Samuel and P. J. Tackley. Dynamics of core formation and equilibration by negative diapirism. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 9(6), 2008. ISSN 15252027. doi: 10.1029/2007GC001896.

H. Samuel, P.J. Tackley, and M. Evonuk. Heat partitioning in terrestrial planets during core formation by negative diapirism. *Earth and Planetary Science Letters*, 290(1-2):13–19, feb 2010. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2009.11.050. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X09007122>.

Henri Samuel. A re-evaluation of metal diapir breakup and equilibration in terrestrial magma oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314:105–114, jan 2012. ISSN

0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2011.11.001. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X11006406>.

Hiroki Senshu, Kiyoshi Kuramoto, and Takafumi Matsui. Thermal evolution of a growing Mars. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 107(E12):1–1–13, dec 2002. ISSN 01480227. doi: 10.1029/2001JE001819. URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2001JE001819>.

Julien Siebert, Alexandre Corgne, and Frederick J. Ryerson. Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth’s core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6):1451–1489, mar 2011. ISSN 00167037. doi: 10.1016/j.gca.2010.12.013. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710006873>.

Julien Siebert, James Badro, Daniele Antonangeli, and Frederick J Ryerson. Metal–silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 321-322:189–197, 2012. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2012.01.013. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0012821X12000234>.

Frank D. Stacey and Orson L. Anderson. Electrical and thermal conductivities of Fe – Ni – Si alloy under core conditions. 124:153–162, 2001.

D.J. Stevenson. Models of the Earth’s core. *Science*, 214(4521):611–619, 1981.

G. Jeffrey Taylor. The bulk composition of Mars. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 73(4): 401–420, dec 2013. ISSN 00092819. doi: 10.1016/j.chemer.2013.09.006. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0009281913000767>.

Y. Thibault and M.J. Walter. The influence of pressure and temperature on the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochimica et cosmochimica acta*, 59(5), 1995.

W. Brian Tonks and H. Jay Melosh. Magma ocean formation due to giant impacts. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 98(E3):5319–5333, 1993.

James Tuff, Bernard J. Wood, and Jon Wade. The effect of Si on metal–silicate partitioning of siderophile elements and implications for the conditions of core formation. *Geochim-*

- ica et Cosmochimica Acta*, 75(2):673–690, jan 2011. ISSN 00167037. doi: 10.1016/j.gca.2010.10.027. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703710006265>.
- M. Ulvrová, N. Coltice, Y. Ricard, S. Labrosse, F. Dubuffet, J. Velínský, and O. Šrámek. Compositional and thermal equilibration of particles, drops, and diapirs in geophysical flows. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(10):n/a–n/a, oct 2011. ISSN 15252027. doi: 10.1029/2011GC003757. URL <http://doi.wiley.com/10.1029/2011GC003757>.
- Ondřej Šrámek, Yanick Ricard, and Fabien Dubuffet. A multiphase model of core formation. *Geophysical Journal International*, 181(1):198–220, 2010. ISSN 0956540X. doi: 10.1111/j.1365-246X.2010.04528.x.
- Jean Baptiste Wacheul, Michael Le Bars, Julien Monteux, and Jonathan M. Aurnou. Laboratory experiments on the breakup of liquid metal diapirs. *Earth and Planetary Science Letters*, 403:236–245, 2014. ISSN 0012821X. doi: 10.1016/j.epsl.2014.06.044. URL <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2014.06.044>.
- J Wade and B J Wood. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 236:78–95, 2005. doi: 10.1016/j.epsl.2005.05.017.
- H Wänke and G. Dreibus. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 325:545–557, 1988.
- Bernard J Wood, Michael J Walter, and Jonathan Wade. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441(7095):825–833, 2006. ISSN 0028-0836. doi: 10.1038/nature04763.
- Bernard J Wood, Jon Wade, and Matthew R Kilburn. Core formation and the oxidation state of the Earth: Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(5):1415–1426, 2008. ISSN 00167037. doi: 10.1016/j.gca.2007.11.036. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703708000173>.
- Shuying Yang, Munir Humayun, Kevin Righter, Gwendolyn Jefferson, Dana Fields, and Anthony J. Irving. Siderophile and chalcophile element abundances in shergottites: Implications for Martian core formation. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(4):691–714, apr

2015. ISSN 10869379. doi: 10.1111/maps.12384. URL <http://doi.wiley.com/10.1111/maps.12384>.

5.3 Conclusions préliminaires et perspectives

Cette étude numérique a permis de mettre en évidence l'importance du nombre de Reynolds, et en particulier de la viscosité du silicate, sur le degré de contamination du manteau par un élément sidérophile. Le choix du nombre de Reynolds et de son évolution lors de l'accrétion est donc important pour construire des modèles d'accrétion : les pressions et températures d'équilibre retenues en sont affectées, et les compositions finales du noyau et du manteau sont donc changées pour un même mélange de composants. En particulier, pour les modèles du Chapitre 3, augmenter la pression d'équilibre pourrait changer la part de FeO due à l'incorporation de Si dans le noyau, ainsi que la part relative de Si dans le noyau. De même, la concentration en soufre dans le noyau martien est fortement affectée par une agmentation de la pression d'équilibre. Dans le cas des modèles du Chapitre 4, étant donné que l'hydrogène est sidérophile, changer le nombre de Reynolds lors de l'accrétion ne changera pas (d'après nos résultats) la teneur en H du noyau sur Terre ou sur Mars.

Cependant, il est possible que la contamination totale du métal que l'on observe ne soit qu'un artefact numérique dû au faible volume de métal étudié. Il sera nécessaire d'approfondir les résultats obtenus en faisant varier le volume de métal initial, ainsi qu'en liant la température, la pression et les compositions du métal et du silicate de manière plus fine. Ce dernier point permettrait de passer des données expérimentales (telles que les paramétrisations obtenues dans le Chapitre 3) à des modèles d'accrétion plus réalistes, tenant compte des régimes d'écoulement possibles lors de la ségrégation du noyau et des effets induits sur le taux d'équilibre entre noyau et manteau.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

6.1 Synthèse générale : Effet de l'eau et modèles d'accrétion

Il est aujourd'hui largement accepté que la ségrégation des noyaux planétaires sur Terre comme sur Mars se fait dans un contexte d'océan magmatique profond et concomitamment à l'accrétion, c'est-à-dire que le noyau se sépare du manteau à mesure que la planète grandit. Dans ce cadre, le but de notre étude était de déterminer expérimentalement quel serait l'effet d'éléments volatils sur le partage des éléments entre le noyau et le manteau de Mars et de la Terre.

En particulier, nous avons montré que l'eau a un effet direct qui peut être considéré comme négligeable, en tenant compte des erreurs analytiques, sur le partage des éléments modérément sidérophiles (Chapitre 3). Cependant, l'eau a un effet oxydant sur le fer, ce qui diminue le coefficient de partage du fer, et augmente la fugacité d'oxygène. De ce fait, l'accrétion « humide » (i.e. un océan magmatique où la concentration en eau est non-négligeable) est différente de l'accrétion « sèche », car l'accrétion « humide » implique un changement progressif de fugacité d'oxygène, et une oxydation plus grande du manteau. Cela a des implications sur le partage des éléments modérément sidérophiles qui sont fortement affectés par les variations de fugacité d'oxygène (par exemple V, Cr ou Mn). De plus, l'accrétion dans un contexte « humide » permet d'expliquer la différence de concentration en FeO entre le manteau terrestre et le manteau martien.

Ainsi, les résultats expérimentaux nous ont permis de construire des modèles d'accrétion basés sur un mélange de chondrites EH et CI, en utilisant le critère de la concentration en FeO dans les manteaux planétaires comme critère discriminant. Ces modèles montrent que la part de FeO

due à l'oxydation induite par l'eau représente 75 % du manteau martien. L'application de ces mêmes modèles à la Terre montre qu'au contraire de Mars, l'eau joue un rôle plus mineur dans l'état d'oxydation du manteau terrestre, l'essentiel du FeO mantellique étant apporté par les chondrites CI en fin d'accrétion. Les résultats des modèles d'accrétion pour la Terre montrent également que sur Terre l'incorporation du silicium au noyau est un mécanisme d'oxydation plus efficace que l'oxydation du fer par l'eau. *In fine*, la différence d'état d'oxydation entre Mars et la Terre dépend de la proportion de matériel réduit et oxydé, ainsi que de la part que jouent les différents mécanismes d'oxydation : sur Terre la dilution du silicium est prépondérante par rapport à l'oxydation par l'eau, tandis que sur Mars le phénomène prépondérant est l'oxydation du manteau par l'eau, l'incorporation du silicium est quasi-inexistante.

Ces modèles nous ont aussi permis de proposer une limite maximum pour la concentration initiale en eau de chacune des deux planètes. En effet, dans nos modèles l'apport en eau se fait par l'apport de la chondrite CI, une des chondrites les plus riches en eau ($\simeq 11$ % pds., [Burbine et O'Brien, 2004](#); [Jarosewich, 1990](#)), et ce en négligeant tous les processus de dévolatilisation qui tendraient à diminuer la concentration en eau et autres volatils (notamment sur Mars, cf. [Erkaev et al., 2014](#)). On obtient ainsi des concentrations primordiales en eau sur Mars allant de 2,5 à 3,5 % pds. et de 1,2 à 1,8 % pds. sur Terre. Ces concentrations très élevées sont ensuite diminuées par la réaction de l'eau avec le fer et la dévolatilisation du dihydrogène produit, par impacts et impossibilité gravitationnelle de garder cet élément léger dans l'atmosphère (notamment sur Mars où la gravité est moins élevée, et la concentration actuelle en eau est dix fois inférieure à celle de la Terre, [Taylor, 2013](#)).

Ces derniers mécanismes sont la principale explication de la différence entre les concentrations primordiales estimées (par notre étude, ou par d'autres auteurs, tels que [Marty et Yokochi, 2006](#)). En effet, les expériences telles qu'elles ont été menées montrent également que l'on ne peut pas expliquer la différence entre concentrations primordiales et concentrations actuelles par l'existence d'un réservoir caché d'hydrogène dans les noyaux planétaires. Nos expériences ont mené à la réévaluation du coefficient de partage de l'hydrogène dans un océan magmatique profond, jusqu'à présent considéré comme élevé ($D_H > 1$, [Okuchi, 1997](#)). Nous avons mesuré (cf. Chapitre 4) des valeurs de D_H en tenant compte de la composition probable de la phase métallique (notamment la teneur en Ni et Si) et de la forme que prend l'eau dans un océan magmatique (radicaux -OH dissouts dans un liquide silicaté), et montré que, dans ces conditions, l'hydrogène est lithophile : $D_H \simeq 10^{-2}$ en moyenne. Cela exclue de fait la présence significative

d'hydrogène parmi les éléments légers du noyau primitif.

Enfin, nous avons tenté d'améliorer nos modèles de formation, en essayant de modéliser numériquement la manière dont s'équilibrent les phases métalliques et silicatées lors de la formation du noyau. Cette étude, incomplète à l'heure actuelle, nous a permis de montrer que la viscosité du silicate est un élément déterminant sur le taux d'équilibre des éléments sidérophiles dans les manteaux planétaires. En effet, la contamination chimique par un élément sidérophile de la phase silicatée augmente si la viscosité du silicate diminue. Cet effet a déjà été observé (Deguen *et al.*, 2011; Wacheul *et al.*, 2014), et l'étude numérique préliminaire que nous avons menée nous a permis de le quantifier plus précisément, afin de l'utiliser dans les modèles d'accrétion tels que ceux décrits dans le chapitre 3. Au vu des premiers résultats que nous obtenons, il n'est a priori pas nécessaire de changer les taux d'équilibre du silicium dans le métal (Chapitre 3), ainsi que ceux portant sur l'incorporation de l'hydrogène dans les noyaux planétaires (Chapitre 4). Ces deux éléments sont lithophiles et présents majoritairement dans les phases silicatée, ce qui leur permet de contaminer efficacement la phase métallique dans un écoulement turbulent. Cependant, les taux d'équilibre des éléments sidérophiles tels que Ni et Co doivent être revus en fonction du modèle de viscosité appliqué à l'océan magmatique, ce qui implique une réévaluation de la pression d'équilibre entre noyau et manteau. Plus la viscosité de l'océan magmatique est élevée, plus l'océan magmatique doit être profond pour expliquer les abondances du nickel et du cobalt dans le manteau. De ce fait, pour un océan magmatique plus visqueux les teneurs en Si et S des noyaux planétaires sont augmentées.

Cependant ces résultats numériques ne sont que des résultats préliminaires et seront développés plus conséquemment dans le futur, afin de lier les compositions des briques élémentaires proposées dans les chapitres 3 et 4 à des modèles de ségrégation du noyau prenant en compte les différentes dynamiques d'écoulement et leurs effets sur l'équilibre ou le déséquilibre entre les phases métalliques et silicatées.

6.2 Perspectives : Autres éléments volatils et autres modèles

6.2.1 Etude de l'effet du CO₂ sur le partage des éléments

Nous avons mis en évidence le peu d'effet de l'eau lors de l'accrétion sur le partage des éléments sidérophiles, ainsi que la faible probabilité pour l'hydrogène d'être un des éléments légers majeurs du noyau externe. Cependant, la même étude serait à mener pour le carbone sous

différentes formes, notamment du carbone oxydé sous forme de CO_2 . En effet, cet élément semble sidérophile à différentes pressions, et joue un rôle dans le partage des éléments (Jana et Walker, 1997; Dasgupta *et al.*, 2013; Chi *et al.*, 2014; Righter, 2015). Cependant, dans la plupart des études expérimentales, dont la notre, le carbone est présent en phase saturante dans la capsule en graphite. De ce fait, les coefficients de partage mesurés sont très élevés, entre 100 et 1000 selon les études (Righter, 2015; Chi *et al.*, 2014), essentiellement grâce à la solubilité très élevée du graphite dans les phases métalliques (Wood, 1993). Comme pour l'eau, il serait important de faire des expériences de partage métal-silicate en présence de CO_2 et de CH_4 séparément et en phase non-saturante. On pourrait alors mettre en évidence plusieurs éléments :

1. L'effet de la spéciation du carbone sur le partage de ce dernier entre le métal et le silicate
2. L'effet du CO_2 et de CH_4 sur le partage d'autres éléments sidérophiles
3. Utiliser les résultats précédents en combinaisons avec les résultats sur l'eau pour expliquer l'évolution de l'état d'oxydation et la formation de l'atmosphère sur Terre ou sur Mars (i.e. mettre plus de contraintes expérimentales sur des études telles que celle de Hirschmann et Dasgupta, 2009).

Nous avons tenté de développer un protocole expérimental pour étudier l'effet du CO_2 sur le partage d'éléments sidérophiles entre métal et silicate à haute pression, où le CO_2 est apporté par de la poudre de CaCO_3 qui se dissocie à $1000\text{ }^\circ\text{C}$ en CO_2 et CaO . Pour éviter les problèmes de saturation, il est nécessaire de faire les expériences en conditions non saturantes, donc dans des capsules qui ne sont pas du graphite. Les mêmes problèmes se posent alors que pour le protocole décrit dans le chapitre 2 : il faut trouver une capsule qui ne réagirait que peu à la fois avec le métal et le silicate, tout en résistant aux températures de fusion que nous nous proposons d'atteindre. Pour cela les capsules les plus indiquées sont les capsules composées de quartz (SiO_2) ou de périclase (MgO) monocristallin. Les capsules de quartz ont cependant des températures de fusion très proches de la température de fusion du silicate qui se trouve à l'intérieur. Ainsi les quelques expériences que nous avons tenté avec ce type de capsule ont conduit à la fonte de la capsule et à la dissolution de la charge expérimentale à l'intérieur de la capsule.

Pour les capsules en périclase monocristallin, les résultats sont plus probants, la capsule n'ayant pas fondue, mais on est confronté à un problème différent lorsque l'on tente des expériences de haute pression. En effet, la capsule monocristalline se transforme à haute pression en plusieurs cristaux de tailles plus petites, permettant la percolation du liquide à travers la capsule, et empêchant l'analyse de la composition (cf. Figure 6.1).

