



**HAL**  
open science

# Comportement des éléments lithophiles lors de la formation du noyau terrestre

Pierre Faure

► **To cite this version:**

Pierre Faure. Comportement des éléments lithophiles lors de la formation du noyau terrestre. Sciences de la Terre. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2019. Français. NNT : 2019CLFAC076 . tel-02611688

**HAL Id: tel-02611688**

**<https://theses.hal.science/tel-02611688v1>**

Submitted on 18 May 2020

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

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

**UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE**  
Collegium des Sciences Fondamentales  
**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES**

**THÈSE**

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

*Spécialité : Structure et évolution de la Terre et des autres planètes*

Par

**Pierre FAURE**

Titulaire du Titre d'ingénieur de l'École Nationale Supérieure de Géologie

**Comportement des éléments lithophiles lors de la formation du  
noyau terrestre.**

**Behavior of lithophile elements during the Earth's core formation.**

*Soutenue publiquement le 22 novembre 2019 devant le jury :*

Denis Andrault	Pr, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand,	Président du jury
Chrystèle Sanloup	Pr., Sorbonne Université, Paris	Rapporteur
Julien Siebert	MCF-HDR, Université de Paris, Paris	Rapporteur
Rebecca Fischer	Assistant Professor., Harvard University, Cambridge	Examineur
Angelika Rosa	Chercheur ESRF, Grenoble	Invité
Mohamed Ali Bouhifd	DR, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse
Maud Boyet	DR, Université Clermont Auvergne, Clermont-Ferrand	Directeur de thèse

**Laboratoire Magmas et Volcans,  
Université Clermont Auvergne, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD  
6 avenue Blaise Pascal. Campus des Cézeaux. 63170 Aubière.**

*"Because it's there."*

George L. Mallory

# Remerciement

A une semaine de rendre mon manuscrit, il m'est désormais impossible d'éviter le traditionnel rite des remerciements de thèse. Non pas que je n'ai personne à remercier, mais la pression que je m'inflige en écrivant ces lignes est aussi grande que la soif qui me tiraille en parlant de pression... Je vais donc faire de mon mieux et m'attacher à n'oublier personne !

Tout d'abord, je ne peux que remercier Maud et Ali, pour leur attention sans faille portée à mon travail. Vous êtes des directeurs de thèse à la pédagogie très complémentaire et la confiance que vous m'avez accordée au cours de ces trois dernières années, a permis de rendre cette expérience professionnelle très épanouissante et enrichissante. Merci pour votre disponibilité et pour m'avoir offert cette opportunité.

Je tiens également à remercier Yves Marrocchi pour m'avoir initié, il y a maintenant 5 ans, aux joies de la cosmochimie, des chondres et de la recherche fondamentale. Un grand merci à Jean-François Moyen pour m'avoir offert la possibilité d'enseigner et de remettre à jour ma géologie du sud-est de la France. Merci à Tahar Hammouda pour les nombreuses discussions et moments de partage scientifiques qu'il a rendu possible. Je remercie également Nicolas Olivier pour sa bonne humeur, sa bienveillance et ses mots de soutien. Ce fut un plaisir de partager ce couloir en ta compagnie.

Il m'est impossible de prétendre présenter ce manuscrit et son contenu sans remercier Jean-Luc Devidal et les dizaines d'heures passées ensemble à la microsonde et au laser à analyser des expériences que je pensais inanalysables. Merci pour ton optimisme, ta rigueur à la limite de l'acharnement, et l'intérêt que tu as pu porter à mon travail. Franck, Nico et Mathieu, merci pour votre constante bienveillance et disponibilité, que ce soit pour faire fonctionner la 1000t ou pour carotter des cubes de MgO, c'était toujours un plaisir d'avoir besoin de vous. Pour finir, je remercie tous les chercheurs et membres de ce laboratoire qui se sont intéressés à mon travail.

Et puis il faut bien admettre qu'une thèse c'est comme une tempête de sable dans le désert, c'est plus sympa quand c'est partagé. Pour cela il me faut faire le tour de mes infortunés compagnons qui ont fait ma fortune pendant ces trois années. Une pensée pour ceux qui m'ont accueilli dans la famille : Valentin(s) Alexandra, Marie-Anne, Juliette... Merci à vous ! Merci à Alexis, Simon et Damien, dont le bureau aura su nous garder éveillé, moi et l'ensemble du couloir pendant ces trois années. Damien, merci pour ta compagnie et ton expertise en pétrologie, les longues journées de polissage et de manip passent beaucoup mieux quand on peut écouter du Matmatah en bonne compagnie. Je ne doute pas que tu découvriras de merveilleux breuvages à Edimbourg, à partager sans modération...Lois, compagnon dans mes explorations des profondeurs de la Terre comme des sommets des murs d'escalade, bon courage pour la suite. Nathan, qu'aucun américain ne saurait assouvir, je te souhaite le meilleur pour ta nouvelle carrière. Swetha, what can I say... I'm sure we'll meet again, no doubt about

that... the continent where we'll meet, however, has still to be decided. Merci au bureau des Darons : JM, Barah et Luca, merci pour avoir apporté à ce couloir la "maturité" dont nous manquons tant...

Il me faut bien sûr mentionner ceux qui commencent (ou poursuivent) l'aventure, plein d'allant, d'espoirs et de houblons. Rémy, Quentin, Cyril, la suite approche ! Masa, Sophie, Paul, Roxanne, Guillaume... Je suis ravi d'avoir appris à vous connaître. Profitez à fond et bon courage ! (Vous n'avez pas besoin de chance sur ce coup là).

Je souhaite terminer cette catégorie en m'adressant aux personnes qui m'ont supportées dans le bureau ces dernières années. Taya, Marion, Claudine et Paul (bah oui soyons honnêtes, tu as fait partie du bureau). Merci d'avoir été là pour moi quand je ne demandais rien, merci pour votre amitié.

A tous mes condisciples de la contre-soirée de la grimpe clermontoise, Pierrick, Emilie, Nico, Mathieu, je dirai tout simplement : vivement la prochaine sortie ! Mathieu, merci pour m'avoir formé aux joies de l'alpinisme et de la dépression post-thèse, j'ai hâte !

Il me faut maintenant passer à mes connaissances de longue date, dont le temps continue à confirmer l'amitié. A la plus ancienne d'entre elles, Katia, merci pour être encore là et pour avoir toujours pris cette liberté d'être toi-même en ma compagnie. Pour la famille des Bibiches, je tacherai d'être concis, mais vu que dans "concis", il y a si... Gwaihir, Lucas, Yoann, Mathilde, Demi-Lune, Alexis, Carole, Bibiche... chaque occasion de vous retrouver est un véritable plaisir, que ce soit autour d'une châtaigne ou lors d'un nouveau voyage de la Compagnie du Linge Mouillé. Merci pour tout ce que nous avons partagé. Je pense que la taverne était définitivement une bonne idée. Memele, merci pour m'avoir fait découvrir le Ladakh, ses merveilles et son impermanence, je suis impatient de repartir vagabonder entre ces montagnes en ta compagnie. Marine, merci pour tout, ce qui a été, et ce qui va être.

Pour finir, je tiens à remercier mes parents, sans qui je ne serais pas aller bien loin. Merci pour m'avoir donné les moyens et la liberté de réaliser mes projets et pour votre inaltérable soutien en mes choix, aussi alambiqués et contradictoires soient-ils.

# Résumé

La formation du noyau est un événement central de l'histoire de l'accrétion terrestre, responsable d'une ségrégation majeure des éléments chimiques selon leurs affinités pour le métal (sidérophile) ou le silicate (lithophile). La Terre silicatée montre en effet un appauvrissement en éléments sidérophiles cohérent avec la formation d'un noyau au sein d'un océan magmatique plus ou moins profond. Cette affinité d'un élément chimique est fonction des conditions physico-chimiques ( $P$ ,  $T$ ,  $f_{O_2}$ , composition chimique) dans lesquelles se déroule la différenciation métal-silicate. Le comportement d'un élément chimique est donc amené à évoluer tout au long de l'histoire de la formation du noyau dans l'océan magmatique. La distribution des éléments entre les deux grands réservoirs terrestres ne peut donc être reproduit en considérant un comportement constant des éléments. Afin de déterminer la composition de la Terre silicatée et du noyau, il est nécessaire de caractériser le comportement des éléments au cours de l'accrétion terrestre dans des conditions de pressions, températures et d'oxydo-réduction variables.

Dans le cadre de l'étude de la différenciation manteau-noyau au cours de l'accrétion terrestre, les éléments dits lithophiles ont été relativement peu étudiés en comparaison des éléments dits sidérophiles. Pourtant les éléments lithophiles montrent des abondances significativement différentes entre les différents modèles de composition de la Terre silicatée. De même, il a été proposé que l'accrétion de matériel enrichi en soufre permette l'entrée d'éléments dits lithophiles dans le noyau (Sm, Nd, U, Th, K). Afin de clairement contraindre l'impact de la formation du noyau sur la distribution des éléments lithophiles entre les différents réservoirs, nous avons réalisé une soixantaine de nouvelles expériences de partage métal - silicate sous haute pression et haute température afin de contraindre le comportement de différents éléments (uranium, thorium, éléments terres rares et éléments alcalins) lors de l'accrétion terrestre. Ces études nous ont permis d'apporter plusieurs contraintes sur les modèles d'accrétion et la composition des différents réservoirs terrestres.

Nous montrons que le rapport Th/U de la Terre silicatée est mieux reproduit par une accrétion de matériel de composition EL plutôt que EH. Ce même rapport permet de contraindre la composition en O du noyau terrestre, celle-ci ne pouvant excéder 4 wt%. Nous confirmons que la concentration de ces éléments radioactifs reste négligeable dans le noyau, faisant d'eux des acteurs mineurs de l'histoire thermique du noyau.

Nous démontrons également que l'accrétion terrestre, lorsque modélisée à partir de briques élémentaires ayant une composition compatible avec les observations isotopiques, ne peut produire des concentrations compatibles avec certains modèles de composition de la Terre. La Terre silicatée ne pouvant être enrichie en éléments terres rares par rapport aux chondrites CI d'un facteur supérieur à 2.10.

L'étude de U, Th, ainsi que des éléments du groupe des terres rares nous a permis de réévaluer l'impact attribué à l'apport de soufre à la fin de l'accrétion terrestre. Cet événement n'entraîne aucun fractionnement des éléments terres rares ni ne permet l'entrée d'éléments radiogéniques dans le noyau en concentration suffisante pour démarrer la géodynamo.

Enfin, nous élargissons notre étude aux éléments lithophiles volatils en nous intéressant au partage métal-silicate du potassium et au budget global de la Terre en cet élément. Nous montrons que la concentration de cet élément dans le noyau ne peut excéder 57 ppm, ce réservoir contenant alors près de 15% du budget total de la Terre en potassium. Ces concentrations sont également dépendantes de la chronologie de l'appauvrissement de la Terre en éléments volatils. Nous montrons enfin que la Terre s'est construite à partir de matériel appauvri en éléments volatils avant son accrétion, l'appauvrissement dû aux impacts tardifs ayant vraisemblablement joué un rôle mineur dans le motif d'appauvrissement en éléments volatils observé sur Terre aujourd'hui.

**Mots clefs :** Accrétion ; différenciation Manteau-Noyau ; Expériences HP-HT ; Eléments radiogéniques ; Eléments alcalins ; Eléments terres rares ; Volatilité ; Modèles d'accrétion ; Briques élémentaires.

# Abstract

Core formation is a pivotal event in early Earth history, causing a major segregation of elements according to their affinity with either metal (siderophile) or silicate (lithophile) phases. The Bulk Silicate Earth (BSE) shows a depletion in siderophile elements coherent with a core differentiation within a magma ocean. The affinity of these elements is a function of the physical and chemical conditions (P, T,  $f_{O_2}$ , chemical composition) of metal-silicate differentiation. The behaviour of any one element varies over the formation of the core within the magma ocean; hence, the elemental distribution of Earth's Building Blocks between the two reservoirs cannot be reproduced by considering a unique behaviour of each element.

In order to determine the concentration of an element in the core and the BSE, it is necessary to characterize the behaviour of the element and its evolution during Earth's accretion.

In comparison to siderophile elements, lithophile elements form a minority of core-mantle differentiation studies so far. However, significant disagreement can be found concerning the concentrations of these elements among published models of BSE composition. It has also been proposed that a late sulphur accretion event could be responsible for a significant amount of lithophile elements (Sm, Nd, U, Th, K) entering the core. In order to determine the effect of core formation on the distribution of these elements between the two reservoirs, we performed ~60 new high-pressure, high-temperature experiments of metal-silicate partitioning for several elements (Uranium, Thorium, Rare Earth Elements (REE), Alkali elements) with the aim of better understanding their behaviour during Earth's accretion. These studies allow us to bring new constraints on Earth's accretion models and to refine our understanding of the core and BSE composition.

We show that the  $(Th/U)_{BSE}$  is better reproduced when considering EL chondrites as Earth's Building Blocks rather than EH. The same ratio allows us to constrain the maximum oxygen concentration of the core to no more than 4 wt%. We confirm that these elements play a small role in the core thermal history, with their concentration in the metal remaining negligible.

We also demonstrate that the BSE cannot be enriched in Refractory Lithophile Elements (RLE) by more than 2.1 times their concentrations in CI chondrites, when the Earth is made of Building Blocks mixing in agreement with isotopic studies. This shows a clear incompatibility between several models of BSE composition and isotopic observations.

The study of U, Th and REE also allowed us to re-evaluate the impact of a late sulphur event at the end of Earth's accretion, which would neither lead to fractionation of Sm and Nd nor allow a significant amount of U and Th to enter the core to start the geodynamo.

Finally, we widen the range of studied elements to include volatile elements. A study on potassium shows that this element concentration in the core cannot exceed 57 ppm. The core would then contain 15% of the total K budget of the Earth. This content is highly dependent on the timing of volatilisation processes. We then propose that the Earth is a result of the accretion of already volatile-depleted building blocks. Giant impacts would have a minor role in the volatile depletion observed in the BSE today.

**Key words:** accretion; core-mantle differentiation; HP-HT experiments; radiogenic elements; alkali elements; Rare Earth Elements; volatility; accretion model; building blocks

# Table des matières

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>13</b>
<b>CHAPITRE 1. ORIGINES, DIVERSITE DES OBJETS DU SYSTEME SOLAIRE ET CARACTERISATION DES RESERVOIRS TERRESTRES</b>	<b>19</b>
1 <i>Formation du Système Solaire : de la nébuleuse Solaire à la formation des premiers solides.</i>	19
1.1 Généralités	19
1.2 Formation de la nébuleuse Solaire	21
1.3 Principe de nucléosynthèse	23
2 <i>Les météorites : témoins des hétérogénéités précoces du Système Solaire</i>	25
2.1 Les météorites différenciées	25
2.1.1 Les achondrites	25
2.1.2 Les météorites de fer	26
2.1.3 Les météorites mixtes	26
2.2 Les chondrites	26
2.2.1 Etat d'oxydation des chondrites	30
2.2.2 Constituants des chondrites	33
2.2.2.1 Les inclusions réfractaires	33
2.2.2.2 Les chondres	36
2.2.2.3 Origines des chondres	37
2.3 Hétérogénéité du système Solaire	40
3 <i>Quid des briques élémentaires : Potentielle parenté entre Terre et chondrites ?</i>	45
4 <i>Dynamique de l'accrétion planétaire : des poussières aux planètes.</i>	50
4.1 Le modèle de Nice	50
4.2 Le modèle du "Grand Tack"	52
5 <i>Ségrégation du noyau terrestre</i>	54
5.1 Différenciation des phases silicatées et métalliques au cours de l'accrétion terrestre	54
5.2 Impact de Théia et formation de la Lune	57
5.3 Cristallisation et évolution thermique de l'océan magmatique	58
5.4 Approche expérimentale de la différenciation du noyau terrestre.	60
5.4.1 Le problème des éléments modérément sidérophiles dans la BSE: Principe de bathymétrie hadéenne.	62
5.4.2 Contrainte sur l'état redox de l'océan magmatique	65
5.4.3 Un vernis tardif pour expliquer les HSE.	67
6 <i>La Terre actuelle et la constitution de ses différents réservoirs</i>	69
6.1 Composition chimique de la Terre silicatée	69

6.1	Contraintes établies sur la composition du noyau ?	74
6.2	L'appauvrissement de la Terre en éléments volatils	77
6.2.1	Origine de l'appauvrissement des éléments volatils sur Terre	78
6.2.2	Matériel source des éléments volatils sur Terre	80
<b>CHAPITRE 2. APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES</b>		<b>85</b>
1	<i>Choix et préparation des poudres de départ</i>	85
2	<i>Expériences en presse multi-enclumes</i>	87
2.1	Choix des matériaux	87
2.2	La presse multi-enclumes	90
2.2.1	Présentation	90
2.2.1.1	Montage	91
2.2.1.2	Déroulement d'une expérience	93
3	<i>Expériences en presse pistons-cylindres</i>	94
3.1	Choix des matériaux	95
3.2	La presse piston-cylindre	96
3.2.1	Présentation	96
3.2.1.1	Montage	96
3.2.1.2	Déroulement d'une expérience	97
4	<i>Préparations des échantillons pour analyses</i>	98
5	<i>Analyse des échantillons expérimentaux</i>	99
5.1	Analyses des éléments majeurs à la microsonde électronique	99
5.2	Analyse des éléments trace à l'ICP-MS à ablation laser	100
5.3	Détermination de valences in situ par spectroscopie XANES	102
<b>CHAPITRE 3. APPROCHES THERMODYNAMIQUES ET MODELISATION DU COMPORTEMENT CHIMIQUE D'UN ELEMENT</b>		<b>105</b>
1	<i>Notion d'élément trace</i>	105
1.1	Solutions diluées et loi de Henry	106
1.2	Le coefficient de partage de Nernst	109
2	<i>Modélisation thermodynamique d'un système</i>	110
3	<i>Relation entre partage chimique d'un élément et paramètres thermodynamiques d'un système</i>	113
4	<i>Notion de fugacité d'oxygène</i>	117
4.1	Rapide historique de la fugacité en pétrologie	117
4.2	Calcul de la fugacité d'oxygène d'un système métal- silicate	118
5	<i>Régression linéaire multiparamétrique et estimation des constantes</i>	122
<b>CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE</b>		<b>125</b>

1	<i>Contexte et objectif de l'étude</i>	125
2	<i>"Uranium and thorium partitioning in the bulk silicate Earth and the oxygen content of Earth's core." Article soumis dans Geochimica et Cosmochimica Acta.</i>	126
	<i>Abstract</i>	129
1.	<i>Introduction</i>	131
2.	<i>Experimental methods</i>	133
	2.1. Starting materials	133
	2.2. High-pressure and high-temperature syntheses	134
	2.3. Electron Microprobe	135
	2.4. LA-ICP-MS	136
3.	<i>Results</i>	137
	3.1 Oxygen fugacity	138
	3.2. Parameterizations of molten metal – silicate liquid partitioning of U and Th	139
	3.2.1. Effects of pressure and temperature on $D_U$ and $D_{Th}$	141
	3.2.2. Oxidation state of U and Th at reducing conditions	141
	3.2.3. Effects of silicate and metal compositions on $D_U$ and $D_{Th}$	143
4.	<i>Discussion</i>	146
	4.1. U and Th concentrations and the Th/U ratio of the bulk silicate Earth	146
	4.2. Th/U ratio of the BSE and the oxygen content of Earth's core	150
	4.3 Impact of a late sulfide addition on U and Th partitioning	151
5.	<i>Conclusion</i>	152
3	<i>Perspectives</i>	188

**CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES. 193**

1	<i>Contexte et objectif de l'étude</i>	193
2	<i>"Determination of the refractory enrichment factor from metal-silicate experiments on Rare Earth Elements" Article prochainement soumis dans Earth and Planetary Science Letters.</i>	196
	<i>Abstract</i>	199
	<i>Introduction</i>	201
2.	<i>Experimental methods</i>	203
	2.1. Starting materials	203
	2.2. High pressure and high temperature syntheses	204
	2.3. Electron Microprobe	205
	2.4. Laser Ablation ICP-MS	205
	2.5 Oxygen fugacity determination	206
3.	<i>Results</i>	208
	3.1. Phase assemblages and compositions	208

3.2. Experimental partition coefficients	209
3.3. Parameterization of the results	210
4. <i>Discussion</i>	212
4.1. Sm-Nd fractionation during planetary core formation	212
4.2. Refractory Lithophile Element factor for the Earth calculated from metal/silicate experiments	213
4.3 REE pattern in sulfur rich body, the extreme case of Mercury	216
5. <i>Conclusion</i>	217
3 <i>Perspectives : fractionnement des REE dans la nébuleuse Solaire.</i>	243
<b>CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM</b>	<b>245</b>
1 <i>Introduction</i>	245
2 <i>Méthodes expérimentales</i>	248
2.1 Echantillons de départ	248
2.2 Synthèse hautes pressions et températures	249
2.3 Analyse des éléments majeurs	250
2.4 Analyse des éléments alcalins	250
3 <i>Résultats</i>	250
3.1 Description des échantillons	250
3.2 Détermination des coefficients de partage expérimentaux	252
3.3 Paramétrisation du comportement de K dans l'océan magmatique	254
4 <i>Discussion</i>	257
4.1 Abondance de potassium dans le noyau terrestre	257
4.2 Apport de l'étude du comportement des éléments volatils pour contraindre la chronologie des événements de différenciation précoce	261
5 <i>Conclusion et perspectives.</i>	264
<b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>	<b>275</b>
1 <i>Apport des éléments lithophiles à notre compréhension de la formation et composition du noyau terrestre.</i>	275
2 <i>Perspectives et généralisation de cette étude.</i>	278
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>281</b>

# INTRODUCTION GENERALE

Les processus à l'origine de la Terre primitive ont contraint l'évolution de la Terre pour façonner la planète active et habitable que nous connaissons aujourd'hui. Cette planète s'intègre dans un système constitué de corps rocheux (planètes, astéroïdes) de compositions, structures et tailles diverses, orbitant autour du Soleil. L'ensemble des corps constituant ce Système Solaire hétérogène se sont vraisemblablement formés au cours des premiers millions d'années de ce dernier. La formation de ces objets affecte la composition globale du système et donc la formation des planètes doit être replacée à l'échelle du Système Solaire et de ces autres constituants. Comprendre et décrire la Terre actuelle nécessite de connaître les mécanismes à l'œuvre durant sa formation. Toute la complexité de l'entreprise est de comprendre, au vu des observations que nous faisons aujourd'hui (constitution et structure de la Terre, observation d'autres systèmes stellaires et planètes en formation...), les mécanismes ayant eu lieu il y a plus de 4.5 milliards d'années, leurs chronologies, ainsi que l'origine des objets primitifs que ces mécanismes ont affectés pour former la Terre.