Mis à part ce problème qui reste à régler pour les pressions élevées ($P > 10$ GPa), il est possible

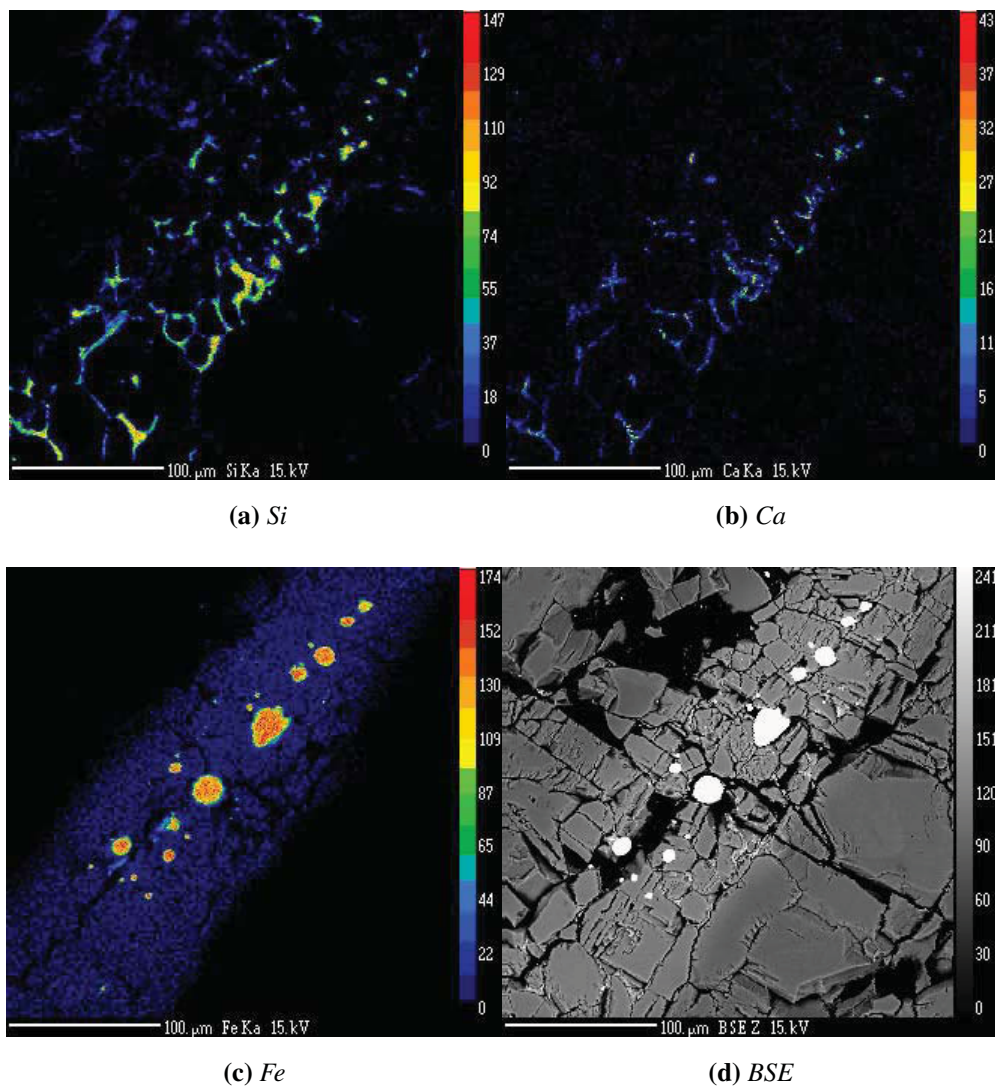


FIGURE 6.1 – Cartographie chimique, pour Si, Ca et Fe, d’une expérience à 15 GPa, 2300 K, dans une capsule en MgO monocristallin, en présence de CO_2 , effectuée en utilisant le microscope électronique de la microsonde CAMECA SX-100. Une photographie d’électron rétro-diffusé (BSE) de l’échantillon est également montrée. On observe les problèmes qui se posent à haute pression dans une capsule de MgO monocristallin : diffusion du fer à travers la capsule, et percolation du liquide à travers les recristallisations de la capsule (montrée par la cartographie de Si et Ca).

d’étudier l’effet du dioxyde de carbone sur le partage des éléments à 5 ou 10 GPa. Cependant un autre problème se pose, qui est la spéciation du carbone. En effet, contrairement à l’étude sur l’eau, il nous a été impossible de diminuer la fugacité d’oxygène par ajout de silicium métallique dans le matériel de départ. De ce fait, nous n’avons pas réussi à obtenir des expériences en conditions réductrices, où le carbone serait présent sous sa forme CH_4 . De plus, la mesure

du carbone est problématique, la spectroscopie Raman étant limitée (voir Chapitre 2) et les capsules en MgO sont assez fragiles (elles se cassent facilement après la décompression) rendant compliqué l'obtention d'un double poli nécessaire à la mesure en FTIR. Enfin, il est nécessaire de mesurer le carbone directement dans la phase métallique et non plus par différence comme on l'a fait jusqu'à présent, ce qui suppose des techniques d'analyses du métal légèrement différentes de celles utilisées jusqu'ici : métallisation à l'or et calibration avec des standards également métallisés à l'or, ERDA ou SIMS qui sont des techniques que nous n'avons pas à notre disposition pendant la durée de l'étude.

Tous les problèmes exposés ici (fusion des capsules en quartz, perte de matériel à haute pression dans les capsules en MgO, difficulté d'obtenir de faibles fugacités d'oxygène, difficultés d'analyse) ne nous ont pas permis de présenter une étude complète sur l'effet du carbone sur la ségrégation noyau/manteau dans un contexte d'océan magmatique, mais ouvre des perspectives de recherches intéressantes si les problèmes expérimentaux sont réglés.

6.2.2 Modèles numériques

L'étude présentée dans le chapitre 5 est une étude préliminaire sur les relations entre la viscosité des liquides silicatés et métalliques et le taux d'équilibre chimique entre noyau et manteau. Les premiers résultats ont montré que diminuer la viscosité du silicate permet d'augmenter le volume de silicate affecté par un élément sidérophile présent dans un diapir métallique. Cependant, pour que cette étude soit complète, les effets de plusieurs paramètres doivent être déterminés :

- 1 En premier lieu, l'absence d'effet de la viscosité sur la contamination du métal par un élément lithophile doit être confirmé en faisant varier le volume initial de métal (i.e. faire varier le rapport $\frac{V_{metal}}{V_{silicate}}$).
- 2 Le deuxième point à approfondir serait de faire varier la valeur du coefficient de partage de l'élément lithophile, afin de confirmer ou infirmer l'absence d'effet de la viscosité sur le partage de tout type d'élément lithophile.
- 3 L'effet de la température initiale du métal est aussi à déterminer sur les transferts de chaleur dans le silicate à une viscosité donnée, notamment voir si augmenter la température de départ du métal permet de faire approcher la valeur du rapport R_T vers 1 plus rapidement.

- 5 L'effet de la pression, et notamment d'un gradient de pression est important, et devrait être aussi testé, notamment ces effets sur le type d'écoulement. En effet, un terme de pression fait partie des équation décrivant le mouvement du fluide (équation de Navier-Stokes), mais ce terme est égal à 0 pour une pression uniforme telle que nous l'avons définie dans l'étude.
- 4 Nous n'avons jusqu'à présent étudié que les transferts chimiques d'un seul élément générique, avec un comportement fixé. Le but final des simulations sera de combiner des compositions complètes et réalistes de métal et de silicate, auxquelles on applique un gradient de pression et de température. On pourra ainsi combiner les résultats des paramétrisations obtenues dans le chapitre 3 avec un modèle dynamique de séparation de formation du noyau. Les transferts d'espèces chimiques et l'équilibre noyau-manteau pourront alors être contraints à la fois par des données de dynamique des fluides et par des données expérimentales sur les équilibres chimiques.

Le dernier point de cette liste est le point le plus important, qui pourra permettre de construire des modèles d'accrétion plus complexes et apportant de ce fait plus d'information que ceux proposés dans cette thèse. Cependant, complexifier les modèles d'accrétion en instaurant un déséquilibre chimique ne pourra se faire qu'après avoir quantifié un par un les différents effets décrits dans cette liste.

Bibliographie

A

E. Achterberg, C.G. van Ryan, S Jackson, et W.L. Griffin. Data reduction software for LA-ICP-MS. In P Sylvester, editor, *Laser-Ablation-ICP-MS in the Earth Sciences, Principles and Applications*, pages 239–243. 2001.

Carl B. Agee. High-Pressure Melting of Carbonaceous Chondrite. *Journal of Geophysical Research-Planets*, 98 :5419–5426, 1993.

F. Albarede, C. Ballhaus, J. Blichert-Toft, C.-T. Lee, B. Marty, F. Moynier, et Q.-Z. Yin. Asteroidal impacts and the origin of terrestrial and lunar volatiles. *Icarus*, 222(1) :44–52, January 2013.

Francis Albarède. *Geochemistry : An introduction*. Cambridge University Press, 2009.

Francis Albarède. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, 461(7268) :1227–1233, 2009.

C.J. Allègre, J.-P. Poirier, E. Humler, et A.W. Hofmann. The Chemical composition of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 134 :515–526, 1995.

B

J. Badro, A.S. Côté, et J.P. Brodholt. A seismologically consistent compositional model of Earth's core. *Proceedings of the National Academy of Science*, 111 :7542–7545, May 2014.

J. Badro, J. Siebert, et F. Nimmo. An early geodynamo driven by exsolution of mantle components from Earth's core. *Nature*, 2016.

C.M. Bertka et Y. Fei. Mineralogy of the Martian interior up to core-mantle boundary pressures. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 102(B3) :5251–5264, 1997.

Bibliographie

- Francis Birch. Elasticity and constitution of the Earth's interior. *Journal of Geophysical Research*, 57(2) :227–286, 1952.
- Francis Birch. Density and Composition of Mantle and Core. *Journal of Geophysical Research*, 69(20) :4377–4388, 1964.
- S. Bodea et R. Jeanloz. Model calculations of the temperature distribution in the laser-heated diamond cell. *Journal of Applied Physics*, 65(12) :4688–4692, 1989.
- N. Bolfan-Casanova, G. Montagnac, et B. Reynard. Measurement of water contents in olivine using Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 99(1) :149–156, 2014.
- W.M. Boorstein et R.D. Pehlke. Measurement of hydrogen solubility in liquid iron alloys employing a constant volume technique. *Metallurgical Transactions*, 5(2) :399–405, 1974.
- D. Bouchard et C.W. Bale. Simultaneous Optimization of Thermochemical Data for Liquid Iron Alloys Containing C, N, Ti, Si, Mn, S, and P. *Metallurgical and Material Transactions B*, 26B(June) :467–484, 1995.
- M.A. Bouhifd et A.P. Jephcoat. 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(1-2) :245–255, April 2003.
- M.A. Bouhifd et A.P. Jephcoat. 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, July 2011.
- A. Boujibar, D. Andrault, M.A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, J.-L. Devidal, et N. Trcera. Metal–silicate partitioning of sulphur, new experimental and thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters*, 391 :42–54, April 2014.
- A. Boujibar, D. Andrault, N. Bolfan-Casanova, M.A. Bouhifd, et J. Monteux. Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion. *Nature Communications*, 6 : 1–7, 2015.
- F.R. Boyd et J.L. England. Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. *Journal of Geophysical Research*, 65(2) :741–748, 1960.

T.H. Burbine et K.M. O'Brien. Determining the possible building blocks of the Earth and Mars. *Meteoritics & Planetary Science*, 39(5) :667–681, May 2004.

H. Bureau, C. Raepsaet, H. Khodja, A. Carraro, et C. Aubaud. Determination of hydrogen content in geological samples using elastic recoil detection analysis (erda). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(11) :3311–3322, 2009.

C

Robin M. Canup. Simulations of a late lunar-forming impact. *Icarus*, 168(2) :433–456, 2004.

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

E. Carlson, R.W. and Garnero, T.M. Harrison, J. Li, M. Manga, W.F. McDonough, S. Mukhopadhyay, B. Romanowicz, D. Rubie, Q. Williams, *et al.* How did early Earth become our modern world ? *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 42 :151–178, 2014.

C. Cartier, T. Hammouda, R. Doucelance, M. Boyet, J.-L. Devidal, et B. Moine. Experimental study of trace element partitioning between enstatite and melt in enstatite chondrites at low oxygen fugacities and 5GPa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 130 :167–187, April 2014. ISSN 00167037.

C. Cartier, T. Hammouda, M. Boyet, O. Mathon, D. Testemale, et B.N. Moine. Evidence for Nb²⁺ and Ta³⁺ in silicate melts under highly reducing conditions : A XANES study. *American Mineralogist*, 100(10) :2152–2158, 2015.

Camille Cartier. *Comportement des terres rares (REE) et des éléments fortement chargés (HSFE) pendant la différenciation précoce de la Terre sous faible fugacité d’oxygène*. PhD thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2014.

Henry Cavendish. Experiments to determine the density of the Earth. By Henry Cavendish, Esq. FRS and AS. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 88 :469–526, 1798.

John E. Chambers. Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters*, 223(3-4) :241–252, July 2004.

- H. Chi, R. Dasgupta, M.S. Duncan, et N. Shimizu. Partitioning of carbon between Fe-rich alloy melt and silicate melt in a magma ocean - Implications for the abundances and origins of volatiles in Earth, Mars and Moon. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 139 :447–471, 2014.
- R.N. Clayton, T.K. Mayeda, et A.E. Rubin. Oxygen isotopic compositions of enstatite chondrites and aubrites. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, volume 15, pages C245–C249, 1984.
- V. Clesi, M.A. Bouhifd, N. Bolfan-Casanova, G. Manthilake, A. Fabbrizio, et D. Andrault. Effect of H₂O on metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe : Implications for the oxidation state of the Earth and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 192 :97–121, 2016.
- J.E.P. Connerney, M.H. Acuña, P.J. Wasilewski, G. Kletetschka, N.F. Ness, H. Rème, R.P. Lin, et D.L. Mitchell. The global magnetic field of Mars and implications for crustal evolution. *Geophysical Research Letters*, 28(21) :4015–4018, 2001.
- A. Corgne, S. Keshav, B.J. Wood, W.F. McDonough, et Y. Fei. Metal–silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 :574–589, jan 2008a.
- A. Corgne, B.J. Wood, et Y. Fei. C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(9) :2409–2416, 2008b.

D

- T.W. Dahl et D.J. Stevenson. Turbulent mixing of metal and silicate during planet accretion—And interpretation of the Hf–W chronometer. *Earth and Planetary Science Letters*, 295(1) :177–186, 2010.
- R. Dasgupta et D. Walker. 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, sep 2008.
- R. Dasgupta, A. Buono, G. Whelan, et D. Walker. 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(21) :6678–6691, 2009.

Bibliographie

- R. Dasgupta, H. Chi, S. Nobumichi, A.S. Buono, et D. Walker. 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, February 2013.
- N. Dauphas, J.H. Chen, J. Zhang, D.A. Papanastassiou, A.M. Davis, et C. Travaglio. Calcium-48 isotopic anomalies in bulk chondrites and achondrites : Evidence for a uniform isotopic reservoir in the inner protoplanetary disk. *Earth and Planetary Science Letters*, 407 :96–108, 2014.
- R. Deguen, P. Olson, et P. Cardin. Experiments on turbulent metal-silicate mixing in a magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 310(3-4) :303–313, oct 2011.
- R. Deguen, M. Landeau, et P. Olson. Turbulent metal–silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 391 :274–287, 2014.
- Michael J. Drake. Origin of water in the terrestrial planets. *Meteoritics & Planetary Science*, 40(4) :519–527, 2005.
- M.J Drake et K Righter. Determining the composition of the Earth. *Nature*, 416 :39–44, 2002.
- A.M. Dziewonski et D.L. Anderson. Preliminary reference earth model. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25(4) :297–356, 1981.

E

- L.T. Elkins-Tanton, S.E. Zaranek, E.M. Parmentier, et P.C. Hess. Early magnetic field and magmatic activity on Mars from magma ocean cumulate overturn. *Earth and Planetary Science Letters*, 236(1) :1–12, 2005.
- H. Erkaev, N.V .and Lammer, L.T. Elkins-Tanton, A. Stökl, P. Odert, E Marcq, E.A. Dorfi, K.G. Kislyakova, Yu.N. Kulikov, M. Leitzinger, et M. Güdel. Escape of the martian protoatmosphere and initial water inventory. *Planetary and Space Science*, 98 :106–119, 2014. ISSN 00320633. doi : 10.1016/j.pss.2013.09.008.

F

- R.A. Fischer, Y. Nakajima, A.J. Campbell, D.J. Frost, D. Harries, F. Langenhorst, N. Miyajima, K. Pollok, et D.C. Rubie. High pressure metal–silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 167 :177–194, 2015.
- C. Fitoussi, B. Bourdon, et X. Wang. The building blocks of Earth and Mars : A close genetic link. *Earth and Planetary Science Letters*, 434 :151–160, 2016.
- D.J. Frost, Y. Asahara, D.C. Rubie, N. Miyajima, L.S. Dubrovinsky, C. Holzappel, E. Ohtani, M. Miyahara, et T. Sakai. Partitioning of oxygen between the Earth’s mantle and core. *Journal of Geophysical Research*, 115(B2) :B02202, February 2010. doi : 10.1029/2009JB006302.
- Y. Fukai et T. Suzuki. Iron-water reaction under high pressure and its implication in the evolution of the Earth. *Journal of Geophysical Research : Solid Earth*, 91(B9) :9222–9230, 1986. doi : doi:10.1029/JB091iB09p09222, <http://dx.doi.org/10.1029/JB091iB09p09222>.

G

- G.A. Gaetani et T.L. Grove. Partitioning of moderately siderophile elements among olivine, silicate melt, and sulfide melt : Constraints on core formation in the Earth and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(9) :1829–1846, May 1997.
- J.E. Gagnon, B.J. Fryer, I.M. Samson, et A.E. William-Jones. Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 23 :1529–1537, 2008.
- C.K. Gessmann et D.C. Rubie. The effect of temperature on the partitioning of nickel, cobalt, manganese, chromium, and vanadium at 9 GPa and constraints on formation of the Earth’s core. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(5) :867–882, 1998.
- C.K. Gessmann et D.C. Rubie. The origin of the depletions of V, Cr and Mn in the mantles of the Earth and Moon. *Earth and Planetary Science Letters*, 184(1) :95–107, December 2000.
- R. Gomes, H. F. Levison, K. Tsiganis, et A. Morbidelli. Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature*, 435(7041) :466–469, 2005.

Bibliographie

Beno Gutenberg. Über erdbebenwellen. viia. Beobachtungen an Registrierungen von Fernbeben in Goettingen und Folgerungen über die Konstitution des Erdkörpers. *Nachr. Ges. Wiss. Goettingen, Math-Phys. Klasse*, 7 :1–52, 1914.

Beno Gutenberg. The shadow of the Earth's core. *Journal of Geophysical Research*, 65(3) : 1013–1020, 1960.

H

Tahar Hammouda. High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*, 214 (1-2) :357–368, September 2003.

M.M. Hirschmann et R. Dasgupta. The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles. *Chemical Geology*, 262(1-2) :4–16, May 2009.

M.M. Hirschmann et A.C. Withers. Ventilation of CO₂ from a reduced mantle and consequences for the early martian greenhouse. *Earth and Planetary Science Letters*, 270(1) :147–155, 2008.

I

Eiji Ito. Sintered diamond multi anvil apparatus and its application to mineral physics. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 101(3) :118–121, 2006.

J

B. Jacobsen, Q. Yin, F. Moynier, Y. Amelin, A.N. Krot, K. Nagashima, I.D. Hutcheon, et H. Palme. ²⁶Al–²⁶Mg and ²⁰⁷Pb–²⁰⁶Pb systematics of Allende CAIs : Canonical solar initial ²⁶Al/²⁷Al ratio reinstated. *Earth and Planetary Science Letters*, 272(1) :353–364, 2008.

D. Jana et D. Walker. The impact of carbon on element during core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(13) :2759–2763, 1997.

D. Jana et D. Walker. Core formation in the presence of various C – H – O volatile species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(15) :2299–2310, 1999.

Bibliographie

- Eugene Jarosewich. Chemical Analyses of meteorites : A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, 25 :323–337, 1990.
- M. Javoy, E. Kaminski, F. Guyot, D. Andrault, C. Sanloup, M. Moreira, S. Labrosse, A. Jambon, P. Agrinier, A. Davaille, *et al.* The chemical composition of the Earth : Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, 293(3) :259–268, 2010.
- Marc Javoy. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters*, 22(16) :2219–2222, 1995.

K

- N. Kawai et S. Endo. The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus. *Review of Scientific Instruments*, 41(8) :1178–1181, 1970.
- P. Kegler, A. Holzheid, D.J. Frost, D.C. Rubie, R. Dohmen, et H. Palme. New Ni and Co metal-silicate partitioning data and their relevance for an early terrestrial magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 268(1-2) :28–40, 2008.
- T. Kleine, C. Münker, K. Mezger, et H. Palme. Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf–W chronometry. *Nature*, 418(6901) :952–955, 2002.
- T. Kleine, M. Touboul, B. Bourdon, F. Nimmo, K. Mezger, H. Palme, S.B. Jacobsen, Q.-Z. Yin, et A.N. Halliday. Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(17) :5150–5188, 2009.
- Y. Kono, C. Kenney-Benson, Y. Shibasaki, C. Park, G. Shen, et Y. Wang. High-pressure viscosity of liquid Fe and FeS revisited by falling sphere viscometry using ultrafast X-ray imaging. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 241 :57–64, 2015.
- A.N. Krot, K. Keil, C.A. Goodrich, E.R.D. Scott, et M.K. Weisberg. Classification of meteorites. *Meteorites, Comets and Planets : Treatise on Geochemistry.*, 1 :83, 2005.
- A.N. Krot, Y. Amelin, P. Bland, F.J. Ciesla, J. Connelly, A.M. Davis, G.R. Huss, I.D. Hutcheon, K. Makide, K. Nagashima, *et al.* Origin and chronology of chondritic components : A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(17) :4963–4997, 2009.

L

- Vera Laurenz, David C Rubie, Daniel J Frost, et Antje K Vogel. The importance of sulfur for the behaviour of highly-siderophile elements during earth's differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016.
- C. Le Losq, D.R. Neuville, R. Moretti, et J. Roux. Determination of water content in silicate glasses using Raman spectrometry : Implications for the study of explosive volcanism. *American Mineralogist*, 97(5-6) :779–790, 2012.
- Jean-Michel Léger. Appareils pour haute pression de 1 á 10 GPa an milieu solide. In J-C. Chervin et J. Peyronneau, editors, *Technologies des Hautes Pression*, pages 37–56. Publications de l'université de Saint-Etienne, 2005.
- Inge Lehmann. *Transmission times for seismic waves for epicentral distances around 20ø*. Luno, 1934.
- Inge Lehmann. Seismic time-curves and depth determination. *Geophysical Supplements to the Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 4(3) :250–271, 1937.
- J. Li et C.B. Agee. Geochemistry of mantle-core differentiation at high pressure. *Nature*, 381 (1) :686–689, 1996.
- Y. Li, R. Dasgupta, et Tsuno K. The effects of sulfur, silicon, water, and oxygen fugacity on carbon solubility and partitioning in Fe-rich alloy and silicate melt systems at 3 GPa and 1600°C : Implications for core–mantle differentiation and degassing of magma oceans and reduced planetary mantles. *Earth and Planetary Science Letters*, 415 :54–66, 2015.
- Robert C. Liebermann. Multi-anvil, high pressure apparatus : a half-century of development and progress. *High Pressure Research*, 31(4) :493–532, 2011.
- C. Liebske, B. Schmickler, H. Terasaki, B.T. Poe, A. Suzuki, K. Funakoshi, R. Ando, et D.C. Rubie. Viscosity of peridotite liquid up to 13 GPa : Implications for magma ocean viscosities. *Earth and Planetary Science Letters*, 240(3) :589–604, 2005.
- A. Lob, D. Senk, et B. Hallstedt. Determination of Hydrogen Solubility in Fe–Mn–C Melts. *Steel Research International*, 82(2) :108–113, 2011.

K. Lodders et B. Jr Fegley. An oxygen isotope model for the composition of Mars. *Icarus*, 394 : 373–394, 1997.

Katharina Lodders. Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, 591(2) :1220, 2003.

M

V. Malavergne, J.P. Gallien, S.B. Berthet, et H. Bureau. Carbon Solubility in Metallic Phases at High Pressure and High Temperature : Preliminary Results and Application to Planetary Cores. In *Lunar and Planetary Science Conference*, volume 39, page 1340, 2008.

U. Mann, D.J. Frost, D.C. Rubie, H. Becker, et A. Audétat. Partitioning of Ru, Rh, Pd, Re, Ir and Pt between liquid metal and silicate at high pressures and high temperatures - Implications for the origin of highly siderophile element concentrations in the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 84 :593–613, May 2012.

B. Marty et R. Yokochi. Water in the early Earth. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 62 (1) :421–450, 2006.

B. Marty, C.M.O'D. Alexander, et S.N. Raymond. Primordial origins of Earth's carbon. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 75 :149–181, 2013.

B. Marty, G. Avice, Y. Sano, K. Altwegg, H. Balsiger, M. Hässig, A. Morbidelli, O. Mousis, et M. Rubin. Origins of volatile elements (H, C, N, noble gases) on Earth and Mars in light of recent results from the ROSETTA cometary mission. *Earth and Planetary Science Letters*, 441 :91–102, 2016.

Bernard Marty. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 313-314 :56–66, January 2012.

W.F. McDonough et S.-S. Sun. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, (120) : 223–253, 1995.

Harry Y. McSween. What we have learned about Mars from SNC meteorites. *Meteoritics*, 29 (6) :757–779, 1994.

Bibliographie

E. Médard, M.W. Schmidt, M. Wälle, N.S. Keller, et D. Günther. Platinum partitioning between metal and silicate melts : Core formation, late veneer and the nanonuggets issue. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 162 :183–201, 2015.

Andrija Mohorovičić. Earthquake of 8 October 1909. *Geofizika*, 9(1) :3–55, 1992.

.A Morbidelli, H.F. Levison, K. Tsiganis, et R. Gomes. Chaotic capture of Jupiter’s Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature*, 435(7041) :462–465, 2005.

J.W. Morgan et E. Anders. Chemical composition of Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43(10) :1601–1610, 1979.

Y. Morizet, R.A. Brooker, G. Iacono-Marziano, et B.A. Kjarsgaard. Quantification of dissolved CO₂ in silicate glasses using micro-Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, 98(10) : 1788–1802, 2013.

O

Hiroaki Ogawa. A Statistical-Mechanical Method to Evaluate Hydrogen Solubility in Metal. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 :2134–2143, 2010.

T. Okuchi, N. Purevjav, N. Tomioka, J.-F. Lin, T. Kuribayashi, L. Schoneveld, H. Hwang, N. Sakamoto, N. Kawasaki, et H. Yurimoto. Synthesis of large and homogeneous single crystals of water-bearing minerals by slow cooling at deep-mantle pressures. *American Mineralogist*, 100(7) :1483–1492, 2015.

Takuo Okuchi. Hydrogen partitioning into molten iron at high pressure : implications for Earth’s core. *Science*, 278 :1781–1784, December 1997. ISSN 1095-9203.

H.St.C. O’Neill, D.B. Dingwell, A. Borisov, B. Spettel, et H. Palme. Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle’s early history. *Chemical Geology*, 120(3) :255–273, 1995.

T. Owen, K. Biemann, D.R. Rushneck, J.E. Biller, D.W. Howarth, et A.L. Laffleur. The composition of the atmosphere at the surface of Mars. *Journal of Geophysical research*, 82(28) : 4635–4639, 1977.

P

Claire Patterson. Age of meteorites and the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 10(4) : 230–237, 1956.

D.G. Pearson, F.E. Brenker, F. Nestola, J. McNeill, L. Nasdala, M.T. Hutchison, S. Matveev, K. Mather, G. Silversmit, S. Schmitz, B. Vekemans, et L. Vincze. Hydrous mantle transition zone indicated by ringwoodite included within diamond. *Nature*, 507(7491) :221–224, 2014.

R

N. Rai et W. van Westrenen. Core-mantle differentiation in Mars. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 118(6) :1195–1203, 2013.

S.N. Raymond, T. Quinn, et J.I. Lunine. Making other earths : dynamical simulations of terrestrial planet formation and water delivery. *Icarus*, 168(1) :1–17, March 2004.

K. Righter. Prediction of metal–silicate partition coefficients for siderophile elements : An update and assessment of P-T conditions for metal–silicate equilibrium during accretion of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 304(1-2) :158–167, April 2011.

K. Righter et N.L. Chabot. Moderately and slightly siderophile element constraints on the depth and extent of melting in early Mars. *Meteoritics and Planetary Science*, 46 :157–176, 2011.

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

K. Righter et D.P. O’Brien. Terrestrial planet formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 108(48) :19165–19170, 2011.

K. Righter, L.R. Danielson, K.M. Pando, J. Williams, M. Humayun, R.L. Hervig, et T.G. Sharp. Highly siderophile element (HSE) abundances in the mantle of Mars are due to core formation at high pressure and temperature. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(4) :604–631, 2015.

Kevin Righter. Magma Ocean Depth and Oxygen Fugacity in the Early Earth—Implications for Biochemistry. *Origins of Life and Evolution of Biospheres*, 45(3) :361–366, 2015.

Bibliographie

- Alfred E. Ringwood. Chemical evolution of the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30(1) :41–104, 1966.
- D.C. Rubie, H.J. Melosh, J.E. Reid, C. Liebske, et K. Righter. Mechanisms of metal–silicate equilibration in the terrestrial magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 205(3-4) : 239–255, January 2003.
- D.C. Rubie, D.J. Frost, U. Mann, Y. Asahara, F. Nimmo, K. Tsuno, P. Kegler, A. Holzheid, et H. Palme. Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1-2) :31–42, 2011.
- D.C. Rubie, S.A. Jacobson, A. Morbidelli, D.P. O’Brien, E.D. Young, J. de Vries, F. Nimmo, H. Palme, et D.J. Frost. 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, March 2015.
- J.F. Rudge, T. Kleine, et B. Bourdon. Broad bounds on Earth’s accretion and core formation constrained by geochemical models. *Nature Geoscience*, 3(6) :439–443, 2010.

S

- Henri Samuel. A re-evaluation of metal diapir breakup and equilibration in terrestrial magma oceans. *Earth and Planetary Science Letters*, 313 :105–114, 2012.
- C. Sanloup, A. Jambon, et P. Gillet. A simple chondritic model of Mars. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 112(1-2) :43–54, January 1999.
- A.R. Sarafian, S.G. Nielsen, H.R. Marschall, F.M. McCubbin, et B.D. Monteleone. Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite-like source. *Science*, 346(6209) :623–626, oct 2014.
- E.R.D. Scott et A.N. Krot. Thermal processing of silicate dust in the solar nebula : clues from primitive chondrite matrices. *The Astrophysical Journal*, 623(1) :571, 2005.
- D.W. Sears. Sketches in the history of meteoritics 1 : The birth of the science. *Meteoritics*, 10 (3) :215–226, 1975.
- D.W.G. Sears et R.T. Dodd. Overview and classification of meteorites. *Meteorites and the early solar system*, pages 3–31, 1988.

- Z.D. Sharp, F.M. McCubbin, et C.K. Shearer. A hydrogen-based oxidation mechanism relevant to planetary formation. *Earth and Planetary Science Letters*, 380 :88–97, oct 2013. ISSN 0012821X. doi : 10.1016/j.epsl.2013.08.015.
- James E. Shelby. Protonic species in vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 179 : 138–147, 1994.
- J. Siebert, A. Corgne, et F.J. Ryerson. Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth’s core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(6) :1451–1489, March 2011.
- J. Siebert, J. Badro, D. Antonangeli, et F.J. Ryerson. Metal–silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, 321-322 :189–197, 2012.
- J. Siebert, J. Badro, D. Antonangeli, et F.J. Ryerson. Terrestrial Accretion Under Oxidizing Conditions. *Science*, 339 :1194–1197, 2013.
- R. Sinmyo et K. Hirose. The Soret diffusion in laser-heated diamond-anvil cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 180(3) :172–178, 2010.
- Edward Stolper. Water in silicate glasses : An infrared spectroscopic study. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 81(1) :1–17, 1982.

T

- Y. Tange, T. Irifune, et K.-I. Funakoshi. Pressure generation to 80 GPa using multianvil apparatus with sintered diamond anvils. *High Pressure Research*, 28(3) :245–254, 2008.
- S. Tateno, Y. Kuwayama, K. Hirose, et Y. Ohishi. The structure of Fe–Si alloy in Earth’s inner core. *Earth and Planetary Science Letters*, 418 :11–19, 2015.
- F.W. Taylor. Comparative planetology, climatology and biology of Venus, Earth and Mars. *Planetary and Space Science*, 59(10) :889–899, 2011.
- G. Jeffrey Taylor. The bulk composition of Mars. *Chemie der Erde - Geochemistry*, 73(4) : 401–420, December 2013.

Bibliographie

Y. Thibault et M.J. Walter. The influence of pressure and temperature on the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochimica et cosmochimica acta*, 59(5), 1995.

W.B. Tonks et H.J. Melosh. Magma ocean formation due to giant impacts. *Journal of Geophysical Research : Planets*, 98(E3) :5319–5333, 1993.

K. Tsiganis, R. Gomes, A. Morbidelli, et H.F. Levison. Origin of the orbital architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature*, 435(7041) :459–461, 2005.

J. Tuff, B.J. Wood, et J. Wade. The effect of Si on metal–silicate partitioning of siderophile elements and implications for the conditions of core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(2) :673–690, January 2011.

U

M. Ulvrová, N. Coltice, Y. Ricard, S. Labrosse, F. Dubuffet, J. Velínský, et O. Šrámek. Compositional and thermal equilibration of particles, drops, and diapirs in geophysical flows. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 12(10), 2011.

V

M.C. Valdes, M. Moreira, J. Foriel, et F. Moynier. The nature of Earth’s building blocks as revealed by calcium isotopes. *Earth and Planetary Science Letters*, 394 :135–145, 2014.

W

J.-B. Wacheul, M. Le Bars, J. Monteux, et J.M. Aurnou. Laboratory experiments on the breakup of liquid metal diapirs. *Earth and Planetary Science Letters*, 403 :236–245, 2014.

J Wade et B J Wood. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 236 :78–95, 2005.

David Walker. Lubrication, gasketing, and precision in multianvil experiments. *American Mineralogist*, 76(7-8) :1092–1100, 1991.

K.J. Walsh, A. Morbidelli, S.N. Raymond, D.P. O’Brien, et A.M. Mandell. A low mass for mars from jupiter’s early gas-driven migration. *Nature*, 475(7355) :206–209, 2011.

Bibliographie

- H. Wänke et G. Dreibus. Chemical composition and accretion history of terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 325 :545–557, 1988.
- C.E. Weir, E.R. Lippincott, A. Van Valkenburg, et E.N. Bunting. Infrared studies in the 1-to 15-micron region to 30,000 atmospheres. *J. Res. Natl. Bur. Stand. A*, 63 :55–62, 1959.
- A.C. Withers, H. Bureau, C. Raepsaet, et M.M. Hirschmann. Calibration of infrared spectroscopy by elastic recoil detection analysis of h in synthetic olivine. *Chemical Geology*, 334 : 92–98, 2012.
- Bernard J. Wood. Carbon in the core. *Earth and Planetary Science Letters*, 117(3) :593–607, 1993.
- B.J. Wood, M.J. Walter, et J. Wade. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, 441(7095) :825–833, 2006.
- B.J. Wood, J. Wade, et M.R. Kilburn. Core formation and the oxidation state of the Earth : Additional constraints from Nb, V and Cr partitioning. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(5) :1415–1426, March 2008.

Y

- T. Yagi et T. Hishinuma. Iron hydride formed by the reaction of iron, silicate, and water : Implications for the light element of the Earth's core. *Geophysical Research Letters*, 22(14) : 1933–1936, jul 1995.
- S. Yang, M. Humayun, K. Righter, G. Jefferson, D. Fields, et A.J. Irving. Siderophile and chalcophile element abundances in shergottites : Implications for Martian core formation. *Meteoritics & Planetary Science*, 50(4) :691–714, 2015.

Z

- K.J. Zahnle, J.F. Kasting, et J.B. Pollack. Evolution of a steam atmosphere during Earth's accretion. *Icarus*, 74(1) :62–97, 1988.

Bibliographie

C.-S. Zha, K. Mibe, W.A. Bassett, O. Tschauner, H.-K. Mao, et R.J. Hemley. P-V-T equation of state of platinum to 80GPa and 1900K from internal resistive heating/x-ray diffraction measurements. *Journal of Applied Physics*, 103(5) :054908, 2008.

V.N. Zharkov. The internal structure of Mars : a key to understanding the origin of terrestrial planets. *Solar System Research*, 30 :456, 1996.

Annexe : Silicate melts during Earth's core formation

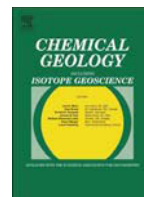
En plus du travail effectué en propre lors de la thèse, certains des résultats présentés dans le chapitre 3 ont été utilisés pour l'écriture d'un article de revue sur le thème des magmas silicatés et leurs influences sur la formation du noyau. Cet article a été publié dans la revue *Chemical Geology* en 2016 (Silicate Melt Workshop - Special Issue).

Le texte ci-après est l'article paru dans la revue Chemical Geology, par M.A Bouhifd, V. Clesi, A. Boujibar, N. Bolfan-Casanova, C. Cartier, T. Hammouda, M. Boyet, G. Manthilake, J. Monteux et D. Andrault, en 2016



Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Silicate melts during Earth's core formation

M.A. Bouhifd^{a,*}, V. Clesi^a, A. Boujibar^b, N. Bolfan-Casanova^a, C. Cartier^c, T. Hammouda^a, M. Boyet^a, G. Manthilake^a, J. Monteux^a, D. Andrault^a

^a Laboratoire Magmas et Volcans, Université Blaise Pascal, CNRS UMR 6524, Campus Universitaire des Cèzeaux, 6 Avenue Blaise Pascal, 63178 Aubière Cedex, France

^b NASA Johnson Space Center, 2101 Nasa Parkway, Houston, TX 77058, USA

^c Department of Geology (B20), Université de Liège, B-4000 Sart Tilman, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:

Received 3 March 2016

Received in revised form 17 December 2016

Accepted 21 December 2016

Available online xxx

Keywords:

Magma ocean

Earth's core

Magma ocean crystallization

Bridgmanite

Liquidus

Helium

Nb-Ta paradox

Redox state

ABSTRACT

Accretion from primordial material and its subsequent differentiation into a planet with core and mantle are fundamental problems in terrestrial and solar system. Many of the questions about the processes, although well developed as model scenarios over the last few decades, are still open and much debated. In the early Earth, during its formation and differentiation into rocky mantle and iron-rich core, it is likely that silicate melts played an important part in shaping the Earth's main reservoirs as we know them today.