L'abondance des éléments chimiques déterminés pour la Terre, ainsi que leurs répartitions entre les grands réservoirs (atmosphère, croûte, manteau, noyau) sont le résultat d'une succession de processus qui commence par la condensation de la nébuleuse solaire et se poursuit tout au long de l'accrétion planétaire avec l'individualisation des différents réservoirs. Déterminer la composition globale de la Terre revient à comprendre la constitution de ses différents réservoirs. Alors que l'observation est à la source de la plupart des modèles proposés en géologie (d'où sa dénomination de science naturelle), proposer une composition chimique du noyau terrestre doit se faire en l'absence d'échantillon. Il faut donc remonter au processus à l'origine de la formation des différents réservoirs, ainsi qu'au matériel constitutif de la Terre pour préciser nos déterminations.

Il est désormais admis que les planètes se forment par l'accrétion de matériaux primitif et différenciés, au sein de la nébuleuse solaire. Au cours de cet épisode, les hautes températures dues à la décroissance radioactive et à la dissipation de l'énergie des impacts, engendrent la fusion (plus ou moins totale) de la protoplanète. De la différenciation du métal et du silicate dans ce contexte découle la formation des deux réservoirs géochimiquement distincts : le noyau métallique et le manteau primitif silicaté. Au cours de cette ségrégation, les éléments

chimiques vont se répartir en fonction de leurs affinités pour l'un ou l'autre des deux réservoirs (lithophile ou sidérophile). Toutefois il a été démontré que l'affinité d'un élément pour un milieu, définie par Goldschmidt dans les années 1930, est fonction des conditions de pressions, températures, et du caractère redox du milieu, mais également de la composition chimique. L'affinité d'un élément pour le métal ou le silicate n'est donc pas constante et son comportement a donc pu évoluer au cours de l'accrétion terrestre.

La composition du noyau et du manteau primitif est donc fonction :

- De la composition du matériel initial arrivant sur Terre.
- Des conditions dans lesquelles ont eu lieu la ségrégation des phases métalliques et silicatées.

L'étude des compositions élémentaires et isotopiques des météorites primitives a permis de mettre en évidence l'existence d'une grande diversité au sein du Système Solaire. Cette hétérogénéité est le témoin des multiples mécanismes, conditions (températures, redox...) associés à différentes localisations de formations. L'analyse isotopique des différents objets a permis d'identifier des liens de parentés entre les objets du Système Solaire et donc de remonter aux potentielles compositions des briques élémentaires de la Terre.

Comprendre la distribution des éléments en fonction des conditions de différenciation métal-silicate, ainsi que l'évolution de ce comportement au cours de l'accrétion terrestre a fait l'objet de nombreuses études expérimentales. Elles visent à reproduire les conditions redox, de pressions et de températures supposées de la formation du noyau. Ces études se sont naturellement portées sur les éléments dits sidérophiles, dont l'appauvrissement observé dans la Terre silicatée par rapport au matériel primitif du Système Solaire témoigne de leurs concentrations dans le noyau. Ces travaux ont permis de mieux comprendre les conditions de pressions et températures de la ségrégation du noyau, et d'obtenir des contraintes sur l'évolution de l'état redox de la Terre au cours de son accrétion. Peu d'études se sont par contre intéressées aux comportements des éléments lithophiles pendant les grands événements qui ont marqué l'histoire de la Terre. Il a cependant été démontré que certains d'entre eux se concentrent dans métal seulement en conditions réduites, permettant d'expliquer leurs abondances relatives dans la Terre silicatée pour des conditions particulières de condition de formation du noyau. De la même façon, il a été proposé que l'assimilation d'éléments radioactifs par le noyau soit la cause des mouvements convectifs dans le métal liquide à l'origine de la géodynamo terrestre.

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes attachés à contraindre le partage de certains de ces éléments dits lithophiles, caractérisés par des températures de condensation variables entre les deux grands réservoirs terrestres lors de la formation du noyau. Notre objectif est d'apporter des éléments de réponses à plusieurs problématiques :

- Quelles contraintes peuvent apporter les éléments lithophiles concernant la/les compositions du matériel primitif constitutif de la Terre ?
- Les comportements suivis par les éléments lithophiles dans le contexte de l'accrétion terrestre permettent-ils de mieux contraindre les conditions de formation du noyau ?
- La répartition de ces différents éléments entre réservoir silicaté et réservoir métallique est-elle en adéquation avec les différents modèles de composition de la Terre silicatée et apporte-t-elle des contraintes quant à la composition du noyau ?
- Quel est l'impact de la formation du noyau sur l'appauvrissement observé de la Terre silicatée par rapport au matériel primitif en éléments volatils ? Peut-on déterminer une chronologie relative entre les différents processus ayant affecté la composition de la Terre silicatée au cours de sa formation ?

Afin de répondre à ces différentes questions, nous avons suivi une démarche systématique pour l'ensemble des éléments étudiés :

- 1) Etablir une base de données des coefficients de partage métal-silicate, couvrant une gamme de conditions redox, pressions et températures cohérente avec l'étude de l'accrétion terrestre, intégrant une variété de compositions chimiques et d'enrichissements du métal en éléments légers (Si, S, O, C).
- 2) Paramétrer le partage des éléments lithophiles en fonction des paramètres énoncés ci-dessus.
- 3) Utiliser ces paramétrisations pour modéliser la formation du noyau au cours de l'accrétion terrestre dans une variété de conditions thermodynamiques et de compositions chimiques, résultats de l'assimilation de diverses compositions primitives.

Ce manuscrit est divisé en six chapitres organisés de la manière suivante :

**Le premier chapitre** est un état de l'art présentant la diversité des objets du Système Solaire, leurs origines, ainsi que la distribution des éléments chimiques entre ces derniers. Au travers d'une revue bibliographique, nous présentons tout d'abord les premières étapes de la

formation du Système Solaire primitif et les hétérogénéités qui en découlent, avant de nous concentrer sur les phases majeures de l'accrétion planétaire. Nous exposons ensuite les contraintes actuelles sur les liens de parenté entre chondrites et planètes ainsi que sur les différentes étapes de différenciation planétaire. Nous terminons sur la présentation de la composition des différents réservoirs terrestres.

**Le deuxième chapitre** est consacré à la description des outils et méthodes expérimentales utilisés dans le cadre de cette étude, permettant de synthétiser les échantillons à hautes pressions et températures (expériences réalisées à la presse multi-enclumes et piston cylindre), ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour caractériser et déterminer la composition des échantillons.

**Le troisième chapitre** s'applique à décrire les notions et principes thermodynamiques utilisés dans cette étude. Il en présente les sources, les limitations et domaines d'applications.

**Le quatrième chapitre** est le résultat d'une étude réalisée sur le comportement de l'uranium et du thorium lors de la formation du noyau terrestre. Nous présentons ici de nouveaux coefficients de partage métal-silicate du thorium, les premiers à être obtenus en presse multi-enclumes à l'état liquide. Nous proposons de nouvelles paramétrisations du comportement de U et Th, mettant en évidence l'effet de la concentration de l'oxygène dans le métal, prédominant sur celui de la concentration en soufre. Nous déterminons une abondance négligeable de U et Th dans le noyau terrestre à la fin de l'accrétion, insuffisante pour démarrer la geodynamo. En comparant nos résultats aux plus récentes estimations du rapport  $(Th/U)_{BSE}$ , il nous est possible d'apporter de nouvelles contraintes sur la composition chimique des briques élémentaires de la Terre ainsi que sur la composition en O du noyau terrestre. Enfin nous concluons par une discussion de la valence de l'uranium en conditions réduites dans les différentes études.

**Le cinquième chapitre** se concentre sur l'étude des éléments du groupe des terres rares et leurs potentiels fractionnements lors de la formation du noyau, notamment lors d'un stade d'accrétion tardif avec ajout de matériel enrichi en soufre. Afin de clairement contraindre le comportement des terres rares (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) dans le contexte de l'accrétion terrestre, nous avons réalisé de nouvelles expériences de partage métal (sulfure) - silicate en presse multi-enclumes. Nous présentons ici les premiers coefficients de partage métal –

silicate obtenus expérimentalement pour La, Ce, Pr, Eu et Gd. En combinant nos résultats aux données de partage des précédentes études, il nous est possible d'affirmer que les principaux paramètres influençant le comportement des "terres rares" sont l'état redox du système et la concentration en soufre dans le métal. Toutefois, nous démontrons ici que la formation du noyau ne peut générer un fractionnement significatif entre REE, ni appauvrir la Terre silicatée en ces éléments de façon significative. Nous démontrons également que l'accrétion terrestre, lorsque modélisée à partir de briques élémentaires ayant une composition compatible avec les observations isotopiques, ne peut produire des concentrations compatibles avec certains modèles de composition de la Terre silicatée. Enfin nous montrons que la ségrégation d'une phase riche en soufre ne peut générer de fractionnement Sm/Nd et donc générer des excès en  $^{142}\text{Nd}$  dans la Terre silicatée comme il a été suggéré.

Enfin **le sixième et dernier chapitre** intègre la notion de volatilité à notre étude en s'intéressant au partage métal-silicate du potassium et au budget global de la Terre en cet élément. Nous présentons de nouvelles expériences de partage métal-silicate réalisées en presses multi enclumes qui, associées à l'ensemble des expériences réalisées lors de précédentes études, nous permettent de réaliser une paramétrisation du comportement de K en fonction des paramètres thermodynamiques et chimiques du système. Nous mettons en évidence que le comportement de K est essentiellement contraint par la composition chimique de la phase métallique en éléments légers, avec un effet notable mais modéré de la température. En intégrant cette paramétrisation à notre modèle de formation continue du noyau terrestre, il nous est alors possible d'estimer la concentration maximale de K présente dans le noyau, ce dernier restant un acteur mineur de l'histoire thermique du noyau. Nous pouvons également quantifier l'impact de la chronologie relative entre la formation du noyau appauvrissement de la Terre en éléments volatils sur l'abondance de K dans le noyau (et par conséquent dans la Terre global). En élargissant notre étude à des éléments de volatilité similaire, nous mettons en évidence que la Terre s'est formée à partir de matériel déjà appauvri en éléments volatils, et que les mécanismes d'appauvrissement par évaporation lors d'impacts géants au cours de l'accrétion ont joué un rôle mineur dans le motif d'appauvrissement en éléments volatils observé dans la BSE.



# CHAPITRE 1. ORIGINES, DIVERSITE DES OBJETS DU SYSTEME SOLAIRE ET CARACTERISATION DES RESERVOIRS TERRESTRES

## 1 Formation du Système Solaire : de la nébuleuse Solaire à la formation des premiers solides.

### 1.1 Généralités

Selon la terminologie adoptée par l'Union Astronomique Internationale en 2006, notre Système Stellaire est constitué de 8 planètes accompagnées de leurs satellites naturels, de 5 planètes naines, ainsi que de plusieurs milliards de corps rocheux de tailles variables (astéroïdes, poussières interplanétaires, comètes ...) répartis entre différents réservoirs, gravitant autour d'une étoile, notre Soleil (Figure 1).

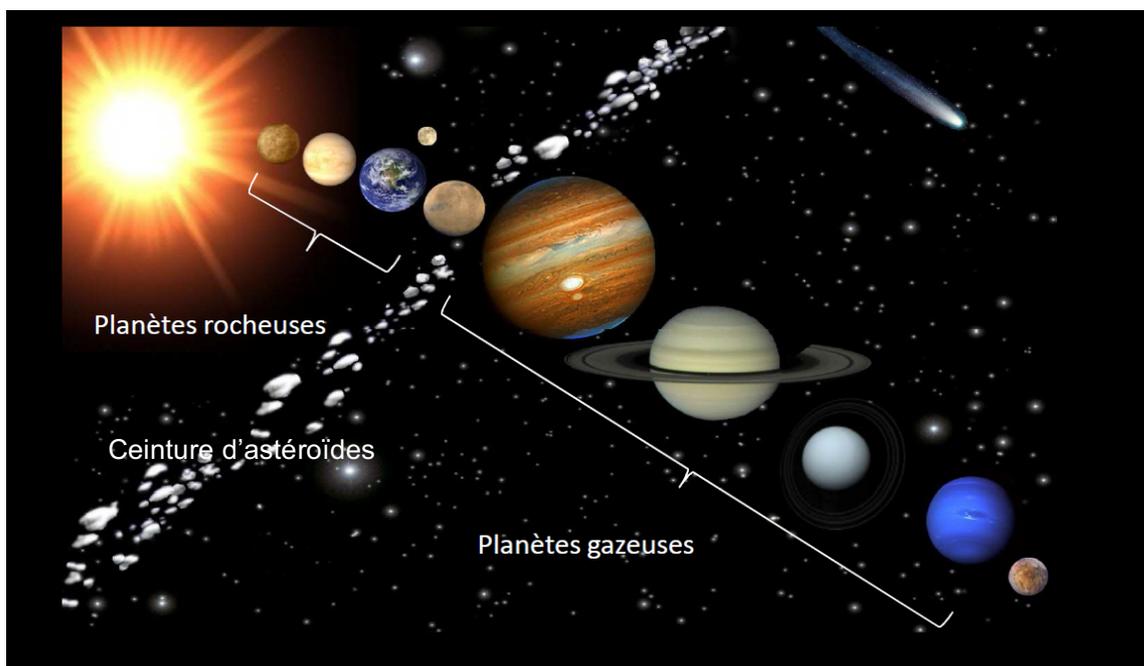


Figure 1. Représentation du Système Solaire (interne et externe). Sont représentés le Soleil et ses huit planètes, la ceinture d'astéroïdes, la planète naine Pluton ainsi qu'une comète.

On définit le Système Solaire interne comme la région proche du soleil (d'un rayon d'environ 5 unités astronomiques ou UA), contenant les quatre planètes telluriques (ou silicatées) et la

## CHAPITRE 1. ORIGINES, DIVERSITE DES OBJETS DU SYSTEME SOLAIRE ET CARACTERISATION DES RESERVOIRS TERRESTRES

ceinture d'astéroïdes. Au-delà de cette dernière s'étend le Système Solaire externe incluant les 4 planètes gazeuses et dont la limite externe est marquée par l'orbite de Neptune, aux environs de 30 UA. Par-delà se situe la région des objets Trans-neptuniens, comprenant la ceinture d'astéroïdes de Kuiper et au-delà le nuage de Oort qui semble s'étendre jusqu'à  $50 \cdot 10^3$  UA.

Le Soleil constitue à lui seul 99.9% de la masse du Système Solaire (90% de la masse restante étant concentrée dans les deux planètes géantes, Jupiter et Saturne). Il s'agit d'une étoile naine jaune, composée à 74% d'hydrogène, 24% d'hélium et de 2% d'éléments plus lourds, qui évolue actuellement sur la séquence principale du diagramme de Hertzsprung-Russel (Figure 2). Le Soleil tire actuellement son énergie de réactions de fusion nucléaire qui transforment l'hydrogène en hélium.

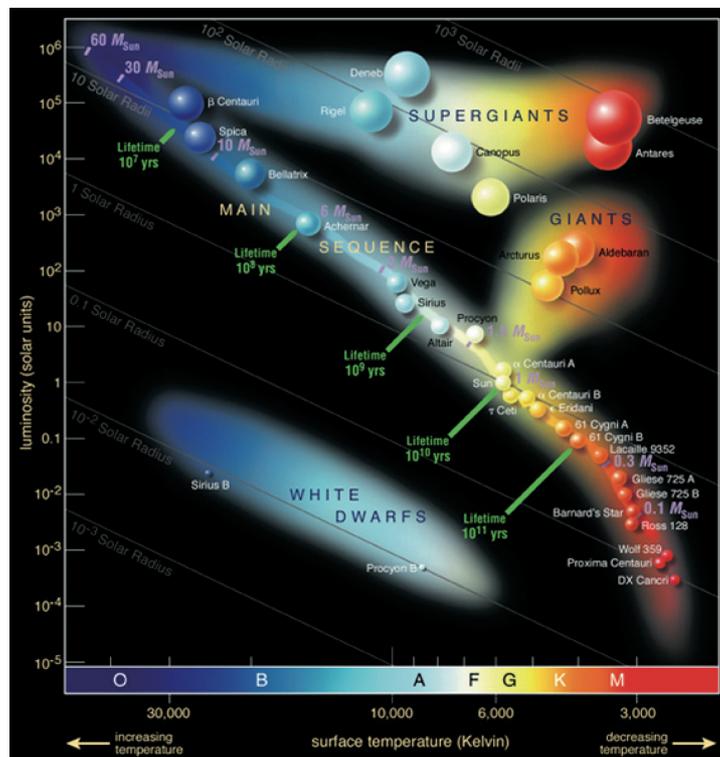


Figure 2. Diagramme de Hertzsprung-Russel, représentant la luminosité d'une étoile en fonction de sa température en surface. Durant la majeure partie de leurs vies, les étoiles se situent sur la séquence principale. Le Soleil est actuellement représenté en phase G, à la moitié de sa durée de vie.

La plupart des planètes et astéroïdes tournent autour du Soleil sur le plan de l'écliptique, dans le même sens que ce dernier tourne sur lui-même (i.e. sens antihoraire pour un observateur situé au pôle Nord Solaire). A l'exception de Vénus et Saturne, les autres planètes tournent sur elle-même avec une obliquité inférieure à  $30^\circ$ .

Les quatre planètes telluriques sont de petite taille et denses en comparaison aux planètes gazeuses. Elles sont enrichies en éléments métalliques et réfractaires. Elles sont formées principalement de roches silicatées et possèdent parfois un noyau métallique composé essentiellement de fer et de nickel. Parmi ces planètes telluriques, seule Mercure ne possède pas d'atmosphère.

A l'inverse, les planètes géantes sont peu denses et riches en éléments volatils (eau, ammoniac, méthane...) sous forme solide ou gazeuse, principalement de l'hydrogène et de l'hélium, formant des atmosphères très épaisses autour d'un noyau rocheux et/ou métallique.

Les astéroïdes sont principalement de petits corps du Système Solaire composés de roches et d'aggrégats métalliques non volatils. La ceinture d'astéroïdes est localisée entre Mars et Jupiter, dans un rayon compris entre 2,3 et 3,3 UA. Ces objets sont considérés comme les restes du Système Solaire en formation n'ayant pu s'accréter en un corps plus gros à cause des interférences gravitationnelles de Jupiter.

La ceinture de Kuiper est constituée de planétésimaux, principalement fait de glace, n'ayant pas formé une planète plus grosse. On pense que cette ceinture est la source des comètes de courte période. Quatre des cinq planètes naines appartiennent à la ceinture de Kuiper : Pluton, Eris, Makemake et Haumea. La dernière, Cérès, appartient à la ceinture d'astéroïdes.

### **1.2 Formation de la nébuleuse Solaire**

La formation des étoiles prend place dans de gigantesques nuages moléculaires froids ( $10^6$  à  $10^8$  fois la masse Solaire) principalement constitués d'hydrogène, d'hélium et de matières organiques (Montmerle et al., 2006). En se déplaçant autour du centre de la galaxie, le nuage se contracte lentement et s'enrichit en éléments lourds issus de l'explosion des supernovæ voisines. Sur plusieurs millions d'années le nuage moléculaire se fragmente progressivement en nuages plus denses et plus petits, poursuivant individuellement leurs effondrements (Feigelson and Montmerle, 1999).

Le nuage moléculaire dense entre alors en phase proto-Solaire (Figure 3). L'effondrement de matière se poursuit pour former l'embryon de la future étoile au cœur du nuage. La taille de l'embryon est alors d'environ 10 UA (Feigelson and Montmerle, 1999).

Par conservation du moment angulaire, la rotation des poussières et du gaz de la nébuleuse s'accélère avec l'effondrement des parties les plus externes du nuage. Cette accélération empêche ainsi l'accrétion par le cœur de l'ensemble de la matière et entraîne la formation d'un disque dans le plan perpendiculaire à l'axe de rotation. L'effondrement entraîne

## CHAPITRE 1. ORIGINES, DIVERSITE DES OBJETS DU SYSTEME SOLAIRE ET CARACTERISATION DES RESERVOIRS TERRESTRES

également une importante augmentation de la température. Associés au champ magnétique généré par la rotation du proto-Soleil, ces effets entraînent l'ionisation du gaz environnant sous forme d'un plasma. Cette phase se déroule sur quelques centaines de milliers d'années, et se conclut par le démarrage des chaînes de fusion du deutérium suivi de celle de l'hydrogène, par le proto-Soleil. C'est le début de la phase T-Tauri (Figure 3).

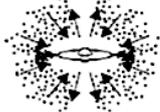
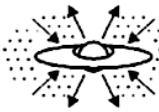
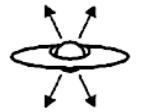
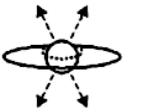
PROPERTIES	<i>Infalling Protostar</i>	<i>Evolved Protostar</i>	<i>Classical T Tauri Star</i>	<i>Weak-lined T Tauri Star</i>	<i>Main Sequence Star</i>
SKETCH					
AGE (YEARS)	$10^4$	$10^5$	$10^6 - 10^7$	$10^6 - 10^7$	$> 10^7$
mm/INFRARED CLASS	Class 0	Class I	Class II	Class III	(Class III)
DISK	Yes	Thick	Thick	Thin or Non-existent	Possible Planetary System
X-RAY	?	Yes	Strong	Strong	Weak
THERMAL RADIO	Yes	Yes	Yes	No	No
NON-THERMAL RADIO	No	Yes	No ?	Yes	Yes

Figure 3. Résumé des différentes phases protostellaires et stellaires, ainsi que de leurs principales caractéristiques (Extrait de Feigelson and Montmerle, 1999).

La phase T-Tauri est marquée par une perte du mouvement angulaire du proto-Soleil, due à la perte de matière dans l'espace interstellaire. On observe une intense activité dans le disque protoplanétaire, associée à des processus de transfert du moment cinétique du proto-Soleil vers ce dernier. Le disque est alors le lieu de fortes instabilités gravitationnelles et électromagnétiques qui entraînent d'importants mouvements de matière (développé dans le paragraphe 2.3 de ce chapitre). Alors que la rotation du proto-Soleil faiblit, celle du disque augmente, entraînant de très fortes turbulences (Montmerle et al., 2006).

Après quelques dizaines de millions d'années, le Soleil rentre dans la dernière phase (dite stellaire), où il enclenche progressivement ses différentes réactions thermonucléaires. L'enveloppe du nuage disparaît progressivement, le taux d'accrétion par le Soleil diminue et la taille du disque se réduit. On observe alors la formation de solides de taille plus importante et le début de la formation des planètes (Feigelson and Montmerle, 1999).

### 1.3 Principe de nucléosynthèse

On appelle nucléosynthèse l'ensemble des processus nucléaires à l'origine de la composition élémentaire et isotopique de l'Univers. Les observations astrophysiques, les modèles de nucléosynthèses, ainsi que notre connaissance de la composition élémentaire et isotopique des constituants du Système Solaire, nous permettent de comprendre les différents principes de nucléosynthèse. Ces derniers sont au nombre de trois et interviennent à différents moments de l'histoire de l'Univers :

**La nucléosynthèse primordiale** est associée au Big Bang et plus exactement aux trois premières minutes de l'histoire de l'Univers. Celle-ci est responsable de la majorité de l'abondance de protons ( $^1\text{H}$ ), deutérium ( $^2\text{H}$ ), hélium-3 ( $^3\text{He}$ ) et hélium-4 ( $^4\text{He}$ ), dans notre Univers. Cette nucléosynthèse est également responsable d'une très faible proportion des noyaux de  $^6\text{Li}$  et  $^7\text{Li}$ . Au-delà de ce laps de temps, l'expansion engendre des températures et densités trop faibles pour générer des noyaux plus lourds.

**La nucléosynthèse stellaire** correspond à l'ensemble des réactions de fusion nucléaire exothermiques se déroulant aussi bien pendant la vie des étoiles que lors de leurs destructions, ainsi que les processus de nucléosynthèse par *capture neutronique de type "s"*. Le processus "s" est un mécanisme de capture de neutrons dit lent (*slow*), responsable de la synthèse d'isotopes dans les étoiles géantes à faible masse. Les premières étapes de la vie d'une étoile sont marquées par la fusion de H en He. Une fois que le noyau des étoiles devient trop appauvri en proton pour maintenir son équilibre hydrostatique, il s'effondre sur lui-même. L'augmentation de la température associée (au-delà de  $10^8$  K) permet l'amorce des cycles de fusion de He en C, N et O. Si la masse de l'étoile est suffisante et que la température de son cœur le permet (de l'ordre de  $10^9$  K), les cycles de fusion avancés de l'O démarrent, engendrant des éléments plus lourds (jusqu'au Ti) jusqu'à épuisement de O. Le dernier cycle

de fusion permet la synthèse des éléments jusqu'au  $^{56}\text{Fe}$  à partir du Si. L'arrêt de la fusion du Si marque la fin de vie d'une géante rouge.

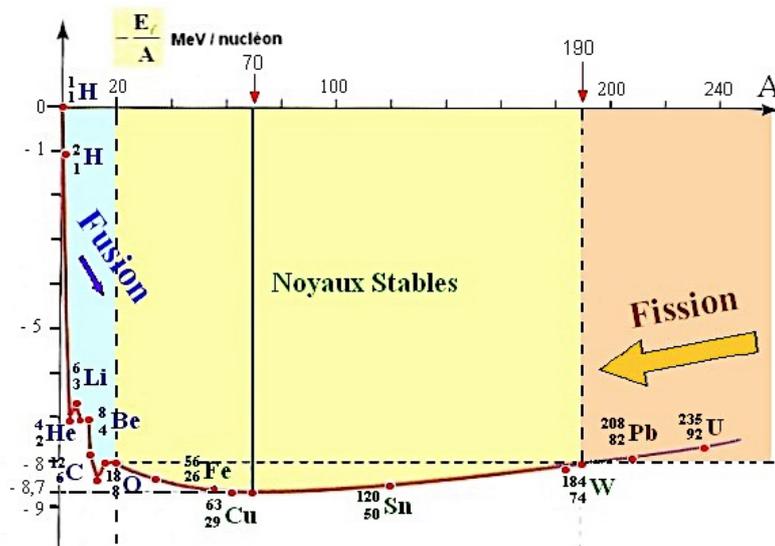


Figure 4. Evolution de l'énergie de liaison d'un isotope (normalisé au nombre de masse  $A$ ) en fonction de son nombre de masse. Jusqu'à  $A=70$ , les processus de fusion libèrent de l'énergie (réaction exothermique). Au-delà, la synthèse d'éléments plus lourds devient endothermique. (Extrait de B. Marty, cours magistraux, ENSG)

Dans le cas d'étoile massive, la fin du cycle de fusion de Si en Fe marque la fin des réactions exothermiques et l'étoile perd alors de l'énergie (Figure 4). Cette dernière va rapidement s'effondrer jusqu'à atteindre une densité critique en son cœur qui va engendrer une libération d'énergie brutale sous forme d'une explosion. Cette dernière va permettre la synthèse des éléments plus lourds que Fe selon deux **processus nucléosynthétiques dits explosifs** les processus "p" et "r".

Le processus "r" est un mécanisme de capture *rapide* de neutrons par les noyaux atomiques qui permet la production d'isotopes lourds jusqu'à la masse de  $^{238}\text{U}$ .

Le processus "p" est un mécanisme de capture de protons par les noyaux atomiques. Il affecte des noyaux préexistants résultats de processus "r" et "s", et nécessite de hautes températures dans des environnements riches en protons (enveloppe d'étoiles massives riches en H).

Les trois processus de formation des noyaux lourds (s, r et p) sont responsables de la diversité isotopique observée dans les galaxies. Chaque isotope peut être formé par un ou plusieurs mécanismes spécifiques et c'est donc la concentration relative de ces processus dans une région donnée qui va déterminer l'abondance "primaire" de ces isotopes dans un réservoir donné (il faut également rajouter l'importance des chaînes de décroissance radioactive qui

vont engendrer la formation d'isotopes radiogéniques). Cette hétérogénéité peut également se retrouver au sein même du Système Solaire, entre les objets formés dans le Système Solaire interne et le Système Solaire externe (développé dans le paragraphe 2.3 de ce chapitre). Les noyaux lourds stables contenus dans le Système Solaire étaient déjà présents dans le nuage moléculaire originel.

## **2 Les météorites : témoins des hétérogénéités précoces du Système Solaire**

On appelle météorites des roches extraterrestres, attirées par la gravitation terrestre pour terminer leurs courses en impactant la surface de notre planète ou bien en se désagrégeant dans son atmosphère. Ces objets sont des débris résultant de l'impact de divers objets de notre Système Solaire (astéroïdes, satellites naturels, planètes, comètes). Il est possible dans un premier temps de diviser ces objets entre deux catégories en fonction de leurs caractéristiques chimiques et pétrographiques, les météorites différenciées et les météorites non-différenciées.

### **2.1 Les météorites différenciées**

Le terme de météorites différenciées englobe l'ensemble des météorites (météorites de fer et achondrites incluses) dont la composition chimique et pétrographique indique qu'elles sont le résultat d'une différenciation à l'état liquide d'un corps de taille protoplanétaire à planétaire (de quelques kilomètres à plusieurs milliers de kilomètres).

#### **2.1.1 Les achondrites**

Il s'agit des météorites provenant du réservoir silicaté des planétésimaux différenciés. On y trouve une grande diversité de compositions chimiques, bien qu'elles soient toutes appauvries en éléments volatils et sidérophiles par rapport aux chondrites. Leur classification repose sur ces variations chimiques et la phase minéralogique majoritaire qui en résulte. On peut par exemple y trouver le groupe des HED, qui a échantillonné différents réservoirs silicatés (manteau, croûte...) d'un même astéroïde (possiblement Vesta), ou encore le groupe des SNC (Shergottites, Nakhrites et Chassigny) provenant de la planète Mars.

### 2.1.2 Les météorites de fer

Ces météorites sont des fragments de noyaux métalliques de planétésimaux. Leur classification comporte 12 groupes de météorites ferreuses, classées en fonction de leurs concentrations en nickel et sur l'abondance d'éléments traces tels que le gallium (Ga), le germanium (Ge) ou l'iridium (Ir). Il existe une fraction des météorites de fer, appelée non magmatique, probablement formée lors de phénomènes d'impacts ayant entraîné la fusion (plus ou moins partielle) et la différenciation du milieu sur une échelle plus restreinte.

### 2.1.3 Les météorites mixtes

Ces météorites présentent une phase silicatée et une phase métallique, en proportions variables. On y différencie les mésosidérites des pallasites. Ces roches sont généralement considérées comme des échantillons de la zone de transition entre le noyau et le manteau des planétésimaux.

## 2.2 Les chondrites

Les météorites non différenciées, aussi appelées chondrites, ont une structure caractéristique des roches sédimentaires, avec des composants d'origines très variées (des phases réfractaires formées à hautes températures aux minéraux enrichis en éléments volatils). Les chondrites sont considérées comme un agglomérat de matériels de la nébuleuse formé très tôt dans l'histoire du Système Solaire, et dont la composition globale (à l'exception des éléments les plus volatils) est proche voir identique à celle de la photosphère Solaire (Lodders, 2003), et par extrapolation à celle de la nébuleuse Solaire. La composition chimique des chondrites est alors considérée comme primitive, puisque ces objets n'ont pas subi d'évènements de différenciation depuis leur formation.

La classification des chondrites repose sur un nombre toujours croissant d'échantillons et sur des critères pétrographiques, isotopiques et chimiques de plus en plus élaborés. La première classification (Van Schmus and Wood, 1967) contenait trois catégories de compositions chimiques différentes : les chondrites ordinaires (OC), les chondrites carbonées (CC) et les chondrites à enstatite (EC). Ces catégories sont elles-mêmes divisées en six groupes pétrographiques correspondant à leur état d'oxydation ou d'altération. En fonction de leurs concentrations en fer, les chondrites à enstatite furent réparties entre les EH (riches en fer) et

les EL (pauvres en fer) et les chondrites ordinaires entres H, L et LL, des plus riches au plus appauvries en fer.

Les six groupes pétrographiques sont maintenant considérés comme révélateurs de deux mécanismes bien différents (McSween and Huss, 2010). Les types 3 à 6 indiquent un métamorphisme de haute température croissant (entre ~500 et 900°C) pouvant prendre place dans les profondeurs d'un corps parent. Alors que les types 1 et 2 résultent d'une altération en présence de fluide à basse température (< ~150°C).

D'autres critères peuvent également être utilisés, à l'instar de la conservation de grains préSolaires (Huss and Lewis, 1995). De même, une classification plus fine du degré de métamorphisme (de 0 à 9) a été mise au point pour les chondrites de types 3, 3.0 étant le degré de métamorphisme le plus faible (Brearley and Jones, 1998).

Une importante découverte concernant la classification des chondrites fut la mise en évidence de variation des compositions en isotopes de l'oxygène pouvant atteindre plusieurs pourmilles. L'oxygène possède trois isotopes stables  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  qui représentent sur Terre respectivement 99.76 %, 0.039 % et 0.202 % de l'oxygène total. Par convention, on exprime les variations d'abondances en isotopes sous forme de rapports eux-mêmes comparés à un standard le "SMOW" (Standard Mean Ocean Water) :

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{SMOW}}} - 1 \right] \times 1000$$

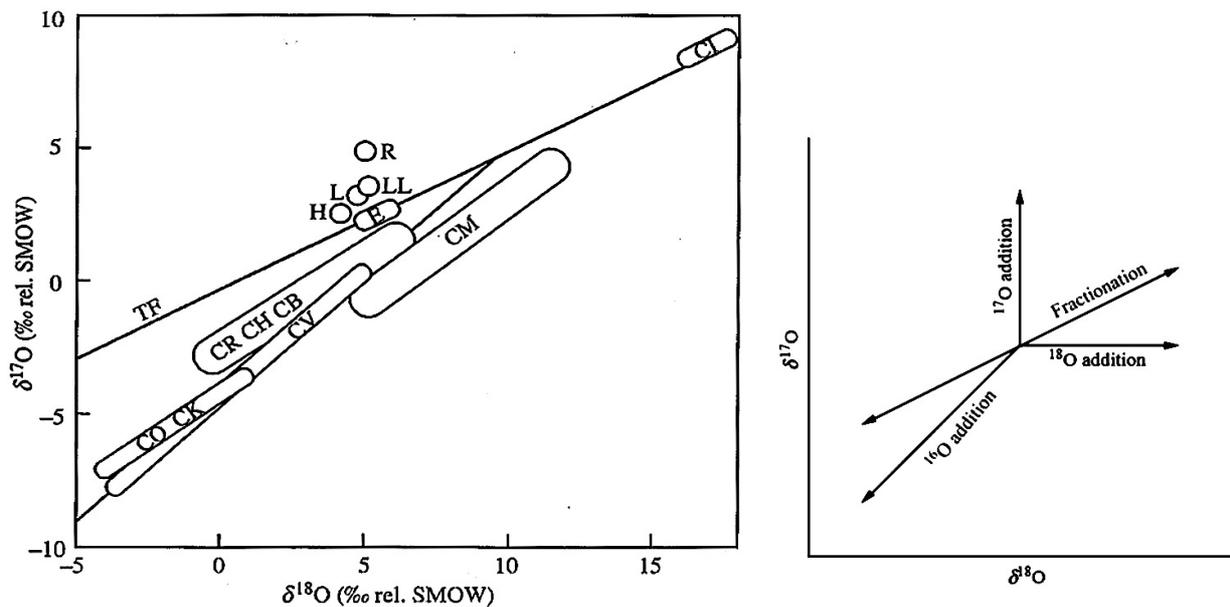


Figure 5. Composition isotopique en oxygène des différents groups de chondrites (Clayton and Mayeda, 1999).

Lors d'un fractionnement induit par un processus physico-chimique cinétique ou à l'équilibre (évaporation, fusion, cristallisation, diffusion...), les variations relatives des rapports  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  sont proportionnelles à l'écart de masse entre les différents isotopes. Il s'agit d'un fractionnement dépendant de la masse, qui s'aligne sur une droite de pente 0.52 sur un diagramme des trois isotopes (Figure 5). Cependant, les chondrites se répartissent sur d'autres droites, indiquant des fractionnements indépendants de la masse (exprimés par le  $\Delta^{17}\text{O} = \delta^{17}\text{O} - 0.52 \times \delta^{18}\text{O}$ ) (Clayton et al., 1973). Ces variations sont caractéristiques des différents groupes de chondrites (Clayton and Mayeda, 1999; Krot et al., 2014) et constituent un critère efficace pour affiner la classification (Figure 5). Dans un diagramme montrant les variations de  $\delta^{17}\text{O}$  en fonction de  $\delta^{18}\text{O}$ , les chondrites carbonées (à l'exception des CI) ont une composition s'alignant sur une droite de pente 1 (appelée la Carbonaceous Chondrite Anhydrous Minerals line ou CCAM) résultat d'un fractionnement indépendant de la masse, qui ne peut être expliqué par des processus physico-chimiques classiques tels que l'évaporation ou la condensation. Les chondrites à enstatite, quant à elles, se situent sur la droite de fractionnement dépendant de la masse, de pente 0.52 (appelée droite de fractionnement terrestre ou TF).

Des variations dans la composition isotopique d'autres éléments ont depuis été mises en évidence entre les différents groupes de chondrites (e.g., Ti, Ca, Cr, Ni, Sr, Zr, ...) et

## CHAPITRE 1. ORIGINES, DIVERSITE DES OBJETS DU SYSTEME SOLAIRE ET CARACTERISATION DES RESERVOIRS TERRESTRES

constituent de puissants traceurs pour remonter la généalogie des différents objets du Système Solaire (voir paragraphe 3 de ce chapitre).