Here, we review several recent results in a deep magma ocean scenario that give tight constraints on the early evolution of our planet. These results include the behaviour of some siderophile elements (Ni and Fe), lithophile elements (Nb and Ta) and one volatile element (Helium) during Earth's core formation. We will also discuss the melting and crystallization of an early magma ocean, and the implications on the general feature of core-mantle separation and the depth of the magma ocean. The incorporation of Fe²⁺ and Fe³⁺ in bridgmanite during magma ocean crystallization is also discussed. All the examples presented here highlight the importance of the prevailing conditions during the earliest time of Earth's history in determining the composition and dynamic history of our planet.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Silicate melts have played an important role in Earth's evolution from the core formation 4.5 billion years ago to present-day volcanic activity. Modern planetary formation models show that terrestrial planets likely formed through three modes of growth that were ordered in time in the protoplanetary disk. In step I, km-sized planetesimals formed by the coagulation of gas and dust in less than $\sim 10^4$ years. In step II, the collisional evolution of the planetesimals population led to the growth of Moon to Mars-sized planetary embryos formed by runaway growth through collisions among the planetesimals in $< 10^6$ years. In step III, giant collisions among the planetary embryos resulted in the formation of a few terrestrial planets that swept up all the other bodies. This stage may have taken up to $\sim 10^8$ years (e.g. Chambers, 2004; Morbidelli et al., 2012). At least step II and step III were energetic enough to have likely melted a large fraction of the silicate Earth (e.g. Canup, 2012). Theory and observations point in fact to the occurrence of magma oceans in the early evolution of terrestrial planets and in many planetesimals (e.g. Greenwood et al., 2005; Elkins-Tanton, 2012). In addition a magma ocean scenario provides a favorable environment in which metal-silicate segregation can occur rapidly and efficiently (e.g. Stevenson, 1990).

It is now well established that for metal and silicate to segregate rapidly on a planetary scale requires that at least the metal is molten (Stevenson, 1990). On the other hand, when the silicate is also largely molten, liquid metal can segregate extremely efficiently (e.g. Rubie et al., 2003). The short time scale of Earth's core formation, ranging from 30 to 100 Ma after the beginning of solar system accretion (e.g. Kleine et al., 2009) can be also used as an indirect evidence for large scale melting during the first 100 Ma of Earth's history. There are three main sources of energy that can produce the melting that is required for core formation: (1) the decay of short-lived radioactive nuclides (²⁶Al and ⁶⁰Fe) during the first 1–3 Ma of the solar system evolution (Yoshino et al., 2003); (2) the energy delivered by impacts that can generate local or global melting especially during the late stages of Earth accretion (Tonks and Melosh, 1993); (3) the conversion of potential energy into heat via viscous dissipation during the segregation of the metallic phase that can increase the silicate temperature by 1000–3000° (Ke and Solomatov, 2009; Monteux et al., 2009; Samuel et al., 2010; more details can be found in the review paper by Rubie et al., 2015b).

Melting events are common in the first stages of Solar System history and start very rapidly after the beginning of solar nebula condensation, dated at 4.567–4.568 Ga, age of refractory inclusions, known as CAIs (see Amelin et al., 2002; Bouvier and Wadhwa, 2010; Connelly et al., 2012). Oldest ages measured in iron meteorites show that metal-silicate separation began on planetesimals within 1 to 1.5 Ma of the start of

* Corresponding author.

E-mail address: A.Bouhifd@opgc.univ-bpclermont.fr (M.A. Bouhifd).

Solar System formation (Kruijer et al., 2012, 2014). The study of basaltic achondrites (angrites, eucrites) coming from different parent bodies shows that small planetesimals have experienced magma ocean stages during the first million years of their history (e.g. Brennecka and Wadhwa, 2012; Touboul et al., 2015). This chronology shows that the building blocks of forming planets implied mainly differentiated objects instead of primitive and undifferentiated materials. In planets, the last stages of accretion end with very large collisions. The most spectacular event for Earth corresponds to the Moon-forming giant impact event. The study of short-lived systematics in terrestrial samples gives evidence for successive magma-ocean stages on Earth. Noble gas systematics trace the mantle's degassing and the Xenon isotope signature is consistent with extensive loss of volatile elements within the first 100 Ma of Earth's existence (Allègre et al., 1983; Yokochi and Marty, 2005; Mukhopadhyay, 2012). The high $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$ fractionation observed in the Earth's mantle suggests at least two separate magma ocean steps during the Earth's accretion (Tucker and Mukhopadhyay, 2014). Excesses in ^{182}W (produced by the decay of ^{182}Hf) measured in 2.7 Ga-old komatiites are explained by a large-scale magmatic differentiation during the first 30 Ma of the Solar System's history (Touboul et al., 2012). Since the giant Moon-forming impact is dated between 40 and 200 Ma (Boyett et al., 2015 and references therein), this collision may not have induced a complete homogenization of the Earth's mantle. The combined measurements of $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$ systematics of undisturbed Eoarchean metabasalts (from the southwestern part of Greenland, Isua Supracrustal Belt) suggest differentiation of the mantle source at ~4.47 Ga (Rizo et al., 2011). Chemical fractionation would have occurred during the crystallization of a large magma ocean which extended down into the lower mantle. This chronology is consistent with the presence of zircon formed in a terrestrial crust at ~4.4 Ga (Wilde et al., 2001; Valley et al., 2014).

Concerning the Earth one of the most important events during the first 100 Ma is the segregation of the metallic core. Among the several uncertainties about the formation of the Earth and other planets, the physical conditions upon which Earth differentiated are important questions that remain much debated. Evidence on the earliest times on Earth comes mainly from two sources: (1) The concentrations of core-forming elements left behind in the silicate part provide a fingerprint on the conditions under which this segregation occurs. (2) The Moon is the second important source of evidence, it is believed to have formed after the Earth's core formation as a result of a giant impact between Earth and a Mars-size body (named Theia) (Hartmann and Davis, 1975; Tonks and Melosh, 1993). The magma oceans were reservoirs where partial to complete equilibrium and segregation of the metallic phase from the impactor and the silicate phase from the target were likely to occur (Rubie et al., 2003). The thermo-chemical exchanges that occurred in the magma oceans have strongly influenced the geochemical signature within the current deepest parts of the Earth. Hence they play a key role on how we constrain the differentiation processes in terms of characteristic timescales, P – T conditions or redox conditions. The metal silicate separation processes and especially the characteristic volumes that are involved (cm-droplets to km-diapirs) during the core formation govern the degree of chemical equilibration between the mantle and the core of the Earth (Samuel, 2012; Wacheul et al., 2014). During the latest stages of planetary accretions the large impactors were probably differentiated. After a collision, the impactor's core is assimilated into the partially to completely molten mantle leading to a first fragmentation due to the impact itself. This first fragmentation is poorly constrained but it is the starting point of the second fragmentation that is likely to occur within the turbulent magma ocean. During these two stages of fragmentation, the impactor's core was potentially fragmented down to cm-size droplets (Rubie et al., 2003). If the impactor's core was completely emulsified in droplets (“iron rain scenario”), the thermo-chemical exchanges between the metallic phase from the impactor and the silicates from the magma ocean were extremely efficient (Rubie et al., 2003). Many geochemical

models are based on this “iron rain scenario”. However, after a large impact, the emulsification of the impactor's core might be incomplete and large volumes of iron may sink without experiencing a complete equilibration with the mantle they are passing through (Dahl and Stevenson, 2010). In this case, a limited fraction of the mantle could equilibrate with the metallic phase. This could explain the relatively high abundance of highly siderophile elements of the terrestrial mantle that should have efficiently segregated into the core. Recently, laboratory experiments have constrained the mixing (Deguen et al., 2011, 2014) and the fragmentation dynamics (Wacheul et al., 2014) during the sinking of a metallic volume within a magma ocean. Wacheul et al. (2014) showed that there was a wide range of metallic droplet sizes and shapes as well as important interactions within the sinking metal cloud in which fragmentation and coalescence events are superimposed. For the first time, Wacheul et al. (2014) have estimated the influence of the viscosity contrast between liquid iron and the liquid silicates and showed that a large viscosity contrast favors large-scale diapirs. The characteristic size (that governs the sinking velocity) and the shape of the metallic droplets (that governs the exchange surface) are both key parameters to anticipate the degree of equilibration of any chemical element within a magma ocean (Rubie et al., 2003). This degree of equilibration is a strong function of the partition coefficient of each element considered (Deguen et al., 2014).

In summary, the Earth accreted over a period of at least 100 Ma with several magma ocean episodes. During this period the main part of core formation process occurred. In this paper we will review results involving exchanges between molten silicate and metal liquid during the first 100 Ma that give rise to strong constraints on the evolution of our planet. This review includes the conditions of the Earth's core formation determined from the behaviour of some siderophile elements (Ni and Fe) and lithophile elements (Nb and Ta). Recent results also show that the early core could have incorporated enough helium to supply deep-rooted plumes with high $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios throughout the age of the Earth. We will discuss the melting and crystallization of an early magma ocean, and the implications on the general feature of core-mantle separation and the depth of the magma ocean. We will also discuss the incorporation of Fe^{2+} and Fe^{3+} in bridgmanite during magma ocean crystallization.

2. Conditions during Earth's core formation

2.1. Constraints from siderophile elements

The knowledge of the pressure, temperature and oxygen fugacity (f_{O_2}) conditions prevailing during Earth's core formation is derived mainly from the behaviour of the siderophile elements (iron loving elements) that are depleted in the mantle. In this context, the behaviour of Ni and Co has been considered to provide an important clue, both being refractory elements and present in the Earth's mantle in a near-chondritic Ni to Co ratio (Newsom, 1990). In addition, Ni and Co are almost identical to Fe in cosmochemical volatility (Grossman, 1972; O'Neill and Palme, 1998). By using all existing data of metal – silicate partitioning of Ni and Co the consensus at the present time is that metal-silicate equilibration at high pressures, in the range of 40–60 GPa (corresponding to depths of 1000–1500 km), was required to produce the observed Ni and Co depletions in the mantle (see: Bouhifd and Jephcoat, 2011; Righter, 2011; Fischer et al., 2015; Siebert et al., 2012; for the most recent studies). Similar conclusions were reached based on the metal-silicate partitioning of lithophile and weakly-siderophile elements (Mann et al., 2009; Siebert et al., 2011). One should note here that the conditions of Earth's core formation derived from metal-silicate partitioning of siderophile elements cannot be used as arguments for single-stage core formation as this is highly unlikely considering that Earth's core formation occurred during a series of large impact events (e.g. Canup, 2008; O'Brien et al., 2006; Morbidelli et al., 2012; Wetherill, 1985). Such impacts added Fe-rich

metal which segregated to the Earth's proto-core. The experimental results of metal – silicate partitioning of Ni and Co suggest only that some impactor must re-equilibrate in the deep magma ocean above 40 GPa, presumably as a result of emulsification (Rubie et al., 2003) before reaching the center of our planet to form the core, and leaving the observed mantle abundances of siderophile elements.

2.1.1. Silicate melts structure control on metal-silicate partitioning of Ni

As noted above, Ni is the most studied element to constrain the conditions of Earth's core formation. The available experimental data of molten metal – silicate liquid partitioning of Ni that range from about 1 GPa up to 100 GPa (e.g. Li and Agee, 1996, 2001; Thibault and Walter, 1995; Ohtani and Yurimoto, 1996; O'Neill et al., 1998; Gessmann and Rubie, 2000; Bouhifd and Jephcoat, 2003, 2011; Chabot et al., 2005; Siebert et al., 2012; Fischer et al., 2015; and references therein) show a decrease of metal-silicate partition coefficients of Ni (D_{Ni}) with increasing pressure (at roughly constant oxygen fugacity and temperature following the liquidus of chondritic mantle). Another important feature of D_{Ni} versus pressure is its marked slope change for pressures higher than 35 GPa. As noted by Sanloup et al. (2013), this slope change coincides with a change in the coordination of silicon (in a basaltic melt composition) from 4-fold coordination under ambient conditions to 6-fold coordination at about 35 GPa. One can note that similar results were obtained by studying the structure of basaltic melt at high pressures using first-principles simulations (Bajgain et al., 2015). The similarity of the transition pressure from 4- to 6-fold coordination of Si and the pressure of the marked change in the D_{Ni} coefficients indicates that melt compressibility controls siderophile-element partitioning – at least for Ni (Sanloup et al., 2013). For other siderophile elements, like Cr, V or Mn, metal-silicate partition coefficients versus pressure do not show any slope change at around 35 GPa (see Fischer et al., 2015 for experiments up to 100 GPa). We reported in Fig. 1 a compilation of D_{Fe} versus pressure up to about 55 GPa that shows no slope change at around 35 GPa (the reported experiments in Fig. 1 are at f_{O_2} varying between IW-1 and IW-2). These examples show that melt compressibility is not affecting all siderophile elements partitioning in the same way.

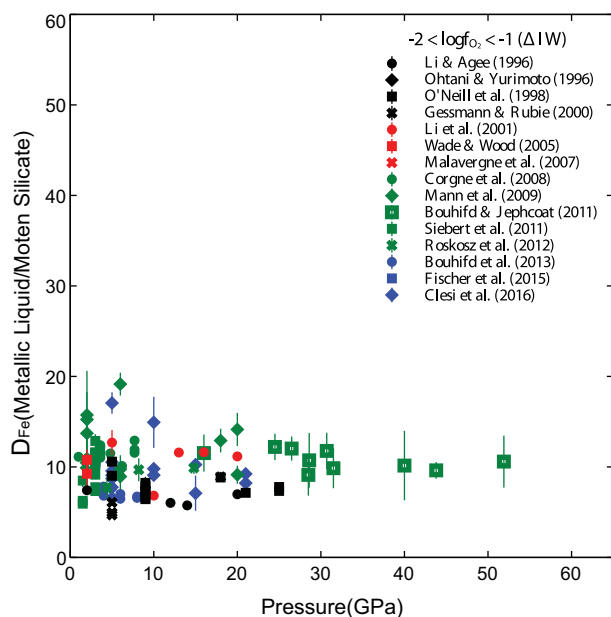


Fig. 1. Molten metal – silicate liquid partition coefficients of Fe as a function of pressure (GPa). The temperatures of the experiments were above the liquidus of a chondritic composition, and the oxygen fugacity ranges between IW-2 and IW-1. The compiled data are taken from the authors reported in the figure.

2.2. Constraints from refractory lithophile elements

How elements are distributed between the main reservoirs (core, magma ocean, atmosphere) during planetary differentiation depends on their chemical affinity. Geochemists and cosmochemists have divided the chemical elements into groups, such as the iron-loving siderophile elements, the silicate-loving lithophile elements, the gas phase-loving atmophile elements, and the sulfur-loving chalcophile elements (Goldschmidt, 1937). This classification has been constructed based on the form in which the elements are encountered at the Earth's surface, i.e. under ambient pressure and temperature, and oxidizing conditions. However, each element behaviour is likely to be modified by intensive parameters variations. This is illustrated in the following for the case of Nb and Ta distribution between molten metal and silicate, this pair of elements giving important clues on oxygen fugacity prevailing during early Earth history.

2.2.1. Oxygen fugacity effect on metal – Silicate partitioning of Nb and Ta

The variation of the partitioning with the oxygen fugacity (f_{O_2}) of any cation in silicate liquid informs on its electronic charge in the silicate melt. In fact, metal-silicate partitioning of an element M between silicate and metal involves exchange between oxidized species ($MO_{n/2}$) in the silicate and reduced species in the metal (M). This exchange reaction must depend on oxygen fugacity and the oxidation state n of the element M in the silicate melt as reported in the following equation:



Working with trace elements, some simplifying assumptions can be made to express their activities and the equilibrium constant can be approximated to the Nernst partition coefficient, yielding the following equation:

$$D_M = \frac{X_M^{alloy}}{X_M^{silicate}} \approx \frac{a_M^{alloy}}{a_M^{silicate}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) - \frac{n}{4} (f_{O_2}) \quad (3)$$

with X representing the weight fractions, a the activities, ΔG^0 the Gibbs free energy change at the standard state and f_{O_2} the oxygen fugacity. According to the Eq. (3) the metal-silicate partition coefficient for any cation is inversely related to the oxygen fugacity. Additionally, it is also a function of the element valence state in the silicate melt. It can also be predicted that, in theory, any element should become siderophile, provided that the conditions are sufficiently reducing. The most reducing conditions recorded in the solar system are those of calcium aluminium refractory inclusions (CAIs) of carbonaceous chondrites, about 7 log units below Fe-FeO equilibrium (IW-7) (Grossman et al., 2008). (Note that enstatite chondrite conditions may have been even lower, of the order of IW-10 (Larimer and Buseck, 1974).

2.2.2. The “Nb paradox”

As the Earth accreted and differentiated, metallic materials segregated from silicates to form the iron-rich core. Because they were excluded from the core, the proportions of the refractory lithophile elements left over in the silicate part of the Earth are thought to have remained identical to those of chondritic meteorites throughout accretion (Kargel and Lewis, 1993). Niobium and tantalum, two refractory elements, have been classified as high field strength elements (HFSE), because their ionic charge over ionic radius ratio is high. This electronic feature mostly defines Nb and Ta behaviour in magmatic systems: as their sizes differ significantly from that of the available lattices in most of the common minerals, both elements tend to partition into the liquid phase during melting (Hofmann, 1988). Moreover Nb and Ta are described as “geochemical twins”: they are known to occur only in pentavalent state and octahedrally coordinated (VI-fold) in geological systems, and share the same ionic radius (0.64 Å, Shannon, 1976). For those reasons,

Nb and Ta should behave similarly during the extraction of the core. However, the Nb/Ta ratio of the bulk silicate Earth (BSE) is significantly lower ($Nb/Ta_{(BSE)} = 14 \pm 0.3$) than the chondritic value ($Nb/Ta_{(chondrites)} = 19.9 \pm 0.6$), as well as lunar rocks ($Nb/Ta_{(Moon)} = 17.0 \pm 0.8$ (Münker et al., 2003)). This observation is quoted as the “niobium paradox”. To resolve this paradox, three main explanations have been proposed: the Earth has a hidden silicate reservoir characterized by a superchondritic Nb/Ta that originated from the subduction of refractory eclogite through Earth's history (Rudnick et al., 2000); early storage of the late stage residual melt from the magma ocean (Nebel et al., 2010); the “missing Nb” has been sequestered into the core (Cartier et al., 2014; Wade and Wood, 2001).

2.2.3. Nb and Ta partitioning between metal and silicate melts

Various experimental studies support the idea that the core may be the “missing Nb” reservoir. The results are based on Nb and Ta metal-silicate melts partition coefficients, which appear to be mainly dependent on oxygen fugacity, compared to pressure, temperature or silicate composition (Cartier et al., 2014). When plotted as a function of oxygen fugacity (Fig. 2), partition coefficients describe lines which slopes that depend directly on the cation valence state in the silicate melt.

Under moderately reducing conditions (IW to IW-3) data are consistent with Nb_2O_5 and Ta_2O_5 in the silicate melt, i.e. Nb and Ta are mainly 5+ in the silicate liquid. More surprisingly, Nb and Ta describe different slopes under very reducing conditions (for $f_{O_2} > IW-3$), consistent with NbO and Ta_2O_3 in the silicate melts. This contrasting valence change of Nb and Ta under reducing conditions is responsible for the two elements decoupling in metal – silicate systems. One can note here that the observed behaviour above for Nb and Ta is not a general feature for all lithophile elements as for Sm and Nd for example we did not observe any slope break of D_{Sm} and D_{Nd} as a function of oxygen fugacity in the range of IW-5 and IW-1. The reported results for Sm and Nd for S-free systems are consistent with Sm and Nd being dissolved in the silicate melt as Sm^{3+} and Nd^{3+} in reducing conditions between IW-5 and IW-1 (Bouhifd et al., 2015). Thus, partitioning data is a good tool to reveal element valence states. However the uncertainty on the element valence state is quite large, because of experimental and analytical error, coupled with significant uncertainties on experimental samples intrinsic oxygen fugacity estimation. The slope is also a function of the interaction coefficient of the element which can vary as Si enters the metal at low f_{O_2} - this is another good reason to independently constrain the valence through spectroscopy with direct valence probing in the samples.

2.2.4. Nb and Ta speciation in silicate melts

In a recent study, XANES spectra have been acquired in silicate glasses equilibrated under moderately and highly reducing conditions (Fig. 2) (Cartier et al., 2015). Under moderately reducing conditions, the studied silicate glasses mainly contain Nb and Ta in the 5+ state. Under highly reducing conditions, silicate glasses contain Nb^{2+} and Ta^{3+} . These results confirm the information about Nb and Ta valence obtained with partition coefficients. Thus Nb and Ta behaviour in metal – silicate melts systems is mainly controlled by redox conditions, which simplifies the modeling of their partition coefficients as a function of oxygen fugacity.

2.2.5. Nb/Ta ratio as an f_{O_2} proxy during core formation

The results presented here show that Nb/Ta ratio in the primitive magma ocean depends mainly on the prevailing oxygen fugacity. Additionally, the experiments show that pressure has no effect (Cartier et al., 2014), meaning that Nb-Ta systematics cannot be used to estimate the depth of the magma ocean, in contrast to Ni and Co for example. Nb-Ta systematics, however, can be used to shed light on the oxidation state of the planet primitive building blocks.

For this, planet growth from planetesimals has been modeled in light of Nb/Ta evolution in the magma ocean during core formation. As noted above, when observed, Nb depletion is likely due to its trapping in the metallic core. Therefore, present day Earth's mantle bears the evidence of a reduced stage at some early stage of our planet history. By applying the metal-silicate partitioning data to a heterogeneous accretion scenario (such as proposed by Rubie et al., 2011) it is possible to reach the observed subchondritic Nb/Ta ratio (14 ± 0.3) of the bulk silicate Earth (Fig. 3). According to this scenario, the first ~70 wt% of the Earth accreted from reduced material, similar to enstatite chondrites, except for its lower volatile content, yielding extremely low Nb/Ta in the silicate mantle. The last 30% consist of more oxidized material, allowing for Nb/Ta to increase, until it reaches its present day value.

In the case of the Moon, the Nb/Ta estimate is of 17.0 ± 0.8 (Münker et al., 2003). It is higher than the Earth's value, but still subchondritic. Noting that the Moon's core is very small and has a negligible effect on Nb budget, the Nb/Ta of the Moon mantle is necessarily the result of the mixing of the proto-Earth mantle with the impactor Theia. Considering that terrestrial and lunar samples are isotopically similar, a successful scenario is that at the time of impact, the Moon may have inherited the chemical signature of the Earth's upper mantle, whose Nb/Ta was higher than the modern value due to the crystallization of bridgmanite. This signature would have been subsequently erased due to the homogenization of the whole Earth's mantle. Nb/Ta ratio is

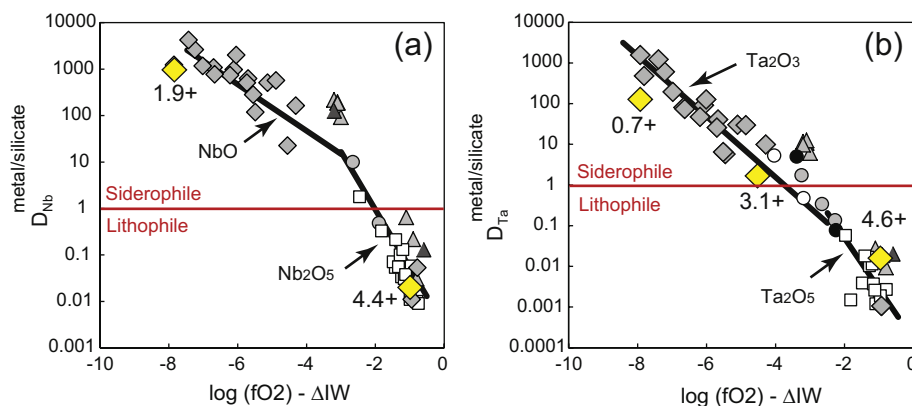


Fig. 2. Experimentally determined metal-silicate partition coefficients for Nb (a) and Ta (b) as a function of oxygen fugacity, expressed in log units relative to Fe-FeO (IW) equilibrium (open, gray and closed symbols; compilation after Cartier et al., 2014). The data have been obtained over a range of pressure between 0 and 20 GPa. The red lines delineate the domain where lithophile behaviour is observed from that of siderophile behaviour. The black lines illustrate the slope of data alignment with suggested valence state in the silicate melt (Nb: 5+ and 2+; Ta: 5+ and 3+). Yellow diamonds represent experiments, for which Nb and Ta valence states have been directly measured by x-ray spectroscopy (Cartier et al., 2015). In this case, estimated errors on valence states are ± 0.6 and ± 1.3 for Nb and Ta, respectively. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

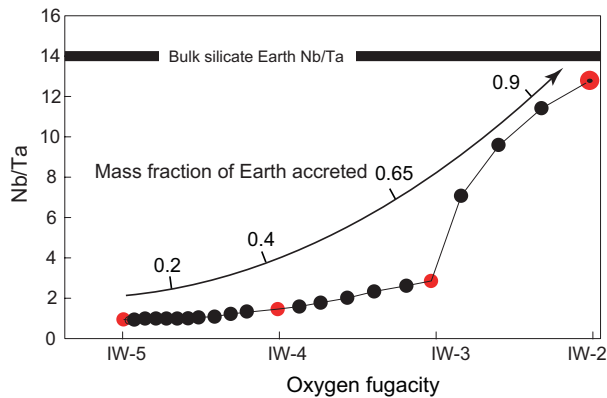
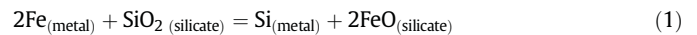


Fig. 3. Evolution of the Earth's mantle Nb/Ta ratio during the planet growth as a function of oxygen fugacity (after Cartier et al., 2014). The model considers the accumulation of impactors, starting with reduced and small-sized bodies, followed by less reduced and larger objects (Rubie et al., 2011). This accretion model also considers the degree of mixing (core – mantle equilibration) after each impact. The first stages are characterized by very low Nb/Ta ratios, due to massive core uptake. The last bodies accreted are more oxidized and their metallic parts do not fully equilibrate with the mantle, yielding to an increase of the Nb/Ta ratio, up to the current estimated value of 14. The arrow indicates the corresponding mass fraction accumulated as accretion progresses.

therefore a good fO_2 proxy during core formation. Mars and Vesta-4, for example, are considered to have differentiated under only moderately reducing conditions (IW and IW-1.5, respectively). This explains why SNC and HED meteorites display an almost chondritic Nb/Ta.

In summary, realistic Earth's core formation models are now in our reach that include a combination of a multistage core-mantle differentiation with N-body accretion simulations, or a continuous Earth's core formation where pressure, temperature and oxygen fugacity vary as the Earth's accretion proceed (e.g. Rubie et al., 2015a). In these models, we consider that the accretion of the Earth occurred during a series of large impact events (e.g. Canup, 2008; Wetherill, 1985; O'Brien et al., 2006; Monteux et al., 2009; Nakajima and Stevenson, 2015). The pressure and temperature of metal-silicate equilibrium likely increased as accretion progressed and core formation was therefore a continuous process. Other geochemical arguments based on ^{107}Pd - ^{107}Ag and ^{182}Hf - ^{182}W (e.g. Halliday and Wood, 2009) provide support for continuous core formation. In addition, Wade and Wood (2005) completed the deep magma ocean model by presenting a model in which the magma ocean deepened in proportion to the size of the proto-Earth, and in which the Earth became more oxidized at the last accretion stages during the first 100 Ma. Results of both models suggest that accretion of Earth was heterogeneous with the initial 60–70% of Earth's mass forming from reducing material and the final 30–40% from relatively oxidized material. These models also give results for metal-silicate partitioning of a significant number of siderophile elements that are consistent with observed mantle abundances provided the oxygen fugacity increases from about IW-5 to IW-2 (5 to 2 log units lower than the Iron-Wüstite buffer) during core separation. This conclusion is consistent with N-body simulations of terrestrial planet formation, which show that the Earth accreted material from farther from the sun at later times (e.g. Raymond et al., 2006; Morbidelli et al., 2012; Fischer and Ciela, 2014; Rubie et al., 2015a). Consequently, Earth began to accrete with a low FeO content in its mantle (in the range of 0.2–0.5 wt% consistent with the reduced chondritic bodies as enstatite chondrites), and at the final stages of accretion we can assume that the Earth's core is 85 wt% Fe and the mantle about 8 wt% FeO (McDonough and Sun, 1995). Finally, for Earth the reducing material can be similar to enstatite chondrites as it is consistent with the ^{17}O , ^{48}Ca , ^{50}Ti , ^{62}Ni and ^{90}Mo isotopic study by Dauphas et al. (2014). Enstatite chondrites being the main building blocks of the Earth are also consistent with a recent collisional erosion model (Boujibar et al., 2015) or the separation of the core from a hydrous magma ocean (Clesi et al., 2016).

Other model suggests that the Earth's mantle can start in a highly oxidized state and becomes more reduced as FeO enters the core (Rubie et al., 2004; Siebert et al., 2013). However this type of model is only valid when no Si partitions into the Earth's core. Recent experiments show in fact the simultaneous incorporation of Si and O at the Earth's core formation conditions (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Siebert et al., 2012; Tsuno et al., 2013; Fischer et al., 2015). Every mole of silicon that enters into the core releases two moles of FeO that partition into the mantle following the reaction (1), as proposed by Javoy (1995) and Javoy et al. (2010) to argue for an enstatite chondrite model for the Earth:



Consequently the initially oxidized mantle cannot be reduced to its present state when mass balance is taken into account (e.g. Rubie et al., 2015a).

3. Incorporation of highly volatiles in an early magma ocean

Highly volatile elements are defined as elements with low 50% condensation temperature (lower than about 800 K at 10^{-4} atm – McDonough and Sun, 1995) and can include hydrogen, carbon, nitrogen, sulfur and noble gases. In the following we will only focus on helium, and how the solubility and partitioning of this element during Earth's core formation places strong constraints on the formation and evolution of our planet. For the other elements their behaviour during the earliest time of our planet can be found in recent papers – even if the origins and abundances of these elements are still much debated – (e.g. Albarède, 2009; Armytage et al., 2013; Bergin et al., 2015; Boujibar et al., 2014; Dasgupta et al., 2013; Gaillard and Scaillet, 2014; Gaillard et al., 2015; Halliday, 2013; Hirschmann, 2016; Hirschmann and Dasgupta, 2009; Hirschmann et al., 2012; Jephcoat et al., 2008; Kadik et al., 2015; Li et al., 2016; Marty, 2012; Marty et al., 2013; Moreira, 2013; Mukhopadhyay, 2012; Roskosz et al., 2013; Wood et al., 2013; and references therein).

3.1. Helium in early magma ocean

To simulate Earth's core formation under conditions of segregation from a deep magma ocean, helium partitioning was determined in a mixture of a molten CI-chondrite model composition and Fe-Ni metal alloy liquid (Bouhifd et al., 2013). The results presented in this study show that the concentrations of He in a CI-chondrite melt increase with increasing pressure up to ~3 GPa, remain roughly constant in the range of 3 to 8 GPa and drop from 2000 ppm to about 500 ppm and again remain constant to the maximum pressure reached of that work (of ~16 GPa). One can note that the shape of He solubility in CI-chondrite melt versus pressure is similar to that observed for Ar with similar silicate composition (Bouhifd and Jephcoat, 2006). We reported in Fig. 4a–b the Ar and He solubilities in CI-chondrite melt at high pressures. Both studies indicate that below 8 GPa (pressure corresponding to a drop of Ar and He solubilities in CI-chondrite melt and corresponding to depths <300 km in the Earth's mantle), Ar and He may dissolve in silicate melts formed by partial melting in the Earth's interior. In a study up to 8 GPa, the partition coefficient of Ar between clinopyroxene and its melt was found to be between 10^{-3} and 10^{-4} , implying that He and Ar would be partitioned in melt and also ultimately degassed (Brooker et al., 2003). This behaviour indicates that Ar and He maintain their geochemically assumed incompatible behaviour with crystalline phases. Similar conclusion can be drawn from experiments at 0.1 GPa where all noble gases show an incompatible behaviour for olivine and clinopyroxene (Heber et al., 2007). However, the high-pressure step decrease of Ar and He in CI-chondrite melt observed at about 8 GPa implies that there may be an increase in compatibility with the crystalline phase (assuming that the crystalline phase does not undergo similar drop in solubility at high pressures). At depths for pressures >8 GPa (~300 km

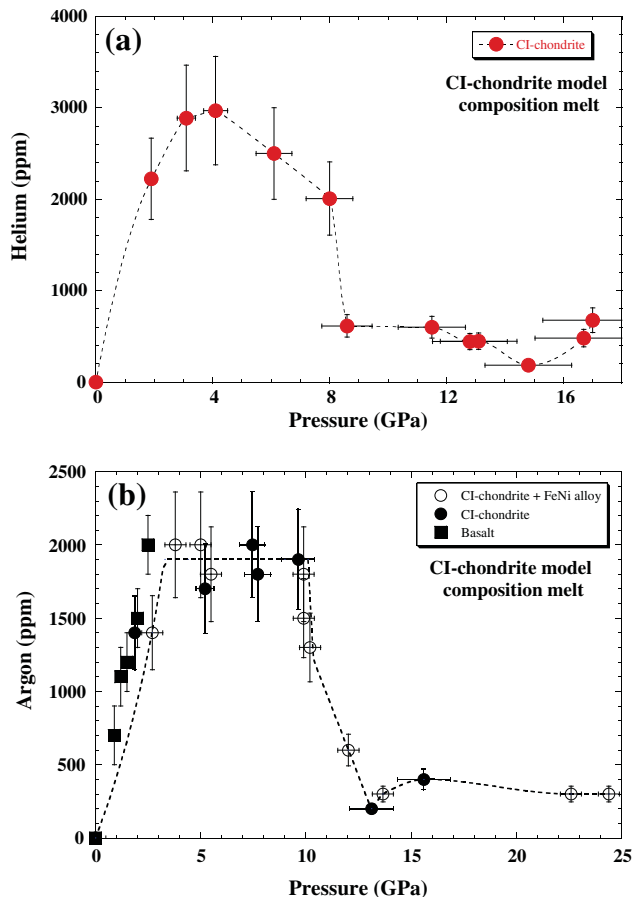


Fig. 4. (a) Helium concentrations (ppm) in CI-chondrite melt as a function of pressure (GPa). Figure taken from Bouhifd et al. (2013). (b) Argon concentrations (ppm) in CI-chondrite melt as a function of pressure (GPa). Data are taken from Bouhifd and Jephcoat (2006), Bouhifd et al. (2008) and White et al. (1989). For both figures error bars correspond to 1σ (ranging from 7 to 25%) of the average of the chemical analysis and to 10% of the nominal pressures reported. The dashed lines are used as a guide line only.

in the Earth's mantle) the Ar and He solubility in CI-chondrite melt indicates that it would be possible for primordial and radiogenic Ar and He to be preferentially retained deep in the Earth. One can note here that the solubility of Ar in silicate melts at high pressure is an ongoing debate as the solubility drop of Ar in SiO_2 melt at about 5 GPa (Chamorro-Perez et al., 1996; Bouhifd et al., 2008) was not reproduced in a recent study by Niwa et al. (2013), who instead show a slight decrease of Ar solubility in the range of 5–12 GPa. For basaltic melt, molecular dynamic simulations show also a slight decrease of Ar solubility in the range of 5 to 20 GPa (Guillot and Sator, 2012), but such calculations present large uncertainties. In any case, for silicate melts, it is widely accepted that noble gases dissolve into the interstitial sites, meaning that their solubility is related to the concentration of holes able to accommodate atoms of particular size (Doremus, 1966; Studt et al., 1970; Shackelford et al., 1972; Shelby, 1976). Increasing pressure causes a continuous densification of melts leading to changes in the silicate units/species distribution within the silicate melt. In their molecular dynamics simulations of molten anorthite, Nevins and Spera (1998) show that near 5 GPa the activation volumes of all species present in the melt are higher in absolute value than the partial molar volume of Ar, meaning that Ar can still be accommodated in molten anorthite at this pressure. However, above 20 GPa the activation volumes of all melt species drop below the partial molar volume of argon. This pressure is very consistent with the onset pressure of Ar solubility drop for anorthite liquid of about 17 GPa (Bouhifd and Jephcoat, 2006). Thus, a first-order interpretation of the drop in Ar solubility data is that they represent a closing of a characteristic void space in melts at high pressures and temperatures.