A ce jour, une quinzaine de groupes de chondrites ont été définis à partir de ces différents critères (Figure 6) (Krot et al., 2014; McSween and Huss, 2010 pour la classification la plus récente):

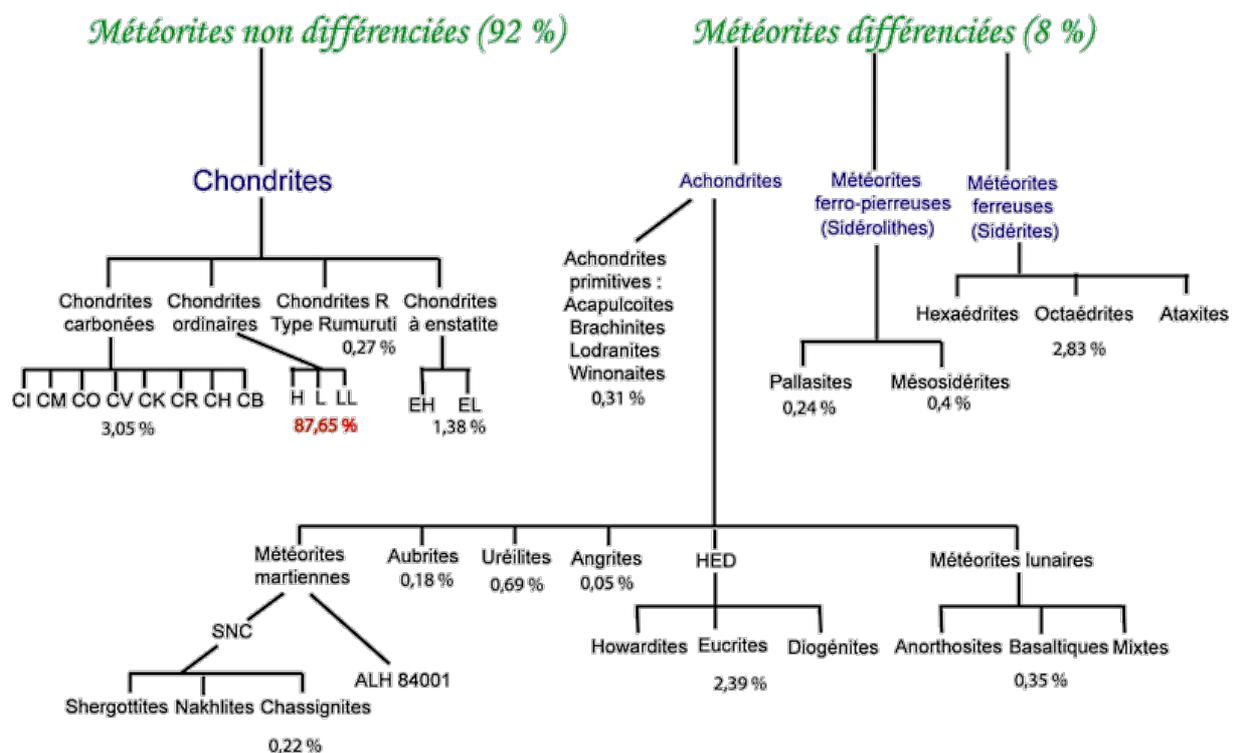


Figure 6. Classification des météorites. Les proportions de chaque catégorie ont été calculées d'après les données de Krot et al. (2003).

Parmi tous ces groupes, la composition des chondrites CI est identique à celle de la photosphère Solaire, à l'exception des éléments les plus volatils (Lodders, 2003). Des différences systématiques par rapport aux CI ont été mises en évidence (Wasson and Kallemeyn, 1988) :

- Les chondrites carbonées présentent un enrichissement en éléments lithophiles réfractaires allant de 10 à 40 % une fois normalisé à Si.
- Les chondrites ordinaires et à enstatite présentent un appauvrissement en éléments lithophiles réfractaires de 10 à 20 % et de 30 à 50% respectivement.

L'ensemble des chondrites montre un appauvrissement en éléments modérément volatils (Cr, Mn, K, Na, ...) augmentant avec leur caractère volatil (Figure 7).

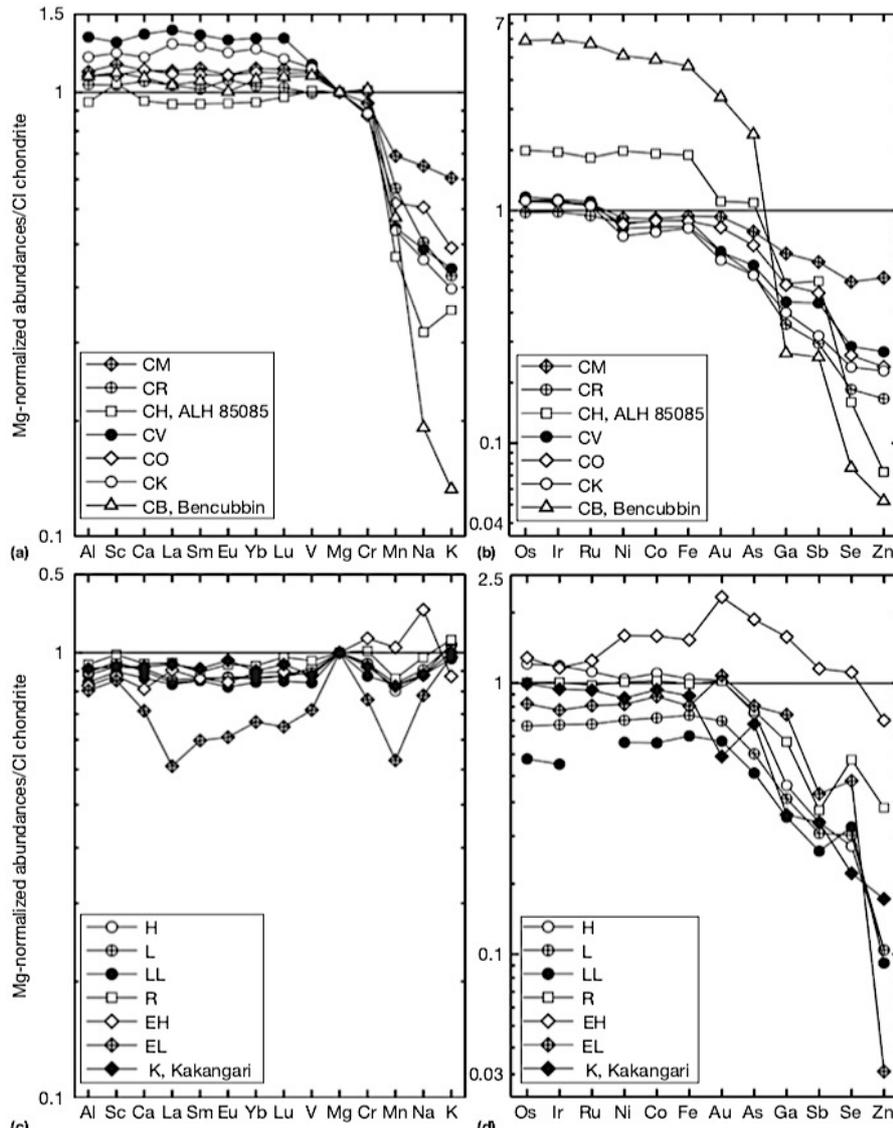


Figure 7. Abondance des éléments lithophiles (a,c) et sidérophiles (b,d), normalisé au CI et Mg, pour les chondrites carbonées (a,b) et non-carbonées (c,d). (Extrait de Krot et al., 2014).

### 2.2.1 Etat d'oxydation des chondrites

Un autre critère permettant de différencier les différents types de chondrites est leurs états d'oxydation, caractérisés par la distribution du fer entre ses différents degrés d'oxydations : 0, +2 et +3. L'état d'oxydation de chaque groupe de chondrites est représenté dans un diagramme de Urey-Craig (Urey and Craig, 1953), qui compare les concentrations du fer sous forme réduite (Fe métal et associé au soufre) et sous forme oxydée (Figure 8). On observe que les chondrites à enstatite forment le groupe le plus réduit au sein des chondrites, puisque le fer

est toujours sous forme métallique ou associé au soufre, alors que les chondrites CI et CM sont parmi les plus oxydées.

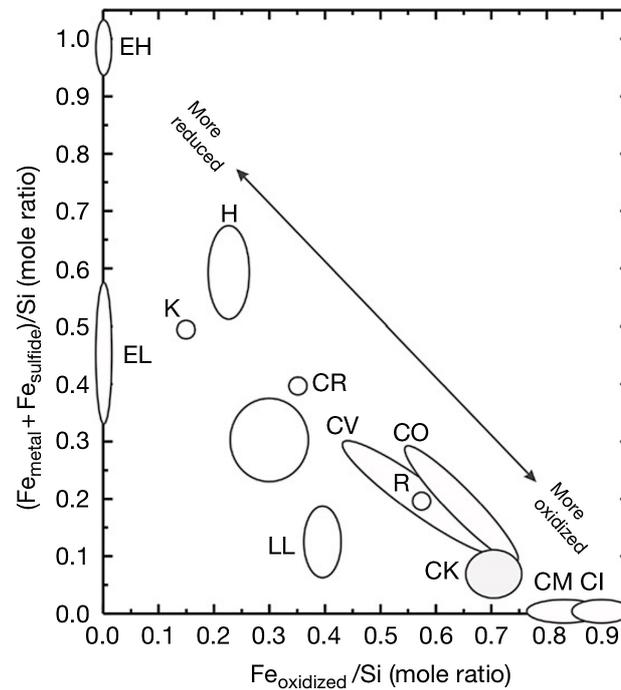


Figure 8. Diagramme de Urey-Craig montrant la distribution du fer entre les phases silicatées et les phases métalliques et sulfures au sein des différents groupes de météorites. Extrait de Krot et al. (2014) et reproduit d'après Brealey and Jones (1998).

Les différences pétrologiques entre les différents groupes de chondrites sont également le reflet des différences d'état d'oxydation :

- Les chondrites carbonées contiennent peu de sulfures, et ceux-ci sont essentiellement des sulfures de fer : troïlite ( $\text{FeS}$ ), pyrrhotite ( $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ ), Cubanite ( $\text{CuFe}_2\text{S}_3$ ). Majoritairement, le soufre s'y trouve oxydé sous la forme de sulfates et le carbone est essentiellement complexé en carbonate.
- Les chondrites ordinaires contiennent davantage de sulfures (de nature similaire à ceux des chondrites CM). Les chondrites ordinaires et carbonées nécessitent des conditions plus oxydantes que la nébuleuse Solaire pour condenser leurs différents composants.
- Les chondrites à enstatite contiennent une quantité non négligeable de sulfure (7 à 15 wt% de troïlite). Ces derniers présentent des concentrations de Ti, Cr et Mn impliquant une réduction de ces éléments en espèce trivalente pour Ti et divalente pour les deux autres, afin d'assurer leurs stabilités dans les sulfures. Bien que d'autres

paramètres entrent en jeu dans la spéciation de ces éléments, leurs concentrations dans les sulfures restent un indicateur du caractère réducteur du milieu (Figure 9). De plus, les EC contiennent des sulfures accessoires (oldhamite (CaS), ninigerite (MgS), alabandite (MnS), keilite ((Fe,Mg)S), daubreelite (FeCr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>), dont la condensation implique un gaz ayant un rapport C/O < 0.9 (Grossman et al., 2008). Or, la composition du gaz Solaire possède un rapport C/O de 0.5, correspondant à une fugacité d'oxygène d'environ IW-7. De plus, du silicium métallique a été mesuré à hauteur de 1 wt% dans les EL et 3.6 wt% dans les EH3 (Grossman et al., 2008), ce qui constitue un autre indicateur du caractère réduit de ces objets. Les chondrites à enstatite se sont donc formées dans un gaz proche de la composition Solaire, enrichi en C, à des conditions encore plus réductrices, inférieures à IW-9 (Grossman et al., 2008).

Il est important de noter que les chondrites étant des roches détritiques (i.e. en déséquilibre thermodynamique), la notion d'état d'oxydation reflète davantage un mélange d'enrichissement/appauvrissement en métal et de réactions entre différents composés, qu'un simple équilibre avec un gaz ayant une certaine fugacité d'oxygène. Il ne faut donc pas interpréter l'état redox comme le reflet des conditions de la nébuleuse Solaire. En revanche, ce critère se révèle pertinent lorsque l'on considère les chondrites comme matériel constructeur des objets de plus grande taille (voir chapitre suivant).

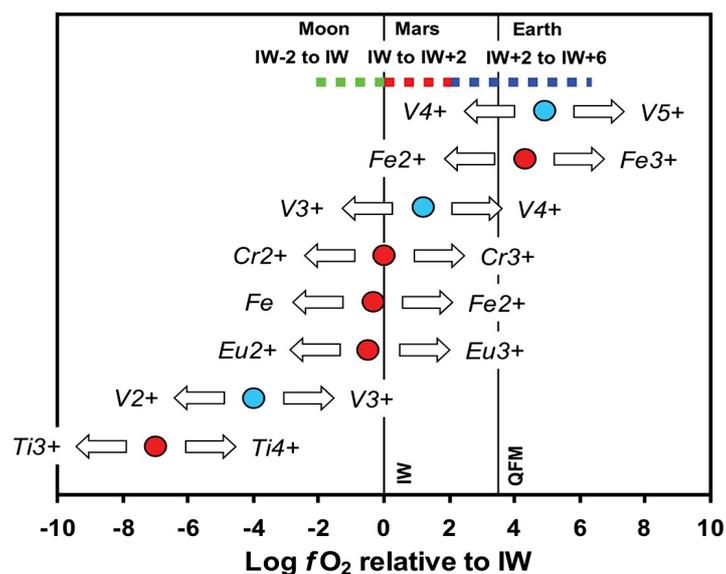


Figure 9. Diagramme montrant la relation  $f_{O_2}$  -valence pour certains éléments remarquables, dans un liquide de composition basaltique. Les points correspondent à la valeur à laquelle les espèces réduites et oxydées coexistent en proportions égales. Les conditions redox existantes sur plusieurs objets du système Solaire sont indiquées pour comparaison. Figure extraite de Papike (2005).

## 2.2.2 Constituants des chondrites

La plupart des chondrites sont caractérisées par la présence de trois constituants : les inclusions réfractaires (essentiellement les inclusions riches en Ca-Al [CAI]), les chondres, constituants majoritaires des chondrites (jusqu'à 80%, d'où leur nom) et une matrice microcristalline (Figure 10). Certaines chondrites montrent des signes d'équilibre chimique entre ces différents constituants, prouvant que leur corps parent a été chauffé ( $\approx 10^2$  K). Au contraire, d'autres montrent des signes d'altération aqueuse en conditions froides. Ces indices renforcent l'idée de classes de météorites co-génétiques. De plus, des différences chimiques et isotopiques existent entre chondres et matrices (ces deux structures possédant des chimies différentes) nécessitant des mélanges spécifiques pour reproduire les compositions de la photosphère Solaire. On parle de complémentarité matrice-chondre.

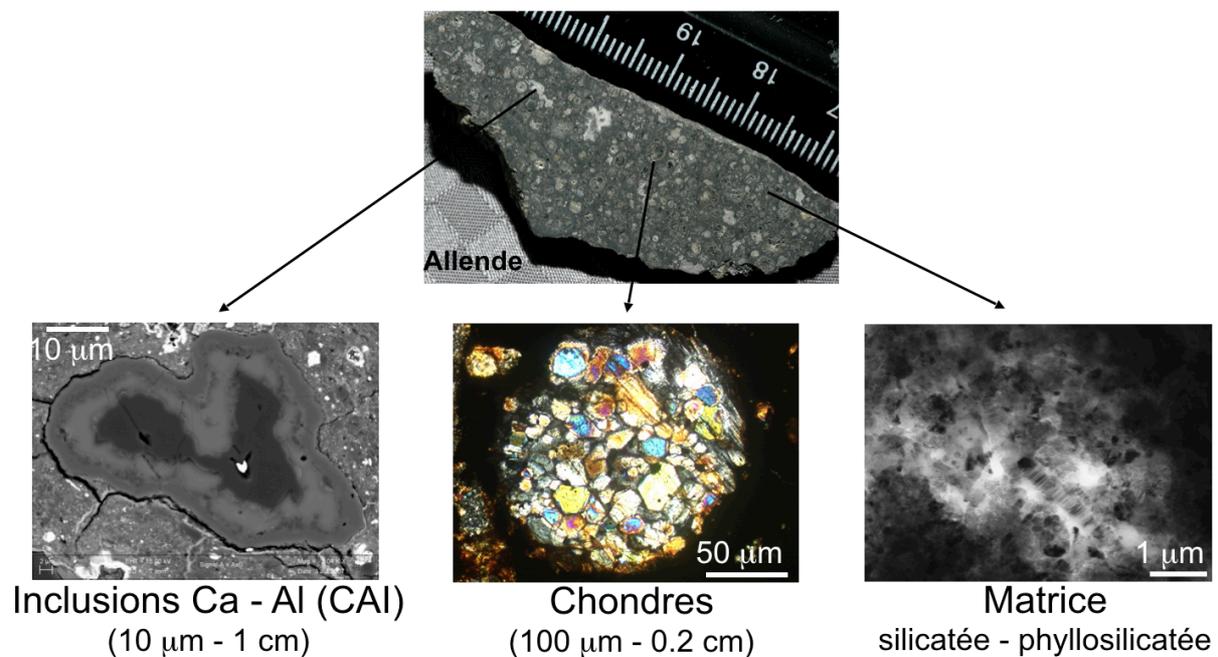


Figure 10. Principaux constituants des chondrites, exemple pris de la chondrite CV Allende (Extrait de Y.Marrocchi, cours magistraux, ENSG).

### 2.2.2.1 Les inclusions réfractaires

Les CAI sont les plus vieux objets du Système Solaire, avec des âges Pb-Pb entre 4567 et 4568 Myr (Bouvier and Wadhwa, 2010; Connelly et al., 2012). Les calculs thermodynamiques simulant le refroidissement d'un gaz de composition Solaire chauffé à 2000 K (Figure 11) montrent dans un premier temps la condensation de solides présentant une composition réfractaire (*i.e.* enrichie en Al et Ca), suivie par la formation de solides de moins

en moins réfractaires, réagissant avec le gaz lors du refroidissement (Grossman, 1972; Grossman et al., 2000).