3.2. Earth's core as a reservoir for primordial helium

The question now is whether the Earth's core could plausibly be a reservoir for helium, knowing that a large impact that formed the Moon may have depleted the mantle as well as the atmosphere from the noble gases by about 2 orders of magnitude. In fact, Xe isotopes indicate that extensive loss (>97%) occurred from the mantle and atmosphere at two episodes of major mantle degassing, presumably driven by giant impacts, respectively at 20–50 Ma and about 100 Ma after the formation of the solar system which is consistent with the timing of Moon formation derived from Hf-W systematics and simulations of the giant impact (Pepin and Porcelli, 2006; Porcelli et al., 2001). Helium concentration in the early Earth's core was controlled by the initial He abundance in the early mantle at the time of core formation. High mantle concentrations of noble gases may have existed in the early mantle even if the mechanism by which early Earth acquired its noble gases is still debated. Noble gases in the early Earth's mantle can have two main origins: (1) the first origin/mechanism is the dissolution of gases from a dense, gravitationally captured atmosphere (assuming the Earth reached much of its present mass before dissipation of the solar nebula) and convected into the mantle. In this scenario, noble gases of solar composition, in particular solar-type helium and neon are dissolved from the atmosphere (e.g. Harper and Jacobsen, 1996; Honda et al., 1991; Mizuno et al., 1980). (2) The second scenario is that mantle noble gases are already present in the parent bodies of the Earth, due to irradiation by the solar wind of refractory grains (e.g. Moreira, 2013; Moreira and Charnoz, 2016; Porcelli and Halliday, 2001; and references therein). Such mechanisms can provide at a minimum 7×10^{12} atoms $^3\text{He g}^{-1}$ in the mantle (Mizuno et al., 1980; Porcelli and Ballentine, 2002; Porcelli and Halliday, 2001; Tieloff and Kunz, 2005). Considering this value as the initial ^3He abundance during the Earth's core formation, and the measured molten metal – silicate liquid partition coefficients of He (D_{He}) that range from about 5×10^{-3} to 2×10^{-2} at high pressure and high temperature (Bouhifd et al., 2013; Zhang and Yin, 2012), the early Earth's core would contain between 3×10^{10} and 1.2×10^{11} atoms g^{-1} . On the other hand, the ^3He flux from Oceanic Island Basalts (OIB) ranges from about 38 to 1000 mol yr^{-1} equivalent to values from about 2.3×10^{25} to $\sim 6 \times 10^{26}$ atoms $^3\text{He yr}^{-1}$ (e.g. Lupton and Craig, 1975; Porcelli and Ballentine, 2002). The ratio of ^3He flux from OIB to the concentrations of ^3He in the Earth's core requires that 0.8 to 3% of the mass of the core should have released its primordial helium (Bouhifd et al., 2013). The range of $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios observed in the present day OIB samples would then be the result of mixing from the core with radiogenic ^4He and residual ^3He from the mantle. In addition, the early core would probably have formed with a high He/U ratio because U is a highly lithophile element (Wheeler et al., 2006; Malavergne et al., 2007; Bouhifd et al., 2013), and the core probably maintained a high, throughout Earth's history, $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratio. The mantle reservoir debate (at least for helium – more similar work is needed for other noble gases) must now include exchange processes that operate at the core-mantle boundary, especially when molten metal – silicate melt reactions are involved (e.g. Herzberg et al., 2013), and knowing, as reported by Macpherson et al. (1998) that high $^3\text{He}/^4\text{He}$ coincides with a domain of ULZV usually associated with partial melting of silicates directly above a molten core. Finally, even if the core helium budget is actually sufficient to provide all mantle ^3He , it is reasonable to expect that only OIBs originating from the core-mantle boundary can carry the high $^3\text{He}/^4\text{He}$ core signature, making the Earth's core a plausible reservoir for these high $^3\text{He}/^4\text{He}$ ratios.

4. Magma ocean crystallization after core formation

After the core-mantle separation, a second major chemical differentiation event occurred during the magma ocean crystallization. Indeed, during the cooling and the subsequent solidification of the magma

ocean, compatible elements (e.g. Mg, Cr) were preferentially collected in the solid phase while the incompatible elements (e.g. Al, Na, Fe) selectively partitioned into melts. Depending on the density contrast between the solid and the ambient liquid, a major chemical separation occurred within the early mantle. This differentiation event was strongly influenced by the cooling processes that governed the rheology, the melt fraction and hence the efficiency of chemical exchanges within the solidifying early mantle. As the melt fraction depends on the distance between the solidus and liquidus of the mantle, the melting curves of the primitive mantle have major consequences on the cooling dynamics of the early mantle, on the existence of chemical heterogeneities and on their lifetime within primitive mantle reservoirs. Until recently, the determination of melting properties of samples was rather limited in pressure. Now systematic experimental determinations of the solidus and liquidus of geological materials are determined up to the core-mantle boundary (CMB) using the laser-heated diamond anvil cell technique (LHDAC) (e.g. [Fiquet et al., 2010](#); [Andrault et al., 2011, 2014](#); [Nomura et al., 2014](#); [Tateno et al., 2014](#); [Pradhan et al., 2015](#)). In Fig. 5 we report the liquidus and solidus of chondritic mantle (the details about the determination of the liquidus and solidus of chondritic material – that are beyond the scope of the present work – are reported in [Andrault et al., 2011](#)).

In vigorously convecting systems such as magma oceans, the temperature distribution is nearly adiabatic and isentropic and the crystallization is supposed to start as soon as the adiabatic profile is crossing the liquidus (e.g. [Solomatov, 2007](#)). In one-phase systems, such as a completely molten or a completely solid layer, the equation for an adiabat is

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_s = -\frac{\alpha g}{C_p} T \quad (4)$$

where T is the temperature, r is radius and g is the gravitational acceleration. ρ , α and C_p are respectively the density, the coefficient of volumetric thermal expansion and the specific heat of the considered one phase material at a given depth.

In two-phase systems, the effects of phase changes need to be considered ([Solomatov, 2007](#)). For a zone of partial melting, the density ρ' , the coefficient of volumetric thermal expansion α' and the specific heat C_p' of the partially molten material are given as follows:

$$\frac{1}{\rho'} = \frac{1-\phi}{\rho_s} + \frac{\phi}{\rho_m} \quad (5)$$

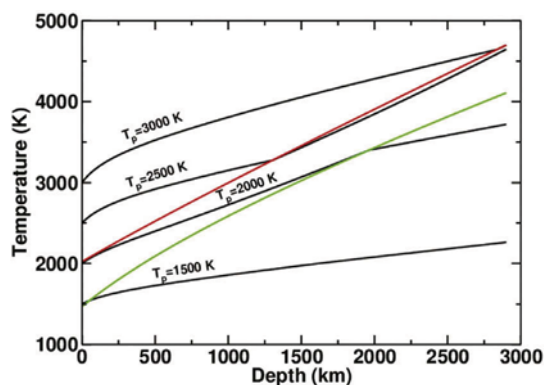


Fig. 5. Adiabatic profiles (black solid lines computed from [Thomas and Asimow, 2013](#)), solidus (green) and liquidus (red) (from [Andrault et al., 2011](#)) considering a chondritic composition for the early mantle. In this context, as the adiabats are steeper than the liquidus in the whole mantle, an initially fully molten mantle will start to solidify from the core-mantle boundary toward the Earth's surface. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

$$\alpha' = \alpha + \frac{\Delta\rho}{\rho'(T_{liq}-T_{sol})} \quad (6)$$

$$C_p' = C_p + \frac{\Delta H}{T_{liq}-T_{sol}} \quad (7)$$

where ϕ is the melt fraction at a given depth, ρ_s is the density of the solid phase, ρ_m is the density of the molten phase, $\Delta\rho$ is the density difference between solid and liquid. T_{liq} and T_{sol} are the liquidus and solidus temperature at a given depth. ΔH is the latent heat released during solidification. The equation for such adiabats is given by:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_s = -\frac{\alpha' g}{C_p'} T \quad (8)$$

The thermodynamical parameters for the molten magma ocean are closely related to its chemical composition. Volume and elastic parameters of silicate liquids have been recently characterized up to 140 GPa using shock compression experiments ([Mosenfelder et al., 2007, 2009](#); [Thomas et al., 2012](#); [Thomas and Asimow, 2013](#)). In Fig. 5 we also reported the adiabats computed from [Thomas and Asimow \(2013\)](#) considering a chondritic composition for the early mantle. The adiabatic temperature profiles are calculated by numerical integration of Eqs. (1) and (5) using a fourth-order Runge–Kutta method ([Press et al., 1993](#)). We assumed here a multi-component system with a chondritic composition (62% enstatite + 24% forsterite + 8% fayalite + 4% anorthite + 2% diopside). Using fourth-order Birch–Murnaghan/Mie–Grüneisen equation of state fits for molten silicate liquids from [Thomas and Asimow \(2013\)](#), we obtained the melt density ρ_m , the volumetric thermal expansion α as a function of pressure as well as the specific heat C_p of the molten material for this multicomponent assemblage (see [Monteux et al., 2016](#) for more details). Fig. 5 illustrates that a chondritic two-phase adiabat is steeper than the purely liquid or solid one-phase chondritic adiabats ([Solomatov, 2007](#)).

Depending on the slope difference between the adiabats and the liquidus, the crystallization will occur either from the bottom toward the surface or from the top toward the bottom (e.g. [Solomatov, 2007](#); [Labrosse et al., 2007](#); [Monteux et al., 2016](#)). Hence, determining precisely the adiabatic profiles within the magma ocean is also a key aspect to constrain the thermo-chemical evolution of the early terrestrial mantle ([Thomas and Asimow, 2013](#)). When the melt fraction of the magma ocean decreases down to a critical value of 40% the cooling dynamics are not governed by the liquid phase but by the solid phase ([Abe, 1997](#)). Upon cooling, both the solid and liquid compositions will diverge from the early mantle composition. The density contrast between the liquid and solid phases may lead to a separation between the two phases as a consequence of crystal sedimentation and/or transcrystalline migration of the liquid (e.g. [Schiano et al., 2006](#)). This differentiation may lead to the separation between compatible elements that will easily reach the solid phase (e.g. Mg, Cr) while the incompatible elements will remain in the liquid phase (e.g. Al, Na, Fe). The density contrast will affect the chemical segregation and, hence, the geodynamical consequences will differ depending if the buoyancy between the two phases is positive or negative even if the vigor of the convection will potentially erase the chemical contrasts. The ascent or descent of the liquid phase within the partially molten mantle will either contribute to early volcanism or to the formation of a dense basal magma ocean. This aspect is currently under debate: [Nomura et al. \(2011\)](#) suggest an iron rich liquid phase denser than the mantle while [Andrault et al. \(2012\)](#) suggest a buoyant liquid phase that, as a consequence, leads to the formation of a deep residual layer enriched in compatible elements.

4.1. Implications for the magma ocean during accretion

The observations of a high liquidus temperature for a chondritic mantle as well as a large gap between its solidus and liquidus temperatures have important implications for the properties of the magma ocean during accretion. As reported in Fig. 5, a fully molten chondritic mantle that would extend to a pressure range of 40–60 GPa (pressure/depth of magma ocean range derived from siderophile elements) exhibits temperatures in the range of 3000–3500 K (e.g. [Bouhifd and Jephcoat, 2011](#); [Righter, 2011](#); [Siebert et al., 2012](#); [Fischer et al., 2015](#)). Such conditions correspond to a surface potential temperature of about 2500 K (e.g. [Andraut et al., 2011](#)). Such a hot surface is not stable and is only compatible with a transient magma ocean. In fact, surface temperatures higher than 1800 K prevent formation of an (H₂O–CO₂)-rich atmosphere required to produce an efficient thermal blanket to the magma ocean ([Abe and Matsui, 1988](#); [Zahnle et al., 1988](#)). Above 1800 K, it appears that significant silicate vaporization occurs, and such rock vapor atmosphere conducts heat easily so that the magma ocean would cool down in a few thousand years ([Nagahara and Ozawa, 1996](#); [Sleep et al., 2001](#)). A conclusion of transient magma ocean during the first 100 Ma of Earth's history drawn from melting curves of chondritic mantle is consistent with geochemical evidence ([Tucker and Mukhopadhyay, 2014](#)). In this latter study, the authors present evidence for at least two separate magma ocean episodes on early Earth based on the ratio of primordial ³He and ²²Ne in the present-day mantle.

4.2. Role on mantle chemical heterogeneities

As noted above the abundance of moderately siderophile elements in the Earth's mantle are better explained with scenarios where the pressure and temperature of core-mantle equilibration increase with time (e.g. [Wood et al., 2006](#); [Fischer et al., 2015](#)), hence where the magma ocean's floor deepened throughout Earth's accretion. In the majority of these core-segregation models, the magma ocean floor is located at half or 2/3 of the depth of the core-mantle boundary, which increases progressively on the course of the accretion (e.g. [Wade and Wood, 2005](#); [Rubie et al., 2015a](#); [Fischer et al., 2015](#)). This implies that 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)SiO₃ with perovskite-type structure, Bg). Therefore, the equilibration between magma-ocean, Bg-rich solid mantle and segregating metallic phases, may have had an important role during Earth's differentiation.

Archean rocks show anomalies of ¹⁴²Nd in comparison to modern samples, which suggests an early differentiation of the primitive mantle through early decay of the extinct radionuclide ¹⁴⁶Sm ([Boyet and Carlson, 2006](#); [Caro et al., 2006](#); [Rizo et al., 2013](#)). The strong fractionation between Sm and Nd required for explaining these isotopic anomalies support a scenario of a magma ocean at ~4.47 Ga ([Rizo et al., 2011](#)). The modern terrestrial samples show relatively homogeneous ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd ratios, resulting from efficient mantle convection and mixing of the early-formed enriched and depleted reservoirs. This constant isotopic ratio recorded by samples from the surface is however higher than those measured in the majority of chondrites, with the exception of some enstatite chondrites ([Gannoun et al., 2011](#)). The question of the starting material for modeling the long-term evolution of the silicate Earth is essential. Although none of the chondrite group known so far seems to reproduce exactly the terrestrial composition, enstatite chondrites are closest to Earth's composition when looking at the abundance of ¹⁴²Nd and of many other refractory elements ([Warren, 2011](#)). The stable Nd isotopic composition of terrestrial samples is different from that of carbonaceous and ordinary chondrites ([Carlson et al., 2007](#); [Burkhardt et al., 2016](#)). This suggests that the ¹⁴²Nd difference is not due to the ¹⁴⁶Sm decay but was caused by isotopic variation imparted during the formation of Solar System. For

enstatite chondrites, the difference is more elusive since their stable Nd isotopic composition are within the terrestrial field considering the analytical error and that they have 10 ppm deficit in ¹⁴²Nd relative to the Earth. If Earth is mainly made by enstatite chondrites, the calculated ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratio of the silicate Earth would be 0.200, which is 2% higher than the average chondritic ¹⁴⁷Sm/¹⁴⁴Nd ratio and within the range of values previously measured for whole-rock chondrites. [Bovier and Boyet \(2016\)](#) have also identified primitive Solar System material (calcium-aluminium-rich refractory inclusions) without isotopic anomalies in Nd compared to the terrestrial composition but this type of material cannot have formed Earth. Therefore, the preservation of an unsampled or hidden reservoir due to early differentiation from magma ocean crystallization is still a conceivable hypothesis but the volume is probably more reduced than estimates proposed by [Boyet and Carlson \(2005\)](#). As a matter of fact, seismic tomography showed the presence of anomalously high seismic velocities at the D'' layer, that can be interpreted in several ways, including the occurrence of partial melts, enriched in incompatible elements and representing leftovers from an ancient basal magma ocean, in a scenario where the magma ocean is crystallizing from the mid-lower mantle ([Labrosse et al., 2007](#)). The recent discovery of large excesses of ¹⁸²W that seems to be correlated to high ³He/⁴He ratios in modern flood basalts indicates long-term preservation of W isotopic signatures formed in the first 50 Ma of Earth's history ([Rizo et al., 2016](#)). The notoriety of this undegassed hidden reservoir hypothesis is typically due to the fact that it can resolve several geochemical paradoxes such as the noble gas isotopic signatures ([Coltice et al., 2011](#)).

In fact, a remarkable feature of the core-mantle boundary is the existence of ULVZs (Ultra Low Velocity Zones). The ULVZs are characterized by S- and P- seismic velocity reductions and are usually associated with partial melting of silicates directly above the core ([Williams and Garnero, 1996](#); [Revenaugh and Meyer, 1997](#); [Vidale and Hedlin, 1998](#); [Lay et al., 2004](#); [Rost et al., 2005](#)) although alternative interpretations are possible: solid-state origin (Fe-enriched (Mg,Fe)O) (e.g. [Wicks et al., 2010](#); [Bower et al., 2011](#); [Brown et al., 2015](#)) or accumulated sediments on top of the Earth's core ([Buffett et al., 2000](#)). More details on the origin of the ULVZs can also be found in the review papers by [Tackley \(2012\)](#) or [Carlson et al. \(2014\)](#).

In order to trap and isolate enriched melts deep at the CMB, their density should stay higher than the solid mantle. Two recent experimental studies aimed at determining the density contrast between Bg and silicate melt by measuring the partition coefficients of Fe between Bg and melt ($D_{Fe}^{Bg/melt}$) at various pressures, down to CMB conditions ([Andraut et al., 2012](#); [Nomura et al., 2011](#)). These studies provided contrasting results where $D_{Fe}^{Bg/melt}$ was of 0.2–0.3 in [Nomura et al. \(2011\)](#) and [Tateno et al. \(2014\)](#) and 0.5–0.6 in [Andraut et al. \(2012\)](#), leading to contradictory interpretations for the fate of deep silicate melts, which are either denser or more buoyant than the solid silicate. A recent study conducted at fixed pressure (25 GPa) has proposed another explanation to this controversy, showing that the degree of melting (F) can significantly vary $D_{Fe}^{Bg/melt}$ ([Boujibar et al., 2016](#)). This study shows that at 25 GPa, $D_{Fe}^{Bg/melt}$ is close to 1 at extremely low degree of melting and becomes constant and equaling 0.3 ± 0.1 when F is higher than 10%. Therefore, the degree of melting is another parameter that should be taken into account in order to address mantle dynamics and the fate of a molten enriched reservoir at the base of the lower mantle.