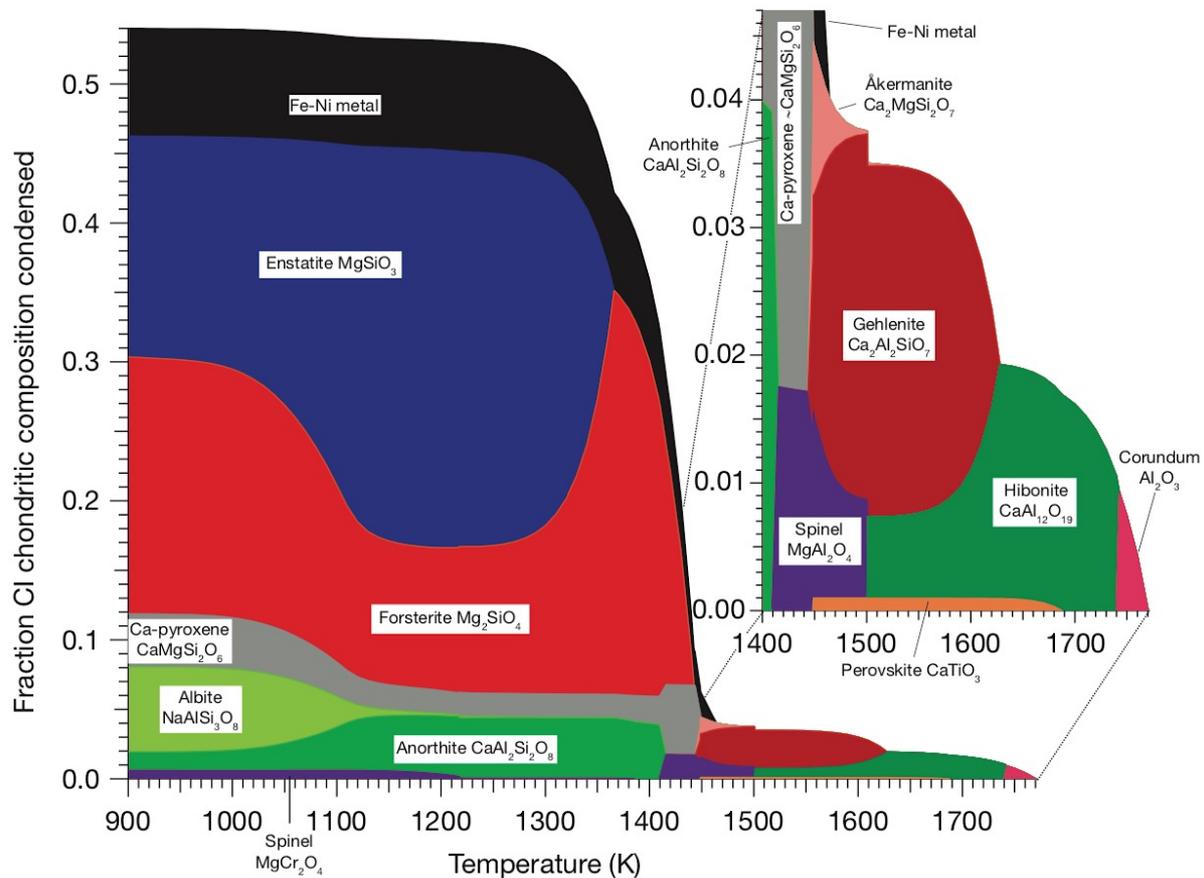


Figure 11. Séquence de condensation des phases majeures issues d'un gaz de composition Solaire à une pression de  $10^{-3}$  bars (Extrait de Davis and Richter, (2014) d'après les données de Yoneda and Grossman, (1995))

Toutefois, la plupart des inclusions réfractaires ont connu une histoire complexe incluant notamment de multiples épisodes de fusion partielle qui ont effacé les témoignages morphologiques et texturaux de la condensation (Davis and Richter, 2014). Il est proposé que les compositions chimiques et isotopiques des CAI soient le résultat de processus de condensation associés à des processus d'évaporation lors de la fusion partielle des précurseurs condensés. Toutefois, l'importance relative des processus de condensation par rapport aux processus de fusion/cristallisation et d'évaporation dans le contrôle de la composition chimique et isotopique des inclusions réfractaires reste encore à établir (Grossman et al., 2000, 2002). La coagulation de ces grains a dû s'effectuer dans les premiers  $10^3$ – $10^5$  années suivant le refroidissement (Dullemond and Monnier, 2010). Cette échelle de temps est cohérente avec les contraintes apportées par les systématiques  $^{26}\text{Al}$  réalisées sur les inclusions

réfractaires des chondrites CV (Pignatale et al., 2018). La composition globale des CAI correspond aux premiers 5% de la séquence de condensation d'un gaz de composition Solaire (Davis and Richter, 2014 ; Figure 11). Il s'agit essentiellement de silicate et d'oxydes d'éléments réfractaires : Al-spinelle ( $MgAl_2O_4$ ), ménilite [ $Ca(Al,Mg)(Si,Al)_2O_7$ ], Ti-riche pyroxène (une solution solide à 4 pôles :  $CaMgSi_2O_6 - CaAl_2SiO_6 - CaTi_3+AlSiO_6 - CaTi_4+Al_2O_6$ ) hibonite  $(Ca, Ce)(Al,Ti,Mg)_{12}O_{19}$ , corindon ( $Al_2O_3$ ) et anorthite ( $CaAl_2Si_2O_8$ ) (Figure 12).

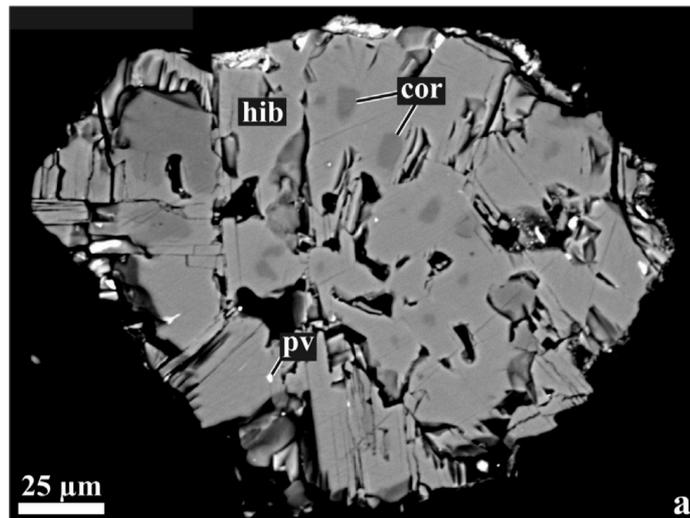


Figure 12. Image en électrons rétrodiffusés d'une inclusion réfractaire (CAI) constitué de corindon (cor), hibonite (hib) et de pérovskite (pv). (Extrait de Scott and Krot, 2005)

Les CAI présentent une grande diversité de signatures isotopiques en oxygène, enrichies exclusivement en  $^{16}O$  comparativement aux autres objets du Système Solaire mesurés jusqu'alors. Ces enrichissements indépendants de la masse amènent l'ensemble des CAI à s'aligner sur la CCAM, en dessous de la TF (Figure 13).

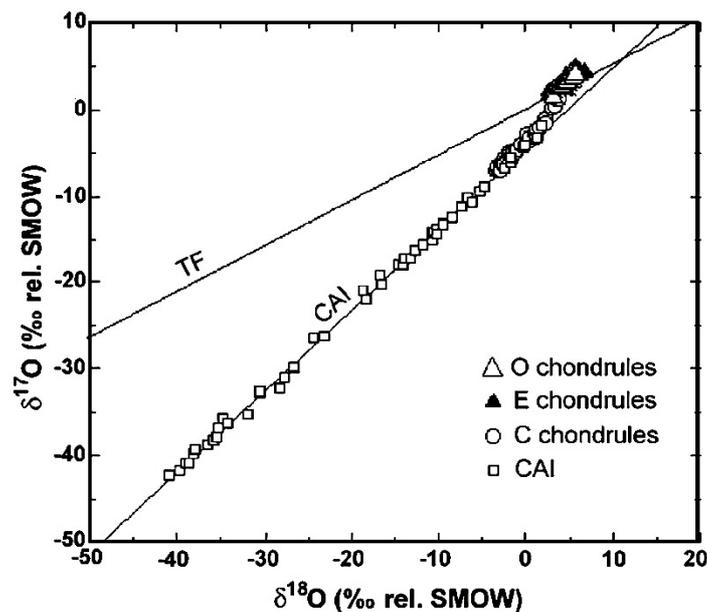


Figure 13. Composition isotopique en oxygène des CAIs comparée à celle des chondres des chondrites carbonées, ordinaires et à enstatite. (extrait de Clayton, 2003).

### 2.2.2.2 Les chondres

Les chondres sont des structures silicatées infra-millimétriques à centimétrique, résultats de processus de fusion et cristallisation partielle, ainsi que de trempe en milieu gazeux, expliquant leurs formes sphériques et la présence de phases vitreuses. Ils possèdent dans l'ensemble des compositions silicatées riches en fer et en magnésium et présentent une minéralogie très simple, composés majoritairement et dans des proportions relatives variables d'olivine, d'orthopyroxène et de clinopyroxène. Ces minéraux majeurs sont souvent accompagnés de plusieurs minéraux accessoires tels que le plagioclase, le spinelle, la chromite, la troïlite et la kamacite. Entre ces minéraux, on trouve une phase vitreuse ou microcristallisée, la mésostase, également présente dans des proportions variables (Figure 14).

Les chondres peuvent être classés selon plusieurs critères :

- Une première classification, fondée sur leur texture, différencie les chondres porphyriques, constitués de cristaux automorphes ou sub-automorphes d'olivine et d'orthopyroxène entourés d'une mésostase vitreuse ou microcristallisée, des chondres non-porphyriques. Les premiers représentent environ 80% de la population de chondres au sein d'une chondrite. Ces différences de textures entre les chondres sont attribuées à des différences de compositions chimiques et donc de températures de

liquidus mais également à des régimes thermiques différents lors des épisodes de fusion.

- Une seconde classification, fondée sur les caractéristiques chimiques, définit deux catégories en fonction de leur teneur en FeO. Un chondre est dit de type I (réduit) s'il présente des olivines et/ou des orthopyroxènes pauvres en FeO. Cette limite est placée arbitrairement à forstérite (Fo) et enstatite (En) supérieurs à 90 [Fo, En = Mg/ (Mg+Fe), en pourcentages atomiques]. A l'inverse, un Fo ou En inférieur à 90 caractérise un chondre de type II (oxydé). Ces deux classifications sont complémentaires.

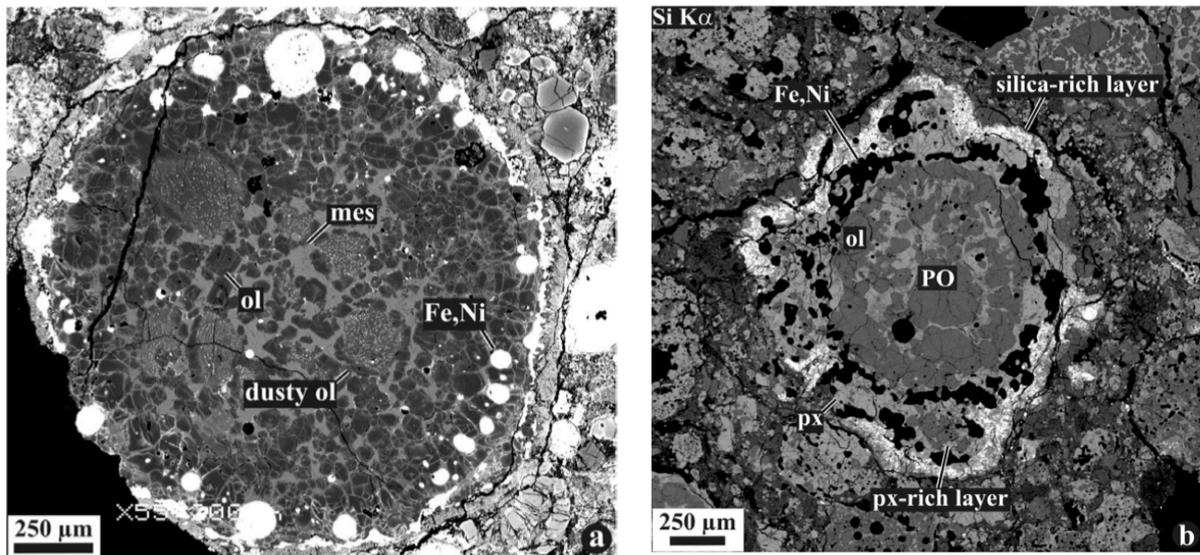


Figure 14. a) Image en électrons rétrodiffusés de chondres porphyriques de type I de la chondrite Tieschitz. Ces chondres contiennent de nombreuses olivines magnésiennes (ol) entourées de mésostase (mes). Les billes d'alliage métallique (Fe, Ni) sont concentrées sur la périphérie du chondre. b) cartographie chimique du silicium d'un chondre porphyrique de type I de la chondrite CR El Djouf 001. On peut y observer de l'olivine porphyrique (PO), entourée d'une couronne interne de pyroxènes (px), elle-même entourée d'une couronne de mésostase microcristalline avec des billes d'alliage métallique (Fe, Ni) (Extrait de Scott and Krot, 2005).

Il est à noter que les chondres pris indépendamment présentent les mêmes variations et diversités en oxygène isotopique que les chondrites correspondantes. Plusieurs modèles ont été développés afin de comprendre les origines de cette diversité (voir ci-dessous).

### 2.2.2.3 Origines des chondres

Les processus à l'origine de la formation des chondres sont encore sujets à débat. Encore récemment, les chondres étaient considérés comme le résultat de la chauffe à haute température de "dustball" accrétées à partir de poussières (cristaux et silicates amorphes) elles-mêmes condensées lors du refroidissement du gaz de la nébuleuse (conformément à la

séquence de condensation à l'équilibre, voir Figure 11). De plus, il était considéré que ce processus se déroulait en système fermé, ce qui impliquait des mécanismes de chauffe extrêmement brefs («flash heating») dans le but de limiter les interactions entre les chondres et le gaz de la nébuleuse (Grossman and Wasson, 1983; Jones et al., 2005). Selon ce modèle, la diversité chimique et isotopique entre les chondres trouverait son origine dans la diversité des précurseurs (Figure 15).

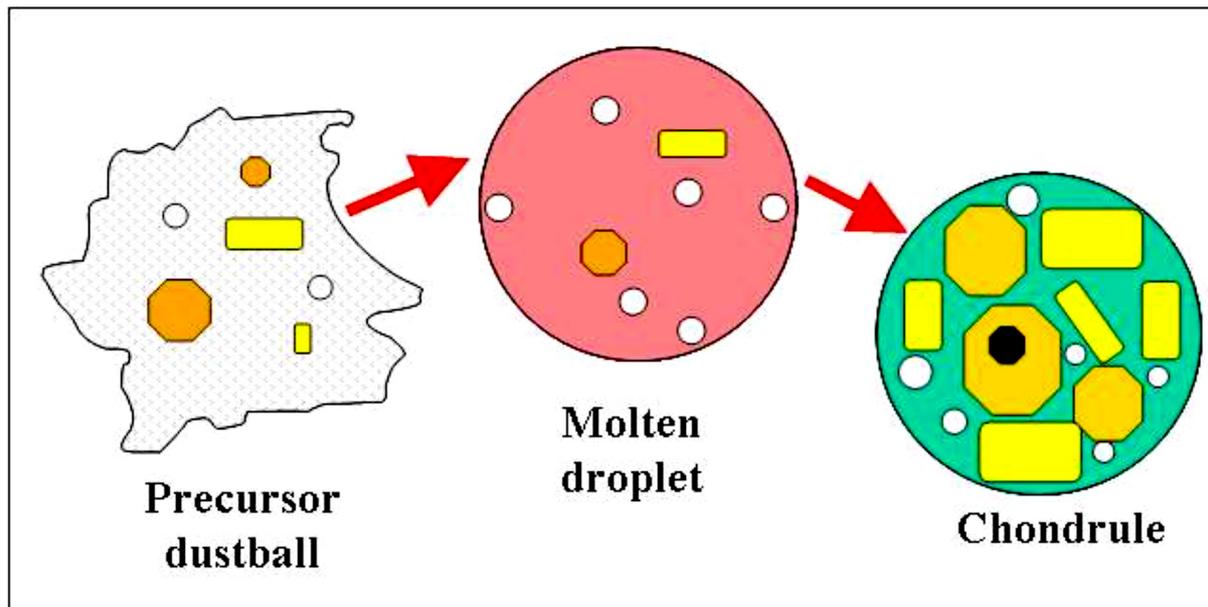


Figure 15. Modèle "classique" de formation des chondres (extrait de Jones et al., 2005).

Toutefois, ce modèle de formation des chondres a été remis en question par la mise en évidence de minéraux reliques, en déséquilibre chimique et isotopique avec la mésostase qui les entoure, impliquant une formation des chondres en système ouvert (Chaussidon et al., 2008; Libourel et al., 2006). Libourel and Krot (2007), en se basant sur l'observation d'olivines forstéritiques à joint triple au cœur des chondres, suggérèrent que ces olivines reliques soient issues de la partie mantellique de planétésimaux différenciés, fragmentées lors d'impacts. Ainsi, les auteurs proposent un modèle de formation des chondres de type I par l'interaction de précurseurs provenant de planétésimaux avec le gaz de la nébuleuse, riche en SiO (Figure 16).

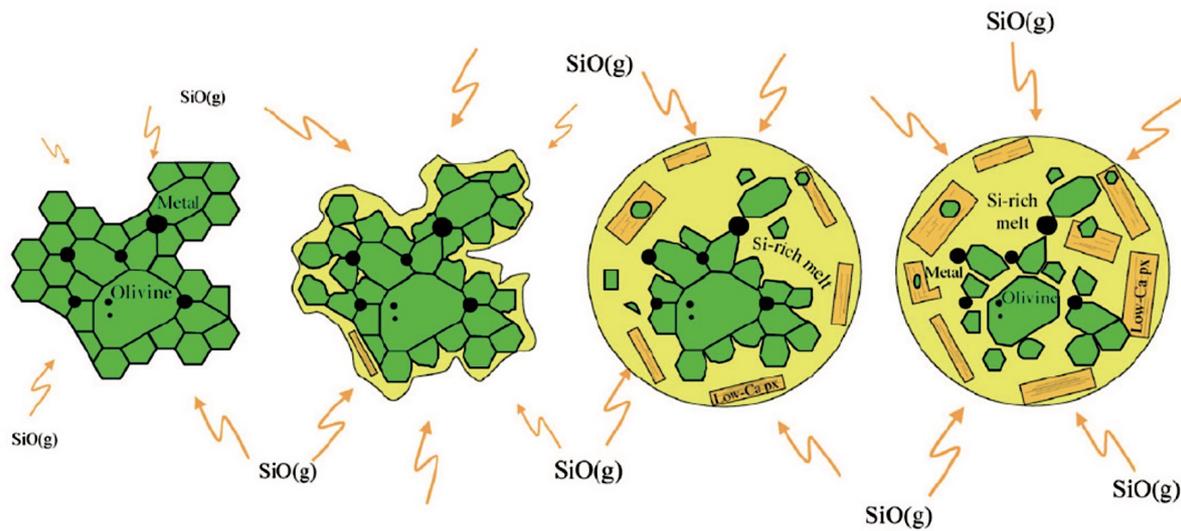


Figure 16. Modèle de formation des chondres des type I (réduit). Lors d'un épisode de chauffe, les fragmenst issus d'un planétésimal en formation interagissent avec le gaz de la nébuleuse pour s'enrichir en élément volatils et Si, permettant la dissolution de l'olivine et la formation de pyroxène en périphérie (Extrait de Libourel and Krot, 2007).

Ce modèle implique donc la formation des chondres dans un système ouvert, par réaction avec le gaz de la nébuleuse. De nombreux arguments pétrographiques, chimiques, isotopiques et expérimentaux vont dans ce sens. En plus de s'accommoder parfaitement de l'existence de minéraux reliques en déséquilibre avec le reste du chondre, ce modèle permet d'expliquer les hétérogénéités de compositions isotopiques en oxygène dans les chondres par l'interaction avec le gaz de la nébuleuse (Chaussidon et al., 2008). Ce modèle explique également les compositions chimiques globales observées dans les chondres sans nécessiter que les précurseurs soient fractionnés. Ainsi, suivant les conditions lors de la chauffe (durée, température, pression partielle et totale du gaz), la diversité des compositions des chondres peut s'expliquer par une perte plus ou moins importante des éléments les plus volatils suivi par la recondensation de ces mêmes éléments volatils lors du refroidissement des chondres. Ce processus expliquerait la corrélation qui existe entre la taille des chondres et leur teneur en éléments réfractaires, mais également la présence de gradients chimiques dans la mésostase des chondres avec des enrichissements en volatils en bordure (Krot et al., 2004), ainsi que la présence d'enstatite en bordure de nombreux chondres de type I, résultant de la réaction d'olivines avec du  $\text{SiO}_{\text{gaz}}$ . La cristallisation d'olivines, résultant de l'équilibre plus ou moins partielle entre un liquide et le gaz environnant permet d'expliquer l'absence de fractionnement isotopique au sein des chondres (Libourel and Portail, 2018). De plus, certains

chondres possèdent de nombreux grains de métal et des sulfures, principalement FeS, localisés à leur bordure, qui serait le résultat d'exolution du silicate fondu, saturé en soufre à cause de son équilibre avec le gaz environnant (Marrocchi and Libourel, 2013). Toutefois, le débat concernant les mécanismes de formation des chondres reste ouvert puisque de récentes mesures d'isotopie de l'oxygène au sein des chondres ont mis en évidence des fractionnements indépendants de la masse ( $\Delta^{17}\text{O}$ ) entre les olivines reliques de chaque chondre, ce qui suggère que ces précurseurs correspondent à un condensat de la nébuleuse Solaire formé à basse pression (0,1mbar). Ceci semble contredire leurs origines planétaires (Marrocchi et al., 2018). Les différents  $\Delta^{17}\text{O}$  mesuré entre les olivines reliques de différents chondres révèlent une diversité des régions de formation des chondres dans le disque protoplanétaire (Marrocchi et al., 2018).