4.3. Role on the redox state of the mantle

Several studies have previously proposed that Bg crystallization had major effects on the redox state of the mantle ([Frost et al., 2004](#); [Wood et al., 2006](#)). Bg has the ability to integrate high levels of Fe³⁺ in its structure. In particular, it was previously shown that the presence of Al enhances the incorporation of Fe³⁺, owing to the coupled substitution of Al and Fe³⁺ for Mg and Si in their respective dodecahedral and octahedral sites ([Andraut et al., 2007](#); [Lauterbach et al., 2000](#)). This

substitution mechanism is so stable that it was suggested to force Fe^{2+} to disproportionate into Fe^{3+} and Fe^0 through the reaction:



Therefore, since the magma ocean's floor reached a depth sufficient high to crystallize Bg, the magma ocean/solid mantle boundary was presumably acting as an oxygen pump, where Fe^{3+} was stabilized in Bg and progressively released to the magma ocean, while Fe^0 was systematically trapped in the solid lower mantle and subsequently falling to the core. Therefore the crystallization of the magma ocean was considered as a plausible mechanism for raising the oxygen state of the Earth's mantle (Wade and Wood, 2005). This idea was based on the fact that Al-content increases the solubility of Fe^{3+} in Bg independently from the oxygen fugacity (Frost et al., 2004; Frost and Langenhorst, 2002). However recent experimental studies showed that the oxygen fugacity (nature of the starting composition or capsule material) has an important effect on Fe^{3+} incorporation in Bg (Nakajima et al., 2012; Boujibar et al., 2016). In particular, recent experimental data on equilibrium between Bg, silicate melt and liquid metal showed that at an f_{O_2} of \sim IW-2 (2 log units below IW buffer), the Fe^{3+} -content in Bg is relatively low (\sim 20%) and weakly dependent on the Al-content. Aluminium starts having an important positive effect on Fe^{3+} in Bg only when the oxygen fugacity is higher than \sim IW-1 to IW (Fig. 6) (Boujibar et al., 2016). These results are challenging previous planetary differentiation models and imply that Bg crystallization during the cooling of the magma ocean can only have a substantial effect on the redox state of the mantle after the end of core segregation. Given that the final f_{O_2} equilibration between core and mantle is about IW-2 (based on present-day FeO content of the mantle of \sim 8 wt% and on the 85 wt% Fe of the core, estimated from the Earth's core density deficit), one can conclude that any increase of the Earth's redox state before the completion of core segregation should originate from other mechanisms than Bg crystallization from the magma ocean.

5. Concluding remarks

Earth's core formation models that include a combination of a multistage core-mantle differentiation with N-body accretion simulations lead to coherent view of the early history of our planet. The actual models suggest that accretion of Earth was heterogeneous with the

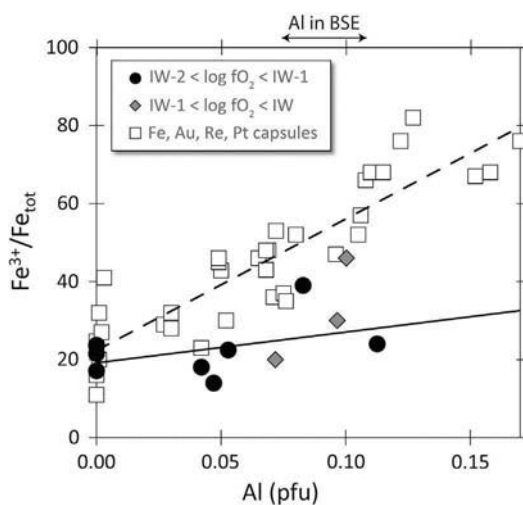


Fig. 6. $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$ in bridgmanite as a function of Al-content for different f_{O_2} conditions ranging from IW-2 to IW-1 (black circles) (Boujibar et al., 2016; Terasaki et al., 2007; Frost et al., 2004), IW-1 to IW (gray diamonds) (Frost et al., 2004) and close or higher than IW buffer (where capsule material was metallic Fe, Au, Re or Pt) (Frost and Langenhorst, 2002; Frost et al., 2004; Lauterbach et al., 2000; McCammon et al., 2004; Saikia et al., 2009).

initial 60–70% of Earth's mass forming from reducing material and the final 30–40% from relatively oxidized material. In addition, the available observations point to the occurrence of magma oceans in the early evolution of terrestrial planets. By applying this scenario we found that the Earth's core is a plausible reservoir for primordial helium. It is also possible to match the observed subchondritic Nb/Ta ratio of the bulk silicate Earth, highlighting that planetary accretion of reduced materials played an important role in the chemical evolution of Earth, and more generally, that Nb/Ta ratio can be used to trace prevailing oxygen fugacities during the segregation of planetary cores.

The available experiments of a high liquidus temperature for a chondritic mantle, as well as observations based on the ratio of primordial helium and neon isotopes, lead to a conclusion of transient magma ocean during the first 100 Ma of Earth's history. At least two separate magma ocean episodes on early Earth are suggested from noble gases isotopes.

To solve the existing controversy about the partitioning of Fe between bridgmanite and silicate melt, it seems that the degree of melting should be taken into account in order to address mantle dynamics and the fate of a molten enriched reservoir at the base of the lower mantle.

Acknowledgments

This paper was presented in the 10th Silicate Melt Workshop – La Petite Pierre. We thank Don Dingwell, Kai Uwe Hess and Pascal Richet for the organization of the workshop and for being the guest editors of this special issue. Part of this work was funded by the CNRS-INSU (program: PNP), ANR (project: Oxy-Deep), and ERC (project: ISOREE). This research was also financed by the French Government Laboratory of Excellence initiative n°ANR-10-LABX-0006, the Région Auvergne and the European Regional Development Fund. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution number 231.

References

- Abe, Y., 1997. Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Phys. Earth Planet. Inter.* 100, 27–39.
- Abe, Y., Matsui, T., 1988. Evolution of an impact-generated $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ atmosphere and formation of a hot proto-ocean on Earth. *J. Atmos. Sci.* 45, 3081–3101.
- Albarède, F., 2009. Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461, 1227–1233.
- Allègre, C.J., Staudacher, T., Sarda, P., Kurz, M., 1983. Constraints on evolution of Earth's mantle from rare gas systematics. *Nature* 303, 762–766.
- Amelin, Y., Krot, A.N., Hutcheon, I.D., Ulyanov, A.A., 2002. Lead isotopic ages of chondrules and calcium-aluminium-rich inclusions. *Science* 297, 1678–1683.
- Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., Bouhifd, M.A., Guignot, N., Kawamoto, T., 2007. The role of Al-defects on the equation of state of Al-(Mg,Fe)SiO₃ perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 263, 167–179.
- Andraut, 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.
- Andraut, D., Petitgirard, S., Lo Nigro, G., Devidal, J.-L., Veronesi, G., Garbarino, G., Mezouar, M., 2012. Solid-liquid iron partitioning in Earth's deep mantle. *Nature* 487, 354–357.
- Andraut, D., Pesce, G., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Hénot, J.-M., Mezouar, M., 2014. Melting of subducted basalt at the core-mantle boundary. *Science* 344, 892–895.
- Armytage, R., Jephcoat, A.P., Bouhifd, M.A., Porcelli, D., 2013. Metal-silicate partitioning of iodine at high pressures and temperatures: implications for the Earth's core and ¹²⁹Xe budgets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 373, 140–149.
- Bajgain, S., Ghosh, D.B., Karki, B.B., 2015. Structure and density of basaltic melts at mantle conditions from first-principles simulations. *Nat. Commun.* 6:8578. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9578>.
- Bergin, E.A., Blake, G.A., Ciesla, F., Hirschmann, M.M., Li, J., 2015. Tracing the ingredients for a habitable Earth from interstellar space through planet formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 8965–8970.
- 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., 2006. Aluminium control of argon solubility in silicate melts under pressure. *Nature* 439, 961–964.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., 2011. Convergence of Ni and Co metal-silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and light-elements core solubility at high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 307, 341–348.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., Kelley, S.P., 2008. Argon solubility drop in silicate melts at high pressures: a review of recent experiments. *Chem. Geol.* 256, 252–258.
- Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., Heber, V.S., Kelley, S.P., 2013. Helium in an early Earth's core. *Nat. Geosci.* 6, 982–986.

- Bouhifd, M.A., Boyet, M., Cartier, C., Hammouda, T., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.L., Andraut, D., 2015. Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: impact of Earth's core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 413, 158–166.
- Boujibar, A., Andraut, D., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.L., Trcera, N., 2014. Metal-silicate partitioning of sulfur, new experimental and thermodynamical constraints on planetary accretion. *Earth Planet. Sci. Lett.* 391, 42–54.
- Boujibar, A., Andraut, D., Bolfan-Casanova, N., Bouhifd, M.A., Monteux, J., 2015. Cosmochemical fractionation by collisional erosion during the Earth's accretion. *Nat. Commun.* 6:8295. <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms9295>.
- Boujibar, A., Bolfan-Casanova, N., Andraut, D., Bouhifd, M.A., Trcera, N., 2016. Incorporation of Fe²⁺ and Fe³⁺ in bridgmanite during magma ocean crystallization. *Am. Mineral.* 101, 1560–1570.
- Bouvier, A., Boyet, M., 2016. Primitive solar system materials and Earth share a common initial ¹⁴²Nd abundance. *Nature* 537, 399–402.
- Bouvier, A., Wadhwa, M., 2010. The age of the solar system redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoritic inclusion. *Nat. Geosci.* 3, 637–641.
- Bower, D.J., Wicks, J.K., Gurnis, M., Jackson, J.M., 2011. A geodynamic and mineral physics model of a solid-state ultralow-velocity zone. *Earth Planet. Sci. Lett.* 303, 193–202.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2005. ¹⁴²Nd evidence for early (>4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* 309, 576–581.
- Boyet, M., Carlson, R.W., 2006. A new geochemical model for the Earth's mantle inferred from ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 254–268.
- Boyet, M., Carlson, R.W., Borg, L.E., Horan, M., 2015. Sm-Nd systematics of lunar ferroan anorthositic suite rocks: constraints on lunar crust formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 148, 203–218.
- Brennecka, G.A., Wadhwa, M., 2012. Uranium isotope compositions of the basaltic angrite meteorites and the chronological implications for the early Solar System. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109, 9299–9303.
- Brooker, R.A., Du, Z., Blundy, J.D., Kelley, S.P., Allan, N.L., Wood, B.J., Chamorro, E.M., Wartho, J.A., Purton, J.A., 2003. The “zero charge” partitioning behaviour of noble gases during mantle melting. *Nature* 423, 738–741.
- Brown, S.P., Thorne, M.S., Miyagi, L., Rost, S., 2015. A compositional origin to ultralow velocity zones. *Geophys. Res. Lett.* 42:1039–1045. <http://dx.doi.org/10.1002/2014GL02097>.
- Buffett, B.A., Garnero, E.J., Jeanloz, R., 2000. Sediments at the top of Earth's core. *Science* 290, 1338–1342.
- Burkhardt, C., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Shollenberger, Q.R., Dauphas, N., Kleine, T., 2016. A nucleosynthetic origin for the Earth's anomalous ¹⁴²Nd composition. *Nature* 537, 394–398.
- Canup, R.M., 2008. Accretion of the Earth. *Phil. Trans. R. Soc. A* 366, 4061–4075.
- Canup, R.M., 2012. Forming a Moon with an Earth-like composition via a giant impact. *Science* 338, 1052–1055.
- Carlson, R.W., Boyet, M., Horan, M., 2007. Chondrite barium, neodymium, and samarium isotopic heterogeneity and early Earth differentiation. *Science* 316, 1175–1178.
- Carlson, R.W., et al., 2014. How did early Earth become our modern world? *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 42, 151–178.
- Caro, G., Bourdon, B., Birck, J.L., Moorbath, S., 2006. High precision ¹⁴²Nd/¹⁴⁴Nd measurements in terrestrial rocks: constraints on the early differentiation of the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 164–191.
- Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Bouhifd, M.A., Devidal, J.L., 2014. Redox control on Nb/Ta fractionation during planetary accretion. *Nat. Geosci.* 7, 573–576.
- Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Mathon, O., Testemale, D., Moine, B.N., 2015. Evidence for Nb²⁺ and Ta³⁺ in silicate melts under highly reducing conditions: A XANES study. *Am. Mineral.* 100, 2152–2158.
- 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.
- Chambers, J.E., 2004. Planetary accretion in the inner solar system. *Earth Planet. Sci. Lett.* 223, 241–252.
- Chamorro-Perez, E., Gillet, P., Jambon, A., 1996. Argon solubility in silicate melts at very high pressures. Experimental set-up and preliminary results for silica and anorthite melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 145, 97–107.
- Clesi, V., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Manthilake, G., Fabbriozzi, A., Andraut, D., 2016. Effect of H₂O on metal-silicate partitioning of Ni, Co, V, Cr, Mn and Fe: implications for the oxidation state of the Earth and Mars. *Geochim. Cosmochim. Acta* 192, 97–121.
- Coltice, N., Moreira, M., Herlund, J., Labrosse, S., 2011. Crystallization of a basal magma ocean recorded by helium and neon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 308, 193–199.
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, A., Wielandt, D., Ivanova, M.A., 2012. The absolute chronology and thermal processing of solids in the Solar protoplanetary disk. *Science* 338, 651–655.
- Dahl, T.W., Stevenson, D.J., 2010. Turbulent mixing of metal and silicate during planet accretion and interpretation of the Hf-W chronometer. *Earth Planet. Sci. Lett.* 295, 177–186.
- Dasgupta, R., Chi, H., Shimizu, N., Buono, A.S., Walker, D., 2013. Carbon solution and partitioning between metallic and silicate melts in a shallow magma ocean: implications for the origin and distribution of terrestrial carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta* 102, 191–212.
- Dauphas, N., Chen, J.H., Zhang, J., Papanastassiou, D.A., Davis, A.M., Travaglio, C., 2014. Calcium-48 isotopic anomalies in bulk chondrites and achondrites: Evidence for a uniform isotopic reservoir in the inner protoplanetary disk. *Earth Planet. Sci. Lett.* 407, 96–108.
- Deguen, R., Olson, P., Cardin, P., 2011. Experiments on turbulent metal-silicate mixing in a magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 310, 303–313.
- Deguen, R., Landeau, M., Olson, P., 2014. Turbulent metal-silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 391, 274–287.
- Doremus, R.H., 1966. Physical solubility of gases in fused silica. *J. Am. Ceram. Soc.* 49, 461–462.
- Elkins-Tanton, L.T., 2012. Magma oceans in the inner solar system. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40, 113–139.
- Fiquet, G., Auzende, L., Siebert, J., Corgne, A., Bureau, H., Ozawa, H., Garbarino, G., 2010. Melting of peridotite to 140 GPa. *Science* 329, 1516–1518.
- Fischer, R.A., Ciela, F.J., 2014. Dynamics of the terrestrial planets from a large number of N-body simulations. *Earth Planet. Sci. Lett.* 392, 28–38.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 167, 177–194.
- Frost, D.J., Langenhorst, F., 2002. The effect of Al₂O₃ on Fe-Mg partitioning between magnesiowüstite and magnesium silicate perovskite. *Earth Planet. Sci. Lett.* 199, 227–241.
- 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.
- Gaillard, F., Scaillet, B., 2014. A theoretical framework for volcanic degassing chemistry in a comparative planetology perspective and implications for planetary atmospheres. *Earth Planet. Sci. Lett.* 403, 307–316.
- Gaillard, F., Scaillet, B., Pichacant, M., Iacono-Marziano, G., 2015. The redox geodynamics linking basalts and their mantle sources through space and time. *Chem. Geol.* 418, 217–233.
- Gannoun, A., Boyet, M., Rizo, H., El Goresy, A., 2011. ¹⁴⁶Sm-¹⁴²Nd systematics measured in enstatite chondrites reveals a heterogeneous distribution of ¹⁴²Nd in the solar nebula. *PNAS* 108, 7693–7697.
- Gessmann, C.K., Rubie, D.C., 2000. The origin of the depletions of V, Cr and Mn in the mantles of the Earth and Moon. *Earth Planet. Sci. Lett.* 184, 95–107.
- Goldschmidt, V.M., 1937. The principles of distribution of chemical elements in minerals and rocks. The Seventh Hugo Müller Lecture, Delivered before the Chemical Society on March 17th, 1937.
- Greenwood, R.C., Franchi, I.A., Jambon, A., Buchanan, P.C., 2005. Widespread magma oceans on asteroidal bodies in the early solar system. *Nature* 435, 916–918.
- Grossman, L., 1972. Condensation in the primitive solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* 36, 597–619.
- Grossman, L., Beckett, J.R., Fedkin, A.V., Simon, S.B., Ciesla, F.J., 2008. Redox conditions in the solar nebula: observational, experimental, and theoretical constraints. *Rev. Mineral. Geochim.* 68, 93–140.
- Guillot, B., Sator, N., 2012. Noble gases in high-pressure silicate liquids: a computer simulation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 80, 51–69.
- Halliday, A.N., 2013. The origins of volatiles on the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 105, 146–171.
- Halliday, A.N., Wood, B.J., 2009. How did Earth accrete? *Science* 325, 44–45.
- Harper, C.L., Jacobsen, S.B., 1996. Noble gases and Earth's accretion. *Science* 273, 1814–1818.
- Hartmann, W.K., Davis, D.R., 1975. Satellite-sized planetesimals and lunar origin. *Icarus* 24, 504–514.
- Heber, V.S., Brooker, R.A., Kelley, S.P., Wood, B.J., 2007. Crystal-melt partitioning of noble gases (helium, neon, argon, krypton, and xenon) for olivine and clinopyroxene. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 1041–1061.
- Herzberg, C., et al., 2013. Nickel and helium evidence for melt above the core-mantle boundary. *Nature* 493, 393–397.
- Hirschmann, M.M., 2016. Constraints on the early delivery and fractionation of Earth's major volatiles from C/H, C/N, and C/S ratios. *Am. Mineral.* 101, 540–553.
- Hirschmann, M.M., Dasgupta, R., 2009. The H/C ratios of Earth's near-surface and deep reservoirs, and consequences for deep Earth volatile cycles. *Chem. Geol.* 262, 4–16.
- Hirschmann, M.M., Withers, A.C., Ardia, P., Foley, N.T., 2012. Solubility of molecular hydrogen in silicate melts and consequences for volatile evolution of terrestrial planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 345–348, 38–48.
- Hofmann, A.W., 1988. Chemical differentiation on the Earth: the relationship between mantle, continental crust, and oceanic crust. *Earth Planet. Sci. Lett.* 90, 297–314.
- Honda, M., McDougall, I., Patterson, D.B., Douglgeris, A., Clague, D.A., 1991. Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. *Nature* 349, 149–151.
- Javoy, M., 1995. The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophys. Res. Lett.* 22, 2219–2222.
- Javoy, M., et al., 2010. The chemical composition of the Earth: enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* 293, 259–268.
- Jephcoat, A.P., Bouhifd, M.A., Porcelli, D., 2008. Partitioning experiments in the laser-heated diamond anvil cell: volatile content in the Earth's core. *Phil. Trans. R. Soc. A* 366, 4295–4314.
- Kadik, A.A., Koltashev, V.V., Kryukova, E.B., Plotnichenko, V.G., Tsekhonaya, T.I., Kononkova, N.N., 2015. Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO-Na₂O-Al₂O₃-SiO₂ melt and liquid iron alloy: influence of oxygen fugacity. *Geochim. Int.* 53, 849–868.
- Kargel, J.S., Lewis, J.S., 1993. The composition and early evolution of Earth. *Icarus* 105, 1–25.
- Ke, Y., Solomatov, V.S., 2009. Coupled core-mantle thermal evolution of early Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 114 (13), 1–12.
- Kleine, T., Touboul, M., Bourdon, B., Nimmo, F., Mezger, K., Palme, H., Jacobsen, S.B., Yin, Q.-Z., Halliday, A.N., 2009. Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5150–5188.
- Kruijjer, T.S., Sprung, P., Kleine, T., Leya, I., Burkhardt, C., Wieler, R., 2012. Hf-W chronometry of core formation in planetesimals inferred from weakly irradiated iron meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 99, 287–304.
- Kruijjer, T.S., Fischer-Gödde, M., Kleine, T., Burkhardt, C., Wieler, R., 2014. Nucleosynthetic W isotope anomalies and the Hf-W chronometry of Ca-Al-rich inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.* 403, 317–327.