### 2.3 Hétérogénéité du système Solaire

Au travers des météorites, et plus particulièrement des chondrites, il est possible d'observer une grande diversité de conditions de formation, entre les différents types de météorites, et au sein même des constituants de ces dernières. Nous pouvons globalement organiser les objets primitifs en deux catégories, en fonction de leurs conditions de formation :

- Ceux qui nécessitent la présence d'un gaz proche de la composition Solaire (chondrites à enstatite, CAIs), enrichi en carbone.
- Et ceux nécessitant des conditions plus oxydantes (chondrites ordinaires, carbonées, chondres).

Les conditions de formation de la première catégorie sont explicables par l'extraction d'objets réfractaires d'un gaz de composition Solaire, avec pour conséquence l'augmentation du rapport C/O du gaz.

A l'inverse, la seconde catégorie requiert des conditions plus oxydantes impliquant des mécanismes de modification de la  $f_{\text{O}_2}$  à l'échelle régionale dans la nébuleuse. Les mécanismes à l'origine des fractionnements entre C et O sont encore débattus.

Bien que la théorie proposant qu'une nébuleuse à l'état gazeux (>1800 K) réalise un refroidissement monotone permette d'expliquer l'homogénéité isotopique du Système Solaire (Cameron, 1962), la réalité se révèle plus complexe.

Lors de la phase T-tauri, le disque Solaire est hétérogène, constitué de régions froides et denses, sujettes aux instabilités gravitationnelles, mais également de régions chaudes,

partiellement ionisées et sujettes aux turbulences magnétiques et électriques (Wood, 1996). Les mouvements de matière résultant des turbulences physiques et gradients thermiques vont alors déterminer l'organisation de la matière dans le futur Système Solaire. Tout au long de son existence, le disque protoplanétaire perd de la masse, la matière étant accrétée par l'étoile centrale, jusqu'à obtenir un soleil constituant près de 99.86 % de la masse du système Solaire actuel. Dans le même temps, le disque protoplanétaire augmente en diamètre afin de conserver son moment angulaire (Weidenschilling, 1977).

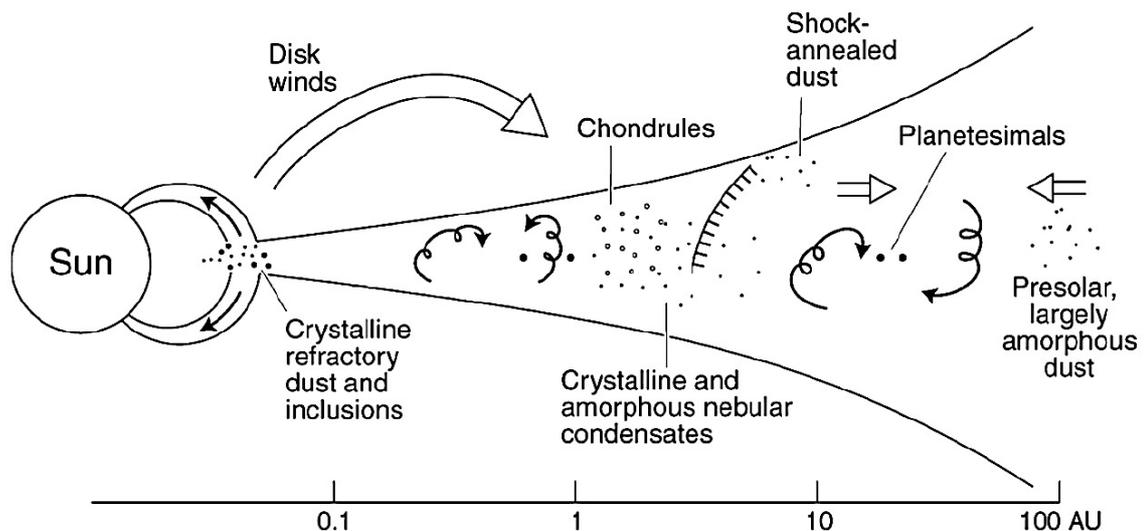


Figure 17. Schéma illustrant la redistribution des éléments à partir de leurs régions de formations par ondes de chocs avant leur accrétion en planétésimaux (Scott and Krot, 2005).

Au sein du disque, la pression de gaz va décroissant avec l'éloignement de l'étoile. Le gaz orbitant plus lentement que les solides, crée un vent s'opposant à la rotation de ces objets, les poussant à dériver vers l'étoile (Figure 17). Cet effet affecte particulièrement les objets de tailles métriques (Weidenschilling, 1977). A l'inverse, un second processus, dit de photorèse, agit sur les particules de tailles centimétriques et inférieures. Ces dernières, soumises à des gradients de température de surface, sont repoussées vers l'extérieur du disque, jusqu'à la ceinture d'astéroïdes où elles se classent en fonction de leur conductivité thermique, densité et taille pour créer les corps parents des chondrites (Figure 17). Ce phénomène permet aux CAI et chondres d'être transportés loin du soleil (Chaussidon and Liu, 2015). Associés au phénomène de photorèse, on trouve également les vents dit "x-wind", résultat de l'interaction du gaz avec le champ magnétique du disque (Shu et al., 2001). Ces courants éjectent alors des flux de matières et de chaleur le long des lignes de champ magnétique, vers des régions plus éloignées du disque (Figure 18).

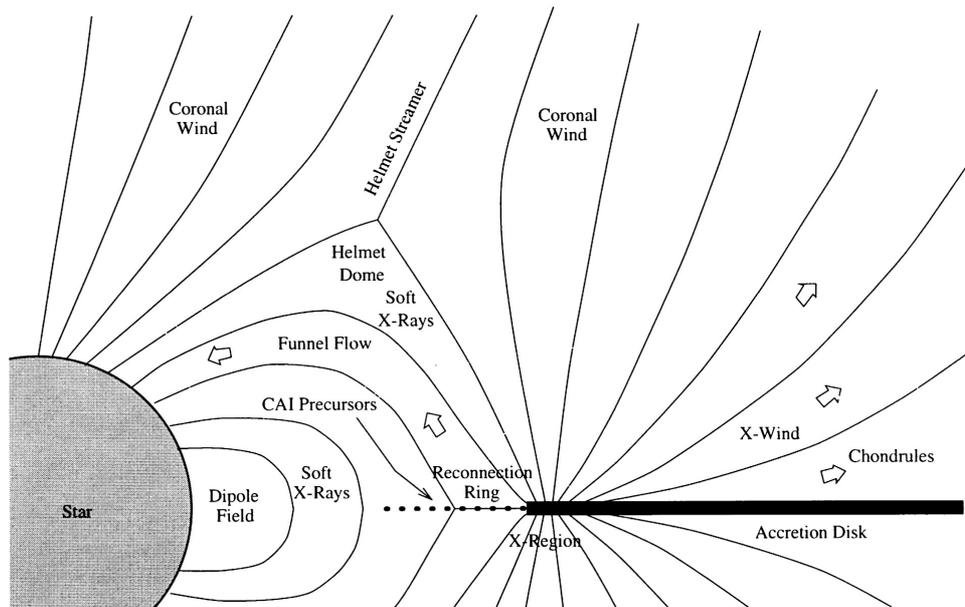


Figure 18. Représentation du modèle de vent X. Dans ce modèle, les CAI se forment dans une région pauvre en gaz, ou elles sont exposées à l'irradiation par des particules très énergétiques émises par le Soleil. Les chondres sont formés simultanément dans une zone plus riche en gaz située proche de la région X. Ces différents objets sont ensuite transportés par les vent X jusqu'au lieu d'accrétion des chondrites (Extrait de Shu et al., 2001).

Le gradient de température régnant dans le disque amène la formation d'une série de fronts de condensation des éléments volatils. Les corps migrants vers l'intérieur, constitués en grande partie de glaces, perdent de la matière chaque fois qu'ils passent un front de condensation. Les éléments volatilisés enrichissent alors le Système Solaire interne. Cuzzi and Zahnle (2004), proposèrent que l'accumulation d'eau par cet effet soit à l'origine des conditions oxydantes ayant permis la précipitation des silicates riches en FeO des chondres et des chondrites ordinaires et carbonées. Cependant, il a été déterminé qu'un tel phénomène n'oxyderait pas suffisamment la région du disque en question pour permettre la formation des dits objets (IW-4.5) (Grossman et al., 2008). Un autre moyen d'augmenter la  $f_{O_2}$  de la nébuleuse serait la sédimentation de particules excentrées et riches en volatils sur le plan du disque, associée à un phénomène d'évaporation. Mais de la même façon, ce procédé est incapable de produire les variations du rapport C/O nécessaires pour expliquer à la fois la formation des chondrites à enstatite et celle des objets plus oxydés (Grossman et al., 2008). A ce jour, la seule hypothèse viable serait l'existence d'une forte hétérogénéité spatiale dans le disque protoplanétaire, héritée du nuage de gaz primordial.

Des différences isotopiques systématiques sont observables entre météorites carbonées (CC) et non carbonées (NC). L'étude des anomalies nucléosynthétiques, qui représentent des variations isotopiques indépendantes de la masse (par exemple  $\epsilon^{54}\text{Cr}$ ,  $\epsilon^{50}\text{Ti}$ ,  $\Delta^{17}\text{O}$ ), montre

# CHAPITRE 1. ORIGINES, DIVERSITE DES OBJETS DU SYSTEME SOLAIRE ET CARACTERISATION DES RESERVOIRS TERRESTRES

une nette dichotomie spatiale entre ces différents objets (Figure 19), qui renforce l'idée selon laquelle la Terre seraient issues de l'accrétion d'un matériel à majorité non carbonée (Warren, 2011). Une dichotomie similaire a été mise en évidence concernant la composition isotopique en V de ces différents objets (Nielsen et al., 2019), mais également pour les isotopes stables de Mo, Ru, ou encore W (Birmingham et al., 2018; Worsham et al., 2019).

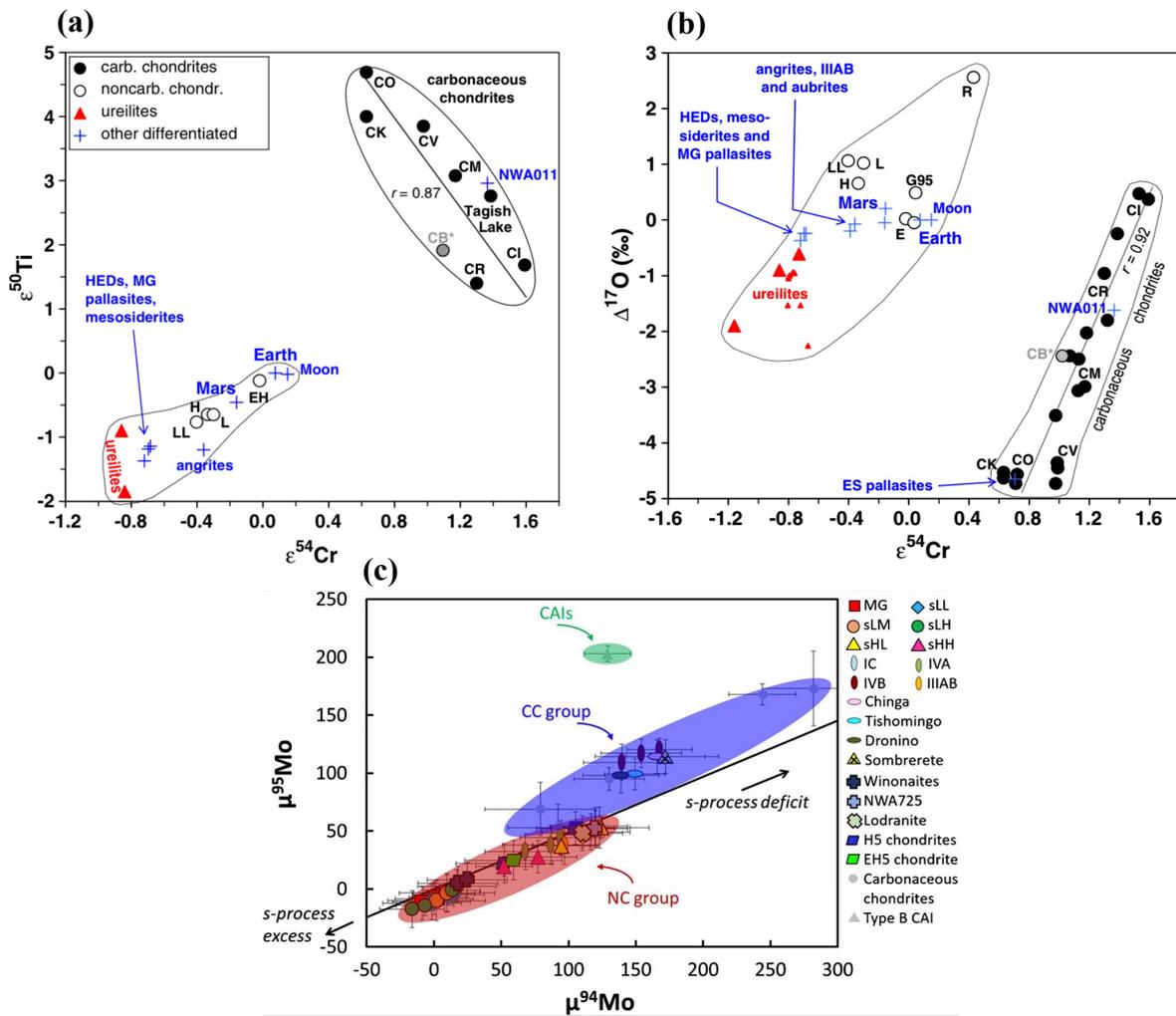


Figure 19. Mise en évidence de la dichotomie météorites carbonées – météorites non carbonées au travers de différentes corrélations d'anomalies nucléosynthétiques. (a)  $\epsilon^{54}\text{Cr}$  vs.  $\epsilon^{50}\text{Ti}$  (Warren, 2011), (b)  $\epsilon^{54}\text{Cr}$  vs  $\Delta^{17}\text{O}$  (Warren, 2011) et (c)  $\mu^{45}\text{Mo}$  vs.  $\mu^{95}\text{Mo}$  (Worsham et al., 2019). Les deux premiers diagrammes présentent également d'autres objets du Système Solaire. Cette dichotomie s'observe aussi bien pour les météorites non différenciées que différenciées.

Afin d'expliquer cette dichotomie si nette entre les groupes carbonées et non carbonées, il a été proposé l'existence de réservoirs chimiquement et isotopiquement distincts dans le Système Solaire. La formation de Jupiter serait à l'origine d'une frontière entre les zones interne et externe (Brasser et al., 2018; Kruijer et al., 2017). La formation des géantes gazeuses se ferait donc conjointement à celles des météorites (différenciées et non différenciées). Les mesures isotopiques menées sur le Mo et W des météorites de fer (qui

présentent les mêmes dichotomies que les chondrites, voir Figure 19) montrent que ces objets se sont accrétés dans deux réservoirs spatialement séparés entre 1 et 3-4 millions d’années (Kruijer et al., 2017). La formation rapide de Jupiter est le mécanisme le plus efficace pour limiter l’échange de matériel stellaire entre les deux réservoirs du disque. Ceci implique une accrétion du noyau de Jupiter jusqu’à une masse de l’ordre de 20  $M_E$  (Masse actuelle de la Terre) dans le premier million d’années de l’histoire du Système Solaire. Cette croissance se poursuivrait jusqu’à 3-4 millions d’années, jusqu’à atteindre 50  $M_E$ , permettant l’évolution indépendante des deux réservoirs. Cette isolation des deux réservoirs se termine lors de l’épisode du "Grand Tack", marquant le rapprochement des géantes gazeuses du Soleil, permettant le brassage de matériels carbonés et non carbonés et l’accrétion de matériels des deux réservoirs par les planètes en formation (Brasser et al., 2018; Kruijer et al., 2017). Jupiter serait donc la planète la plus ancienne du Système Solaire, s’étant formée avant même la dissipation du gaz de la nébuleuse Solaire (Figure 20). Cette théorie est cohérente avec les modèles dynamiques d’accrétion du Système Solaire, que nous allons développer dans le chapitre suivant.

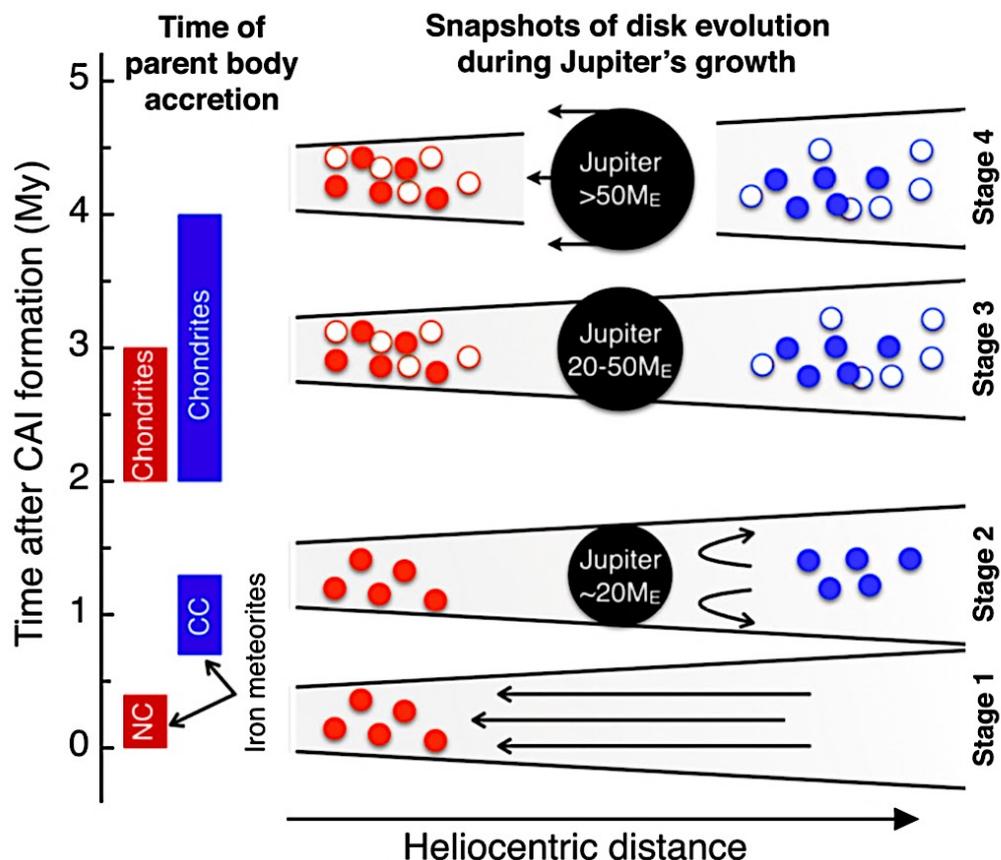


Figure 20. Synthèse de la croissance de Jupiter et de la dichotomie générée dans le Système Solaire. Les rectangles bleus et rouges indiquent la période de formation des corps parents des différentes météorites. (Extrait de Kruijer et al., 2017)

### **3 Quid des briques élémentaires : Potentielle parenté entre Terre et chondrites ?**

Face à l'ensemble des hétérogénéités observées dans le Système Solaire, déterminer la nature des matériaux précurseurs de notre planète (les briques élémentaires), est essentiel afin de construire des modèles cohérents qui reproduisent l'ensemble des particularités physico-chimiques de la Terre.

La composition globale de la Terre est, en première approximation, proche de celle des chondrites, *i.e.* les proportions relatives d'éléments majeurs trouvés sur Terre sont similaires à celles mesurées dans les chondrites (Kargel and Lewis, 1993). Les chondrites sont donc les meilleures candidates pour prêter leurs compositions aux briques élémentaires de la Terre. La suite de la discussion se fonde sur les anomalies nucléosynthétiques observées entre les différentes classes de chondrites afin de définir la ou les compositions chondritiques se rapprochant le plus de la composition de la Terre. Les processus de différenciation planétaire (formation du noyau, refroidissement de l'océan magmatique), ne peuvent générer que des fractionnements dépendant de la masse qui n'altèrent pas ces anomalies isotopiques. Les signatures nucléosynthétiques mesurées dans les échantillons terrestres sont donc héritées des briques élémentaires de notre planète, caractéristiques dont elles ont elles-mêmes héritées du réservoir nucléosynthétique dans lequel elles se sont formées.

De tous les éléments étudiés à ce jour, des anomalies isotopiques (par rapport à la Terre) ont été trouvées dans au moins une classe de météorites pour O, Ti, Ca, Cr, Ni, Sr, Zr, Mo, Ru, Ba, Nd et Sm. Les éléments pour lesquels tous les objets du Système Solaire présentent une composition isotopique similaire, au vu de l'incertitude, sont Zn, Fe, Te, Os, Hf. Une liste complète des références associées à chaque élément peut être trouvée dans Dauphas, 2017 et Moynier and Fegley, 2015.

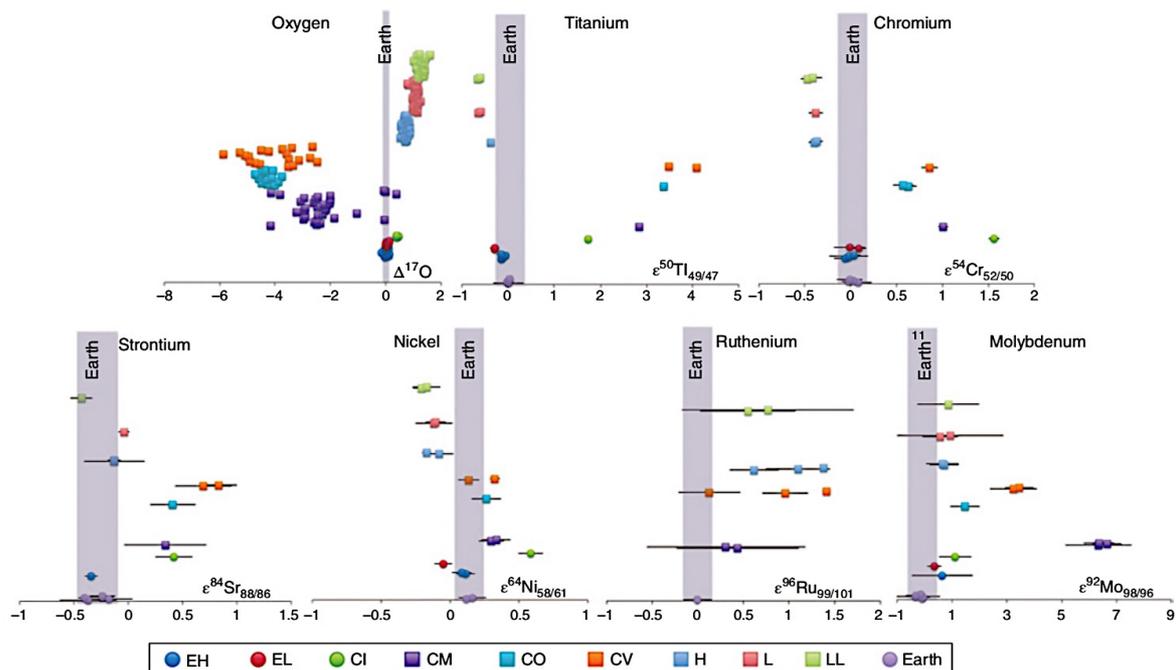


Figure 21 Anomalies isotopiques de plusieurs éléments entre les différentes classes de chondrites et la Terre. Données extraites de Clayton and Mayeda [1991, 1996, 1999], Burkhardt et al. [2011], Chen et al. [2010], Zhang et al. [2012], Trinquier et al. [2009], Moynier et al. [2012], Steele et al. [2012]. (Figure extraite de Moynier and Fegley, 2015)

Des différentes classes de météorites répertoriées à ce jour, les chondrites à enstatite (EC) sont les plus similaires au manteau terrestre en terme de composition isotopique (Figure 21), ce qui suggère une relation génétique forte entre les deux objets (Boyet et al., 2018; Jacobsen et al., 2008; Javoy, 1995; Javoy et al., 2010). Les précédents modèles favorisèrent l'utilisation des EH plutôt que les EL pour reproduire la Terre, afin de reproduire le rapport Mg/Si du manteau supérieur (Javoy, 1995; Javoy et al., 2010). Toutefois il a été montré que ce rapport peut être reproduit par l'introduction de Si dans le noyau lors de l'accrétion (Allègre et al., 2001; Bouhifd and Jephcoat, 2011; Fischer et al., 2015; Siebert et al., 2012). De récentes analyses isotopiques de Nd confirment également ce lien entre Terre et EC. De tous les groupes de chondrites, les EC sont celles qui présentent le rapport  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  le plus proche de la signature terrestre ( $\mu^{142}\text{Nd} = -11 \pm 12$  (2SD) ppm). Cette anomalie, bien que significative, est mesurée de façon disparate au sein des EC. Bien qu'aucune différence ne soit mesurée au sein des EH, les mesures réalisées sur les EL6 montrent un appauvrissement plus fort en  $\mu^{142}\text{Nd}$  ( $= -12.7 \pm 6.0$  (2SD) ppm), alors que les EL3 sont quasi indistinguables de la Terre ( $-0.8 \pm 7.0$  (2SD) ppm). Ces observations montrent que les EL3 sont isotopiquement similaires à la Terre (Boyet et al., 2018).

## CHAPITRE 1. ORIGINES, DIVERSITE DES OBJETS DU SYSTEME SOLAIRE ET CARACTERISATION DES RESERVOIRS TERRESTRES

Toutefois, résumer la composition de la Terre aux chondrites à enstatite est un peu trop réducteur. La chimie de la Terre est incompatible avec une composition à 100% EC. La Terre est bien plus oxydée avec 8wt% de FeO dans la BSE par rapport aux EC, et ces dernières présentent un rapport Mg/Si trop bas pour reproduire la BSE. Bien que le rapport Mg/Si de la BSE ait sans doute été fortement augmenté par l'entrée de Si dans le noyau, permettant une oxydation partielle de la BSE par la formation de FeO, l'apport de matériel oxydé reste nécessaire pour expliquer le redox de la Terre actuelle ( $\approx IW-2,3$ ). Il a également été montré que la composition isotopique de la Terre en Mo (Burkhardt et al., 2011), Ti (Zhang et al., 2012) et O (Herwartz et al., 2014) n'est pas parfaitement reproduite par les EC. Il faut toutefois noter qu'une fois l'erreur analytique prise en compte, cette distinction en Mo et Ti disparaît pour les EH, les EL restant légèrement différentes des données terrestres (Figure 21). Au vu de ces observations, il est plus probable d'envisager la Terre comme le résultat d'un mélange de plusieurs types de briques élémentaires, elles-mêmes formées dans différents réservoirs nucléosynthétiques, ce qui est cohérent avec les brassages de corps rocheux proposés par les modèles de Nice et du Grand Tack. Le tableau suivant résume différentes propositions de mélanges permettant de reproduire la composition isotopique de la Terre (Tableau 1).

Mélange de composition %	Chondrites à enstatite		Chondrites carbonées				Chondrites ordinaires		
	EH	EL	CI	CV	CO	CM	H	L	LL
Dauphas et al., 2014	91		2				7		
Dauphas, 2017	71				24		5		
Fitoussi and Bourdon, 2012			16		23				63
Warren, 2011	76		24						
Lodders, 2000	70		4	5			21		
Javoy, 2010	100								

Tableau 1. Récapitulatif de divers mélanges de composition chondrite permettant de reproduire une ou plusieurs caractéristiques isotopiques de la Terre silicatée.

Ces mélanges sont fondés sur l'ensemble ou une partie des isotopes présentant une anomalie nucléosynthétique, en fonction de la qualité des analyses disponibles pour la Terre et les différentes classes de météorites. En 2017, Dauphas présente une étude, parmi les plus exhaustive à ce jour, contraignant la composition des planétésimaux arrivant sur Terre à

différentes périodes de l'accrétion. En utilisant les éléments modérément sidérophiles (Cr, Ni et Mo) pour caractériser les 40% derniers de l'accrétion, le Ru comme signature du vernis tardif et les éléments lithophiles (O, Ca, Ti and Nd) pour caractériser le reste de l'accrétion, il conclut que le matériel apporté sur Terre comprend environ 71 % d'impacteurs de composition type EC, ce qui inclut Théia, l'impacteur à l'origine de la Lune. Le reste des impacteurs serait de composition type chondrites ordinaires et chondrites carbonées (voir le détail dans le Tableau 1). En 2016, Clesi et al. montrent qu'il est possible de reproduire le contenu en FeO du manteau de la Terre actuelle (8 wt%) avec une accrétion constituée de 80 à 90 % de matériel réduit (EH ou EL) et le reste constitué de chondrites carbonées, plus oxydées.

Les fractionnements dépendant de la masse peuvent avoir lieu lors de mécanismes de différenciation des corps planétaires ou de condensation / évaporation dans la nébuleuse Solaire et lors d'épisodes accréionels. Parmi les éléments majeurs, O, Si et Ca présentent des fractionnements dépendant de la masse entre les différentes classes de chondrites potentiellement utilisables pour remonter aux briques élémentaires de la Terre.

La BSE est enrichie en isotopes lourds de silicium par rapport aux chondrites, ce qui fut interprété comme le résultat de l'incorporation de 4 à 7 wt% de Si dans le noyau (Fitoussi and Bourdon, 2012; Ziegler et al., 2010). En effet, Savage and Moynier, (2013) ont montré que les isotopes légers du Si sont majoritairement contenus dans la phase métallique des EC, et que les minéraux d'enstatite présentent une composition isotopique en Si similaire au CC. Il est à noter que la composition isotopique en Si de la BSE a également pu être fractionnée par évaporation lors d'impacts (Pringle et al., 2014). De récentes études ont montré que la signature isotopique du calcium des EC et CO pouvait correspondre à celle de la Terre alors que le reste des chondrites carbonées montre une signature significativement plus légère (Figure 22).

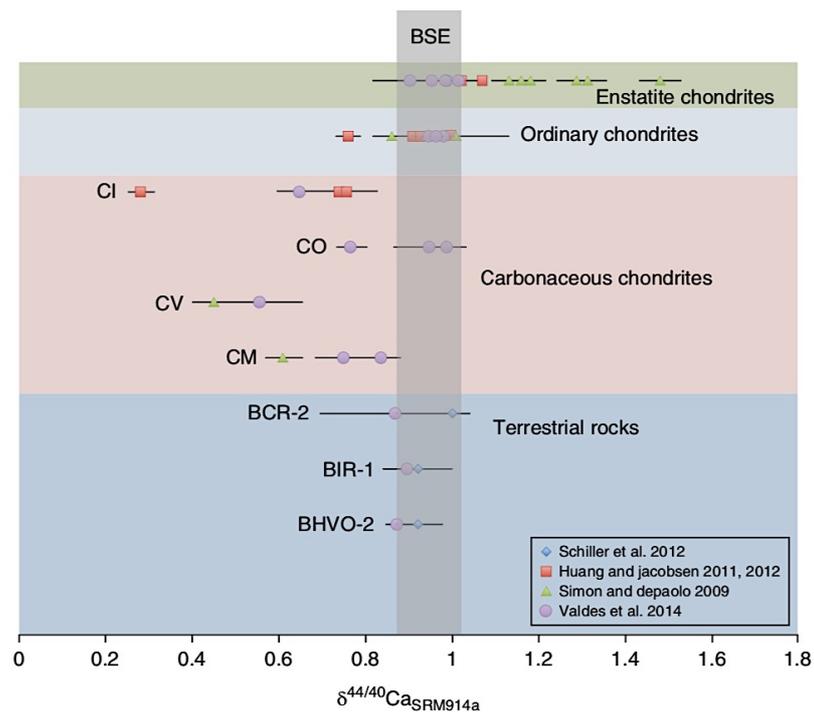


Figure 22. Anomalies isotopiques en calcium mesurées dans différents groupes de météorites, comparées à la BSE. Les données reportent la déviation (en ‰) du rapport  $^{44}\text{Ca}/^{40}\text{Ca}$  comparées au standard SRM914a. Contrairement aux précédentes observations, les chondrites à enstatite ont une signature en Ca isotopique similaire à la Terre (de même que les chondrites carbonées CO). (Extrait de Moynier and Fegley, 2015).

Ces données montrent que les chondrites à enstatite ont la signature isotopique la plus proche de celle de la Terre mais qu'il n'est pas possible de reproduire la Terre avec des briques élémentaires ayant uniquement une composition type EC. D'autres compositions chimiques doivent être intégrées lors de l'accrétion pour reproduire la chimie de la Terre actuelle.

## **4 Dynamique de l'accrétion planétaire : des poussières aux planètes.**

A la fin de la condensation de la nébuleuse Solaire, les hétérogénéités chimiques et isotopiques des différents réservoirs existants dans le Système Solaire sont établies. La composition des planètes du Système Solaire interne implique l'accrétion d'objets formés à différentes distances de l'étoile, ce qui implique une période où la dynamique accretionnelle a permis aux objets formés de s'écarter de leurs orbites originelles. Les modèles numériques permettent ici de mieux comprendre les processus à l'œuvre.

### **4.1 Le modèle de Nice**

Le modèle de Nice, nommé d'après l'université éponyme où il a été conçu, fut l'un des premiers modèles à expliquer efficacement la disposition des planètes, notamment les géantes gazeuses. Il permet également de faire plusieurs hypothèses, confirmées *à posteriori* par d'autres méthodes indépendantes (Gomes et al., 2005; Morbidelli et al., 2005; Tsiganis et al., 2005).

L'entrée en résonance de Jupiter et Saturne entre elles au cours de leurs formations est à l'origine d'un rapprochement de leurs orbites, jusqu'à leurs positions actuelles. Sous l'effet de cette résonance, Neptune et Uranus croisèrent leurs orbites pour échanger leurs positions relatives (Figure 23). Ce modèle reproduit la plupart des observations faites dans le Système Solaire. Les mouvements radiaux entre Système Solaire interne et externe sont ici expliqués par l'entrée en résonance des géantes gazeuses et l'expulsion des masses proches vers l'un ou l'autre des réservoirs (Morbidelli et al., 2005).

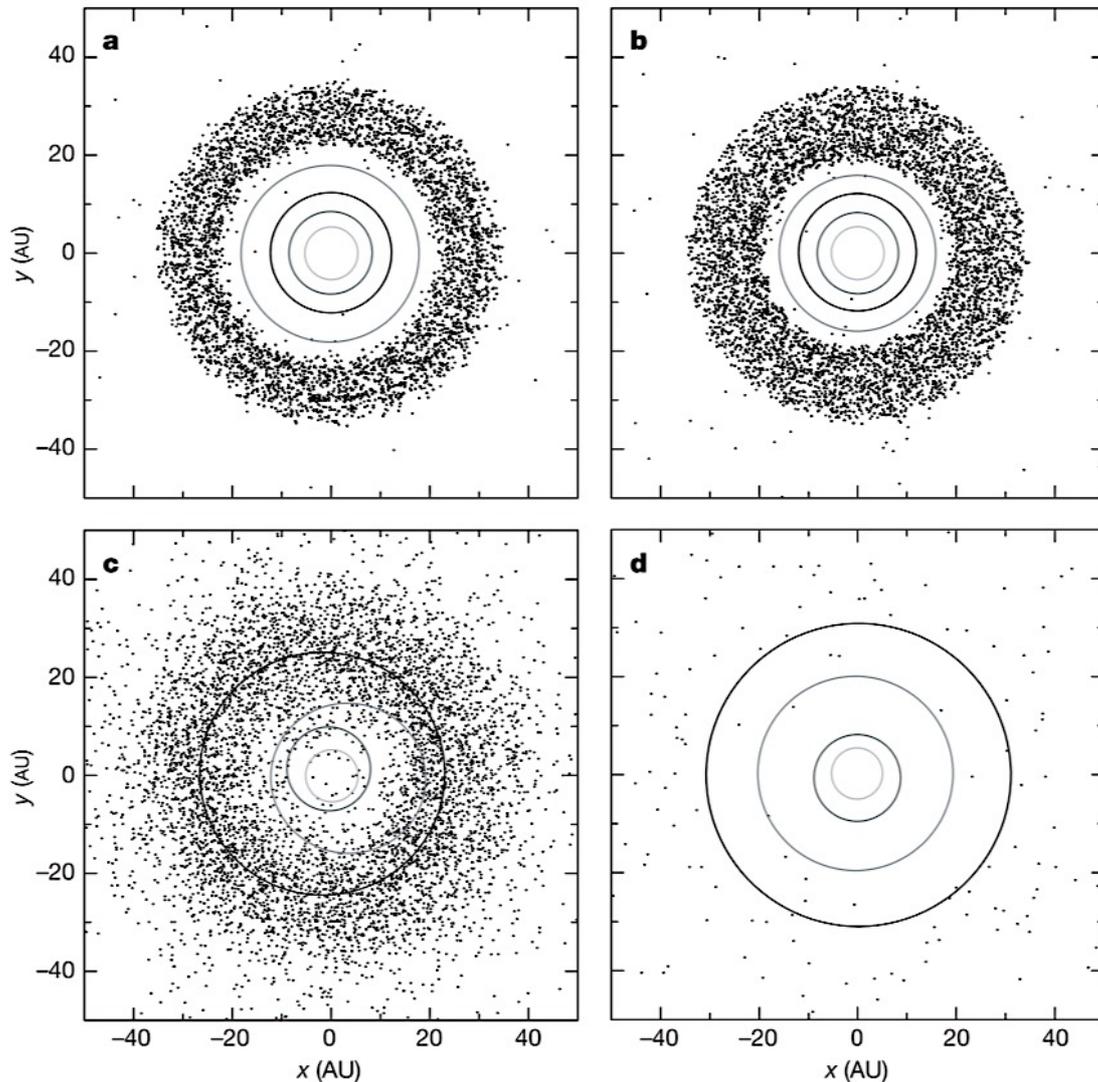


Figure 23. Projection des orbites des planètes en formation dans le disque protoplanétaire, d'après le modèle de Nice. Instantanés de quatre temps différents de l'accrétion planétaire (a :100 Ma ; b :879 Ma, c :882 Ma et d :1000 Ma). Alors que les planètes ont déjà partiellement nettoyé leurs orbites, l'entrée en résonance de Jupiter et Saturne entraîne de nombreux mouvements orbitaux et le mélange des objets formés dans le Système Solaire interne et externe (Extrait de Gomes et al., 2005).

Toutefois, ce modèle laisse de côté les problématiques de formation des planètes telluriques, dont certaines caractéristiques ne sont pas reproduites, notamment la petite taille de Mars. C'est donc dans un souci d'exhaustivité que naît le modèle du "Grand Tack".

## 4.2 Le modèle du "Grand Tack"

Le modèle du grand virement de bord (Grand Tack scenario) s'inscrit dans la continuité du modèle de Nice, permettant d'expliquer la formation des géantes gazeuses, mais également celle des planètes telluriques.

Diverses études mirent en évidence l'important rôle de Jupiter dans la formation des planètes telluriques (Chambers, 2004; Raymond et al., 2004), dans la mesure où plus l'excentricité de la géante gazeuse est importante, plus la masse de la planète tellurique la plus proche se rapproche de celle de Mars. Walsh et al. (2011), proposèrent une migration de Saturne et Jupiter vers l'intérieur du disque protoplanétaire. Les deux planètes, ici aussi en résonance, entraînent dans leurs sillons des objets formés dans le Système Solaire externe vers l'intérieur du disque et inversement, lors de leur retour à leurs positions actuelles. Cette résonance entraîne une croissance rapide de ces deux planètes, par l'accrétion des objets se trouvant sur leurs orbites, ce qui permit à Jupiter de terminer sa croissance dans les 5 premiers millions d'années du Système Solaire (Brasser et al., 2018). Cette migration a également pour effet de limiter la croissance de Mars et d'entraîner la formation de la ceinture d'astéroïdes (Figure 24).

Dans ce modèle, la migration des géantes gazeuses est responsable du mélange radial des différents objets formés dans les différents réservoirs du Système Solaire, ce qui permet l'accrétion primitive d'objets oxydés sur Terre, et ainsi d'expliquer les conditions redox observées sur Terre. Il s'agit maintenant de comprendre les mécanismes à l'œuvre permettant l'assimilation de ces corps lors de leur arrivée sur Terre.