- Labrosse, S., Hernlund, J.W., Coltice, N., 2007. A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature* 450, 866–869.
- Larimer, J.W., Buseck, P.R., 1974. Equilibration temperatures in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 471–477.
- Lauterbach, S., McCammon, C.A., van Aken, P., Langenhorst, F., Seifert, F., 2000. Mössbauer and ELNES spectroscopy of (Mg,Fe)(Si,Al)O₃ perovskite: a highly oxidized component of the lower mantle. *Contrib. Mineral. Petrol.* 138, 17–26.
- Lay, T., Garnero, E.J., Williams, Q., 2004. Partial melting in a thermo-chemical boundary layer at the base of the mantle. *Phys. Earth Planet. Inter.* 146, 441–467.
- Li, J., Agee, C.B., 1996. Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. *Nature* 381, 686–689.
- Li, J., Agee, C.B., 2001. The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe–Ni–S and liquid silicate: implications for the Earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1821–1832.
- Li, Y., Dasgupta, R., Tsuno, K., Monteleone, B., Shimizu, N., 2016. Carbon and sulfur budget of the silicate Earth explained by accretion of differentiated planetary embryos. *Nat. Geosci.* 7, 781–785.
- Lupton, J.E., Craig, H., 1975. Excess ³He in oceanic basalts; evidence for terrestrial primordial helium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 26, 133–139.
- Macpherson, C.G., Hilton, D.R., Sinton, J.M., Poreda, R.J., Craig, H., 1998. High ³He/⁴He ratios in the Manus backarc basin: Implications for mantle mixing and the origin of plumes in the western Pacific Ocean. *Geology* 26, 1007–1010.
- 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.
- Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 313–314, 56–66.
- Marty, B., Alexander, C.M.O.'D., Raymond, S.N., 2013. Primordial origins of Earth's carbon. *Rev. Mineral. Geochem.* 75, 149–181.
- McCammon, C.A., Lauterbach, S., Seifert, F., Langenhorst, F., van Aken, P.A., 2004. Iron oxidation state in lower mantle mineral assemblages. I. Empirical relations derived from high-pressure experiments. *Earth Planet. Sci. Lett.* 222, 435–449.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., 1995. The composition of the Earth. *Chem. Geol.* 120, 223–253.
- Mizuno, H., Nakazawa, K., Hayashi, C., 1980. Dissolution of the primordial rare gases into the molten Earth's material. *Earth Planet. Sci. Lett.* 50, 202–210.
- Monteux, J., Ricard, Y., Coltice, N., Dubuffet, F., Ulvrova, M., 2009. A model of metal–silicate separation on growing planets. *Earth Planet. Sci. Lett.* 287, 353–362.
- Monteux, J., Andraut, D., Samuel, H., 2016. On the cooling of a deep terrestrial magma ocean. *Earth and planet. Sci. Lett.* 448, 140–149.
- Morbidelli, A., Lunine, J.I., O'Brien, D.P., Raymond, S.N., Walsh, K.J., 2012. Building terrestrial planets. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* 40, 251–275.
- Moreira, M., 2013. Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth's volatiles. *Geochim. Perspect.* 2, 229–403.
- Moreira, M., Charnoz, S., 2016. The origin of the neon isotopes in chondrites and on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 433, 249–256.
- Mosenfelder, J.L., Asimow, P.D., Ahrens, T.J., 2007. Thermodynamic properties of Mg₂SiO₄ liquid at ultra-high pressures from shock measurements to 200 GPa on forsterite and wadsleyite. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 112:B06208. <http://dx.doi.org/10.1029/2006JB004364>.
- Mosenfelder, J.L., Asimow, P.D., Frost, D.J., Rubie, D.C., Ahrens, T.J., 2009. The MgSiO₃ system at high pressure: thermodynamic properties of perovskite, postperovskite, and melt from global inversion of shock and static compression data. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 114:B01203. <http://dx.doi.org/10.1029/2008JB005900>.
- Mukhopadhyay, S., 2012. Early differentiation and volatile accretion recorded in deep-mantle neon and xenon. *Nature* 486, 101–104.
- Münker, C., Pfänder, J.A., Weyer, S., Büchl, A., Kleine, T., Mezger, K., 2003. Evolution of planetary cores and the Earth-Moon system from Nb/Ta systematics. *Science* 301, 84–87.
- Nagahara, H., Ozawa, K., 1996. Evaporation of forsterite in H-2 gas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1445–1459.
- Nakajima, M., Stevenson, D.J., 2015. Melting and mixing states of the Earth's mantle after the Moon-forming impact. *Earth Planet. Sci. Lett.* 427, 286–295.
- Nakajima, Y., Frost, D.J., Rubie, D.C., 2012. Ferrous iron partitioning between magnesium silicate perovskite and ferropericlaite and the composition of perovskite in the Earth's lower mantle. *J. Geophys. Res.* 117, 1–12.
- Nebel, O., van Westrenen, W., Vroon, P.Z., Wille, M., Raith, M.M., 2010. Deep mantle storage of the Earth's missing niobium in late-stage residual melts from a magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 4392–4404.
- Nevins, D., Spera, F.J., 1998. Molecular dynamics simulations of molten CaAl₂Si₂O₈: dependence of structure and properties on pressure. *Am. Mineral.* 83, 1220–1230.
- Newsom, H.E., 1990. Accretion and core formation in the Earth: evidence from siderophile elements. In: Newsom, H.E., Jones, J.H. (Eds.), *Origin of the Earth*. Oxford University Press, New York, pp. 273–288.
- Niwa, K., Miyakawa, C., Yagi, T., Matsuda, J., 2013. Argon solubility in SiO₂ melt under high pressures: a new experimental result using laser-heated diamond anvil cell. *Earth Planet. Sci. Lett.* 363, 1–8.
- Nomura, R., Ozawa, H., Tateno, S., Hirose, K., Hernlund, J.W., Muto, S., Ishii, H., Hiraoka, N., 2011. Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle. *Nature* 473, 199–202.
- Nomura, R., Hirose, K., Uesugi, K., Ohishi, Y., Tsuchiyama, A., Miyake, A., Ueno, Y., 2014. Low core–mantle boundary temperature inferred from the solidus of pyrolite. *Science* 343, 522–525.
- 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., 1996. Element partitioning between metallic liquid, magnesio-wüstite, and silicate liquid at 20 GPa and 2500 °C: a secondary ion mass spectrometric study. *Geophys. Res. Lett.* 23, 1993–1996.
- O'Neill, H.S.C., Palme, H., 1998. Composition of the silicate Earth: implications for accretion and core formation. In: Jackson, I. (Ed.), *The Earth's Mantle, Composition, Structure, and Evolution*. Cambridge University Press, pp. 3–126.
- O'Neill, H.S.C., Canil, D., Rubie, D.C., 1998. Oxide–metal equilibria to 2500 °C and 25 GPa: Implications for core formation and the light component in the Earth's core. *J. Geophys. Res.* 103, 12239–12260.
- Pepin, R.O., Porcelli, D., 2006. Xenon isotope systematics, giant impacts, and mantle degassing on the early Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 250, 470–485.
- Porcelli, D., Ballentine, C.J., 2002. Models for the distribution of terrestrial noble gases and evolution of the atmosphere. *Rev. Mineral. Geochem.* 46, 411–480.
- Porcelli, D., Halliday, A.N., 2001. The core as a possible source of mantle helium. *Earth Planet. Sci. Lett.* 192, 45–56.
- Porcelli, D., Woolum, D., Cassen, P., 2001. Deep Earth rare gases: initial inventories, capture from the solar nebula, and losses during Moon formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 193, 237–251.
- Pradhan, G.K., Fiquet, G., Siebert, J., Auzende, A.-L., Morard, G., Antonangeli, D., Garbarino, G., 2015. Melting of MORB at core-mantle boundary. *Earth Planet. Sci. Lett.* 431, 247–255.
- Press, W.H., Teukolsky, S.A., Vetterling, W.T., Flannery, B.P., 1993. *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*, second ed. Cambridge University Press, New York, NY, USA.
- Raymond, S.N., Quinn, T., Lunine, J.I., 2006. High-resolution simulations of the final assembly of Earth-like planets I. Terrestrial accretion and dynamics. *Icarus* 183, 265–282.
- Revenaugh, J., Meyer, R., 1997. Seismic evidence of partial melt within a possibly ubiquitous low-velocity layer at the base of the mantle. *Science* 277, 670–673.
- 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.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., 2011. Combined Nd and Hf isotope evidence for deep-seated source of Isua lavas. *Earth Planet. Sci. Lett.* 312, 267–279.
- Rizo, H., Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M.T., 2013. Early mantle dynamics inferred from Nd-142 variations in Archean rocks from southwest Greenland. *Earth Planet. Sci. Lett.* 377, 324–335.
- Rizo, H., et al., 2016. Preservation of Earth-forming events in the tungsten isotopic composition of modern flood basalts. *Science* 352, 809–812.
- Roskosz, M., Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., Marty, B., Mysen, B.O., 2013. Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 15–28.
- Rost, S., Garnero, E.J., Williams, Q., 2005. Seismological constraints on a possible plume root at the core-mantle boundary. *Nature* 435, 666–669.
- Rubie, D.C., Melosh, H.J., Reid, J.E., Liebske, C., Righter, K., 2003. Mechanisms of metal–silicate equilibration in the terrestrial magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 205, 239–255.
- Rubie, D.C., Gessmann, C.K., Frost, D.J., 2004. Partitioning of oxygen during core formation on the Earth and Mars. *Nature* 429, 58–61.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 301, 31–42.
- Rubie, D.C., et al., 2015a. 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.
- Rubie, D.C., Nimmo, F., Melosh, H.J., 2015b. Formation of the Earth's core. treatise on geophysics, second edition. In: Stevenson, D. (Ed.), *Evolution of the Earth 9*. Elsevier, Amsterdam, pp. 43–79.
- Rudnick, R., Barth, M., Horn, I., McDonough, W., 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science* 287, 278–281.
- Samuel, H., 2012. A re-evaluation of metal diapir breakup and equilibration in terrestrial magma oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 313, 105–114.
- Samuel, H., Tackley, P.J., Evonuk, M., 2010. Heat partitioning in terrestrial planets during core formation by negative diapirism. *Earth Planet. Sci. Lett.* 290, 13–19.
- Saikia, A., Boffa Ballaran, T., Frost, D.J., 2009. The effect of Fe and Al substitution on the compressibility of MgSiO₃-perovskite determined through single-crystal X ray diffraction. *Phys. Earth Planet. Inter.* 173, 153–161.
- Sanloup, C., et al., 2013. Structural change in molten basalt at deep mantle conditions. *Nature* 503, 104–107.
- Schiano, P., Provost, A., Clocchiatti, R., Faure, F., 2006. Transcrystalline melt migration and Earth's mantle. *Science* 314, 970–974.
- Shackelford, J.F., Studt, P.L., Fulrath, R.M., 1972. Solubility of gases in glass II. He, Ne, and H₂ in fused silica. *J. Appl. Phys.* 43, 1619–1626.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallogr. Sect. A: Cryst. Phys. Diff. Theor. Gen. Crystallogr.* 32, 751–767.
- Shelby, J.E., 1976. Pressure dependence of helium and neon solubility in vitreous silica. *J. Appl. Phys.* 47, 135–139.
- 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.
- 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.

- Sleep, N.H., Zahnle, K.J., Neuhoﬀ, P.S., 2001. Initiation of clement surface conditions on the earliest Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 98, 3666–3672.
- Solomatov, V.S., 2007. Magma oceans and primordial mantle diﬀerentiation. In: Schubert, G. (Ed.) *First ed. Treatise on Geophysics* v. 9. Elsevier, pp. 91–119.
- Stevenson, D.J., 1990. In: Newsom, H.E., Jones, J.H. (Eds.), *Fluid dynamics of core formation, in the Origin of the Earth*. Oxford University Press.
- Studt, P.L., Shackelford, J.F., Fulrath, R.M., 1970. Solubility of gases in glass: a monoatomic model. *J. Appl. Phys.* 44, 2777–2780.
- Tackley, P.J., 2012. Dynamics and evolution of the deep mantle resulting from thermal, chemical, phase and melting eﬀects. *Earth Sci. Rev.* 110, 1–25.
- Tateno, S., Hirose, K., Ohishi, Y., 2014. Melting experiments on peridotite to lowermost mantle conditions. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 119, 4684–4694.
- Terasaki, H., Frost, D.J., Rubie, D.C., Langenhorst, F., 2007. Interconnectivity of Fe–O–S liquid in polycrystalline silicate perovskite at lower mantle conditions. *Phys. Earth Planet. Inter.* 161, 170–176.
- Thibault, Y., Walter, M.J., 1995. The inﬂuence of pressure and temperature on the metal–silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model C1 chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 991–1002.
- Thomas, C.W., Asimow, P.D., 2013. Direct shock compression experiments on premolten forsterite and progress toward a consistent high-pressure equation of state for CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂–FeO liquids. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 118, 5738–5752.
- Thomas, C.W., Liu, Q., Agee, C.B., Asimow, P.D., Lange, R.A., 2012. Multi-technique equation of state for Fe₂SiO₄ melt and the density of Fe-bearing silicate melts from 0 to 161 GPa. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 117:B10206. <http://dx.doi.org/10.1029/2012JB009403>.
- Tonks, W.B., Melosh, H.J., 1993. Magma ocean formation due to giant impacts. *J. Geophys. Res.* 98, 5319–5333.
- Touboul, M., Puchtel, I.S., Walker, R.J., 2012. ¹⁸²W evidence for long-term preservation of early mantle diﬀerentiation products. *Science* 335, 1065–1069.
- Touboul, M., Sprung, P., Aciego, S.M., Bourdon, B., Kleine, T., 2015. Hf–W chronology of the eucrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* 156, 106–121.
- Trielloﬀ, M., Kunz, J., 2005. Isotope systematics of noble gases in the Earth's mantle: possible sources of primordial isotopes and implications for mantle structure. *Phys. Earth Planet. Inter.* 148, 13–38.
- Tsuno, K., Frost, D.J., Rubie, D.C., 2013. Simultaneous partitioning of silicon and oxygen into the Earth's core during early Earth diﬀerentiation. *Geophys. Res. Lett.* 40, 66–71.
- Tucker, J.M., Mukhopadhyay, S., 2014. Evidence for multiple magma ocean outgassing and atmospheric loss episodes from mantle noble gases. *Earth Planet. Sci. Lett.* 393, 254–265.
- Valley, J.W., et al., 2014. Hadean age for post-magma-ocean zircon conﬁrmed by atom-probe tomography. *Nat. Geosci.* 7, 219–223.
- Vidale, J.E., Hedlin, M.A.H., 1998. Evidence for partial melt at the core–mantle boundary north of Tonga from the strong scattering of seismic waves. *Nature* 391, 682–685.
- Wacheul, J.B., Le Bars, M., Monteux, J., Aurnou, J.M., 2014. Laboratory experiments on the breakup of liquid metal diapirs. *Earth Planet. Sci. Lett.* 403, 236–245.
- Wade, J., Wood, B.J., 2001. The Earth's “missing” niobium may be in the core. *Nature* 409, 75–78.
- Wade, J., Wood, B.J., 2005. Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 78–95.
- Warren, P.H., 2011. Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: a subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 311, 93–100.
- Wetherill, G.W., 1985. Occurrence of giant impacts during the growth of terrestrial planets. *Science* 228, 877–879.
- Wheeler, K.T., Walker, D., Fei, Y., Minarik, W.G., McDonough, W.F., 2006. Experimental partitioning of uranium between liquid iron sulfide and liquid silicate: implications for radioactivity in the Earth's core. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 1537–1547.
- White, B.S., Brearly, M., Montana, A., 1989. Solubility of argon in silicate liquids at high pressures. *Am. Mineral.* 74, 513–529.
- Wicks, J.K., Jackson, J.M., Sturhahn, W., 2010. Very low sound velocities in iron-rich (Mg,Fe)O: Implications for the core–mantle boundary region. *Geophys. Res. Lett.* 37, L15304. <http://dx.doi.org/10.1029/2010GL043689>.
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H., Graham, C.M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* 409, 175–178.
- Williams, Q., Garnero, E.J., 1996. Seismic evidence for partial melt at the base of Earth's mantle. *Science* 273, 1528–1530.
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–833.
- Wood, B.J., Li, J., Shahar, A., 2013. Carbon in the core: inﬂuence on the properties of core and mantle. *Rev. Mineral. Geochem.* 75, 231–250.
- Yokochi, R., Marty, B., 2005. Geochemical constraints on mantle dynamics in the Hadean. *Earth Planet. Sci. Lett.* 238, 17–30.
- Yoshino, T., Walter, M., Katsura, T., 2003. Core formation in planetesimals triggered by permeable ﬂow. *Nature* 422, 154–157.
- Zahnle, K.J., Kastings, J.F., Pollack, J.B., 1988. Evolution of a steam atmosphere during Earth's accretion. *Icarus* 74, 62–97.
- Zhang, Y., Yin, Q.Z., 2012. Carbon and other light element contents in the Earth's core based on first-principles molecular dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 109, 16579–16583.