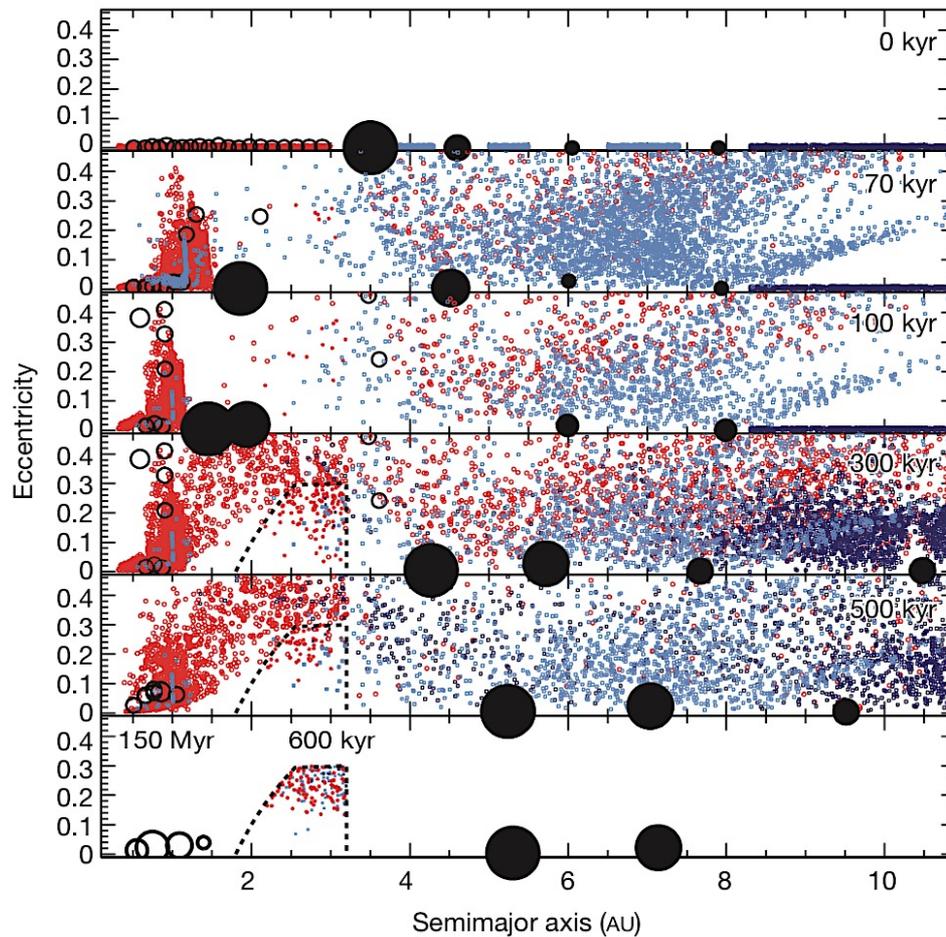


Figure 24. Six instantanés d'une simulation du Grand Tack scenario, extrait de Walsh et al. (2011). Les planètes gazeuses sont représentées par des cercles pleins noirs positionnées dans leur ordre initial. En bleu sont représentés les petits corps oxydés formés dans le Système Solaire externe et en rouge sont représentés les corps réduits du système Solaire interne. Les migrations de Jupiter et Saturne permettent le brassage des différents corps rocheux la reproduction des planètes telluriques avec leurs tailles respectives, ainsi que la formation de la ceinture d'astéroïdes constituée de corps des différents réservoirs.

## 5 Ségrégation du noyau terrestre

La Terre et de nombreux corps planétaires sont des objets différenciés, possédant un noyau métallique entouré d'un manteau silicaté. Nous allons ici chercher à comprendre les processus de différenciation permettant d'obtenir de tels objets à partir d'une nébuleuse constituée de corps non différenciés.

### 5.1 Différenciation des phases silicatées et métalliques au cours de l'accrétion terrestre

La formation d'un noyau métallique est un processus énergiquement favorisé par la différence de densité existant entre métal et silicate. Toutefois, cette redistribution nécessite la déformation des phases en jeu. Le métal et le silicate n'étant pas particulièrement malléables à basse température, la ségrégation du noyau terrestre n'a pu se faire qu'à des températures élevées. Ces températures ont pu être générées au cours de l'accrétion par différentes sources. La première d'entre elles est la décroissance radioactive à courtes périodes, la plus importante étant sans doute celle du  $^{26}\text{Al}$  ayant une demi-vie de  $0,7 \cdot 10^6$  années. (Nimmo and Kleine, 2015). Les planétésimaux de taille supérieure à 30 km ne pouvant libérer de façon efficace la chaleur générée par les radioactivités éteintes, ces corps ont très vraisemblablement connu des épisodes de fusions plus ou moins complètes (Rubie et al., 2015). Un second mécanisme source de chaleur est la libération d'énergie lors d'impacts au cours desquels l'énergie cinétique de l'impacteur est en majeure partie convertie en chaleur. En fonction de la taille de l'impacteur, cette énergie peut se retrouver à une profondeur suffisante pour empêcher son évacuation par radiation seule, ce qui entraîne un échauffement de la masse impactée. Les impacts géants de l'accrétion tardive ont donc pu entraîner la fusion plus ou moins localisée de la proto-Terre. Une dernière source de chaleur connue est la libération d'énergie potentielle lors de la plongée du métal vers le centre de la planète. Cette source de chaleur reste néanmoins minimale comparée aux deux autres, mais peut localement faciliter le transport du fer en réduisant la viscosité du milieu encaissant (Šrámek et al., 2010)

L'histoire de la fusion du manteau est pour le moment mal connue. Si l'océan magmatique résultant d'un impact refroidit lentement (comparé à la fréquence des impacts  $\approx 10^6$  années) il est plus facile d'envisager une fusion complète du manteau, plutôt que si chaque océan magmatique a le temps de se solidifier entre chaque impact. La dissipation de chaleur d'un

magma convectif en surface est relativement rapide ( $\approx 10^3$  années), à moins que cette dissipation ne soit retardée par la formation d'une croûte en surface. Cependant, celle-ci serait vraisemblablement détruite par les impacts suivants (Zahnle et al., 2007). La Terre a donc vraisemblablement été témoin de plusieurs épisodes d'océan magmatique successifs, dont le rapport élevé  $^3\text{He}/^{22}\text{Ne}$  du manteau terrestre pourrait être une conséquence (Tucker and Mukhopadhyay, 2014). La plus grande partie, sinon la totalité, du manteau terrestre était fondue lors des dernières phases de l'accrétion terrestre. L'apport de métal au centre de la Terre ne se résume donc pas à un unique épisode, mais s'est déroulé en plusieurs étapes, réparties au cours de l'accrétion terrestre, faisant intervenir différents mécanismes : percolation, circulation par dike, formation de diapir et l'enfouissement direct dans le noyau lors de l'impact (Nimmo and Kleine, 2015)

La percolation et la circulation par dike sont deux mécanismes se produisant pour des températures supérieures au liquidus du métal mais inférieures à celui du silicate. Le métal circule dans le silicate liquide en direction du centre de la planète (par contraste de densité) au moyen d'un réseau interconnecté de porosité dans le silicate, ou via le remplissage par le métal liquide de fissure (dike). Bien que rapide, il est peu probable que la circulation par dike puisse se produire sur de longues distances dans le manteau interne. De la même façon, il est peu probable que la percolation du métal liquide au niveau des joints de grains ait été un mode d'acheminement de matière significatif au cours de l'accrétion.

Dans le cas où la température permet la déformation visqueuse du silicate, le métal peut alors s'accumuler et former des diapirs, plongeant dans le silicate en déformation. La vitesse de progression dépendra de la taille du diapir et de la viscosité du milieu environnant, mais peut se révéler relativement rapide ( $\approx 10^3$  années) (Ricard et al., 2009; Rubie et al., 2003). Ce processus est applicable à des corps de petites tailles, permettant leurs décélérations dans le manteau par frottement, entraînant l'échauffement du système et réduisant ainsi la viscosité du silicate.

L'ensemble des mécanismes énumérés précédemment présuppose l'existence d'une phase silicatée plus ou moins solide. Si la température devient suffisamment élevée pour dépasser le liquidus du silicate, le transport du métal vers le cœur de la protoplanète devient bien plus efficace et rapide malgré les importantes turbulences agitant le silicate (Nimmo and Kleine, 2015). Si l'océan magmatique ne s'étend pas en profondeur jusqu'au noyau en formation, le métal va alors s'accumuler à sa base et finir sa course via un des mécanismes évoqués précédemment.

Concernant la ségrégation manteau-noyau de l'impacteur à l'état liquide, Rubie et al. (2003) ont comparé deux modèles de progression du métal dans l'océan magmatique :

- Un diapir de métal cohérent tombe dans l'océan magmatique pour s'équilibrer chimiquement en base de ce dernier ("metal pond") avant de finir sa course par percolation dans le manteau inférieur solide.
- Le diapir de métal est déstabilisé après l'impact et se fractionne en une série de gouttelettes qui s'équilibrent localement avec un volume du magma environnant et termine sa course en s'infiltrant dans le manteau solide jusqu'au noyau (Figure 25).

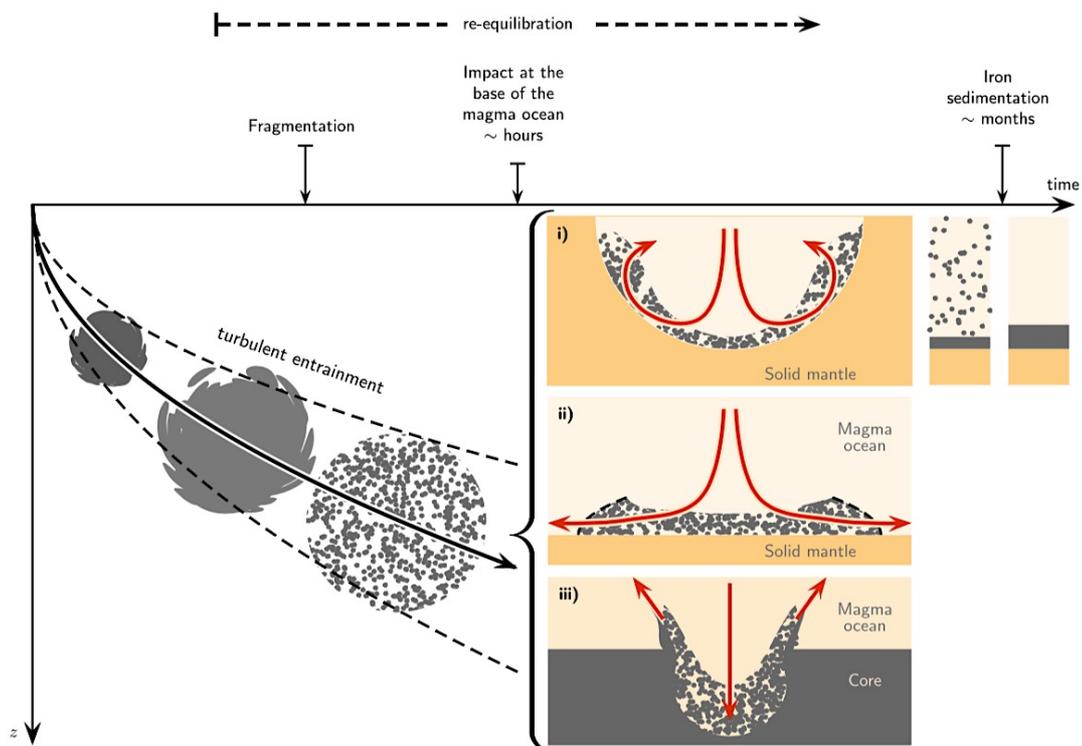


Figure 25 Modèle de fragmentation du noyau métallique d'un impacteur lors de sa course dans l'océan magmatique, sous l'effet de la différence de viscosité entre l'environnement silicaté et le métal. (Extrait de Deguen et al., 2014)

Dans le premier modèle, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre chimique entre le diapir de métal et l'océan magmatique est très grand par rapport au temps de formation du noyau terrestre. Ceci implique un déséquilibre chimique entre le noyau et le manteau primitif.

Le deuxième modèle permet un équilibre rapide du métal en augmentant la surface totale d'échange avec le magma (Ulvrová et al., 2011). Les dernières études numériques (Qaddah et al., 2019) et expérimentales favorisent ce dernier modèle (Figure 25), montrant que la fragmentation du métal liquide arrive systématiquement dans une longueur de chute correspondant de 3.5 à 8 fois le rayon initial du diapir métallique et se révèle être principalement fonction de la viscosité du silicate (et donc de la température du milieu). La Figure 26 résume l'ensemble des mécanismes à l'œuvre lors de la différenciation métal-silicate et la formation du noyau métallique.

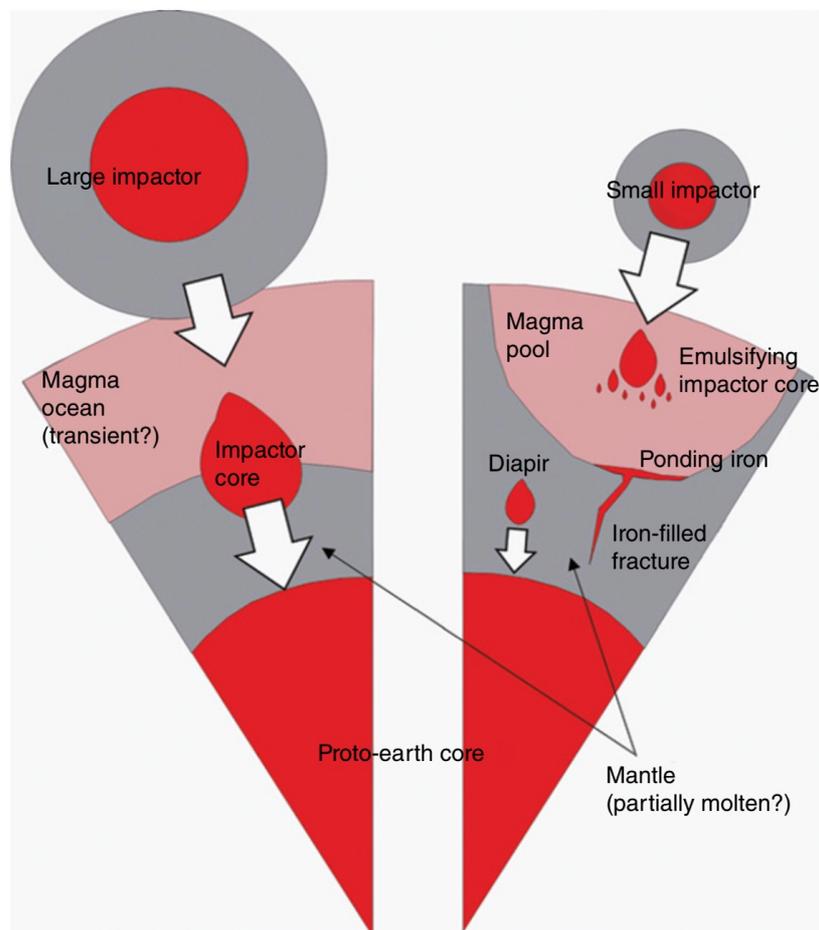


Figure 26 Schéma résumant les mécanismes à l'œuvre lors de la ségrégation du métal d'un impacteur différencié ainsi que sa progression jusqu'au noyau terrestre. (Extrait de Nimmo and Kleine, 2015)

## 5.2 Impact de Théia et formation de la Lune

L'étude des échantillons retournés par les missions Apollo nous a permis de constater la présence de nombreuses similitudes élémentaires et isotopiques entre la Terre et son satellite. La Lune possède en effet le même âge Pb-Pb que la Terre ainsi que le même fractionnement

isotopique de l'oxygène (Borg et al., 2011). Les fractionnements observés pour certains isotopes entre ces deux objets, notamment les éléments volatils, sont également bien expliqués par des mécanismes d'évaporation-condensation (Wang and Jacobsen, 2016). Par conséquent le modèle favorisé pour expliquer la présence de ce satellite naturel est celui d'une origine commune de la Terre et de la Lune. Un impacteur (nommé Théia) de la taille approximative de Mars ( $\sim 0.1 M_E$ ) serait entré en collision avec la Terre en fin d'accrétion. Les débris restés sous l'influence gravitationnelle de la Terre se sont ensuite accrétés sur le plan de rotation de la Terre pour former la Lune (Canup and Asphaug, 2001).

La puissance d'un tel impact entraîne la fusion du manteau terrestre et l'assimilation du noyau de Théia par le noyau terrestre. Les modèles numériques et expérimentaux montrent que l'assimilation du noyau de Théia se fit sans que ce dernier n'ait le temps de s'équilibrer chimiquement avec l'océan magmatique environnant, le diapir de métal se frayant un chemin directement vers le centre de la planète (Deguen et al., 2014; Landeau et al., 2016). Toutefois l'impact arrivant tardivement dans l'histoire accretionnelle de la Terre, l'effet de ce dernier sur l'abondance des éléments dans les différents réservoirs terrestre reste faible (Rudge et al., 2010). De même, les similitudes isotopiques trouvées entre la Lune et la Terre impliquent que la Terre et Théia devaient partager ces mêmes similitudes (Dauphas, 2017; Kaib and Cowan, 2015) et provenaient de la même région du Système Solaire.

### **5.3 Cristallisation et évolution thermique de l'océan magmatique**

L'histoire thermique de la Terre silicatée et son refroidissement sont encore source de débat. La présence de zones à faible vitesse sismique révélées par la géophysique au niveau de la limite manteau-noyau (CMB pour Core Mantle Boundary), ont été identifiées comme des poches de magmas denses, reliques d'un océan magmatique basal (Labrosse, 2015). Cette théorie fut proposée afin d'expliquer la présence d'un champ magnétique précoce par la dissipation de chaleur rapide au niveau de la CMB et la mise en place de cellules de convection dans le noyau liquide (Labrosse, 2003) (Figure 27).

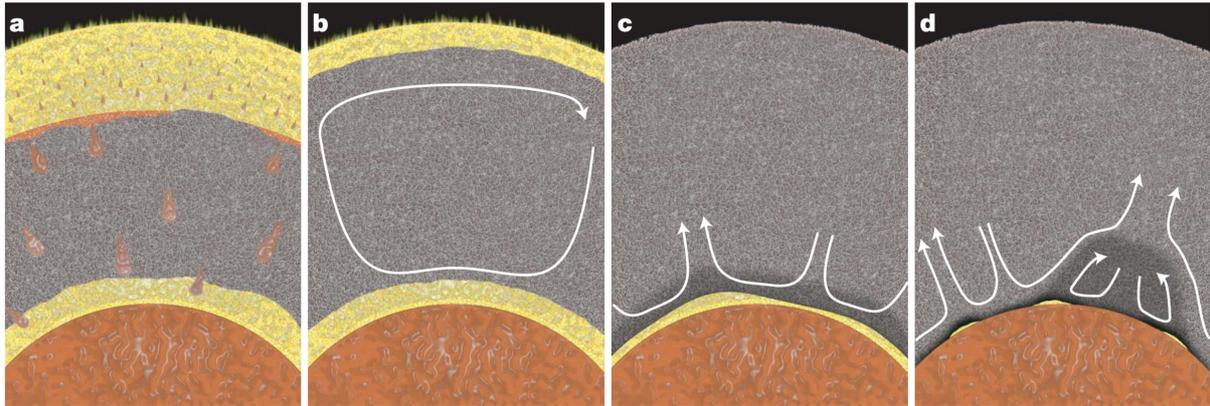


Figure 27. Schéma résumant la cristallisation d'un océan magmatique à partir de son centre et la formation d'un océan magmatique basal (en jaune). Dans ce modèle, le refroidissement de l'océan magmatique et sa différenciation conduit à la cristallisation de matériaux riches en fer et denses, dont la stabilité permet de limiter leur mélange avec le reste du manteau (extrait de Labrosse et al. 2007).

Toutefois, ce modèle reste très incompatible avec les observations physiques et expérimentales. Les courbes de fusion du manteau obtenues expérimentalement montrent que les températures du solidus du manteau restent supérieures aux températures envisageables au niveau du noyau liquide externe (Figure 28) (Andrault et al., 2011; Fiquet et al., 2010). De plus, un océan magmatique basal implique une densité du liquide magmatique plus élevée que celle du manteau solide environnant, ce qui est également sujet à débat. En effet, les densités d'un magma et du solide résultant sont fonction de la composition chimique initiale mais également de la température (Andrault et al., 2012; Boujibar et al., 2016; Nomura et al., 2011).

De plus, les modèles géodynamiques actuels peinent à décrire comment un noyau aussi chaud que celui nécessaire pour expliquer la présence d'un océan magmatique basal encore observable aujourd'hui, a pu retenir cette chaleur aussi longtemps (Monteux et al., 2016).

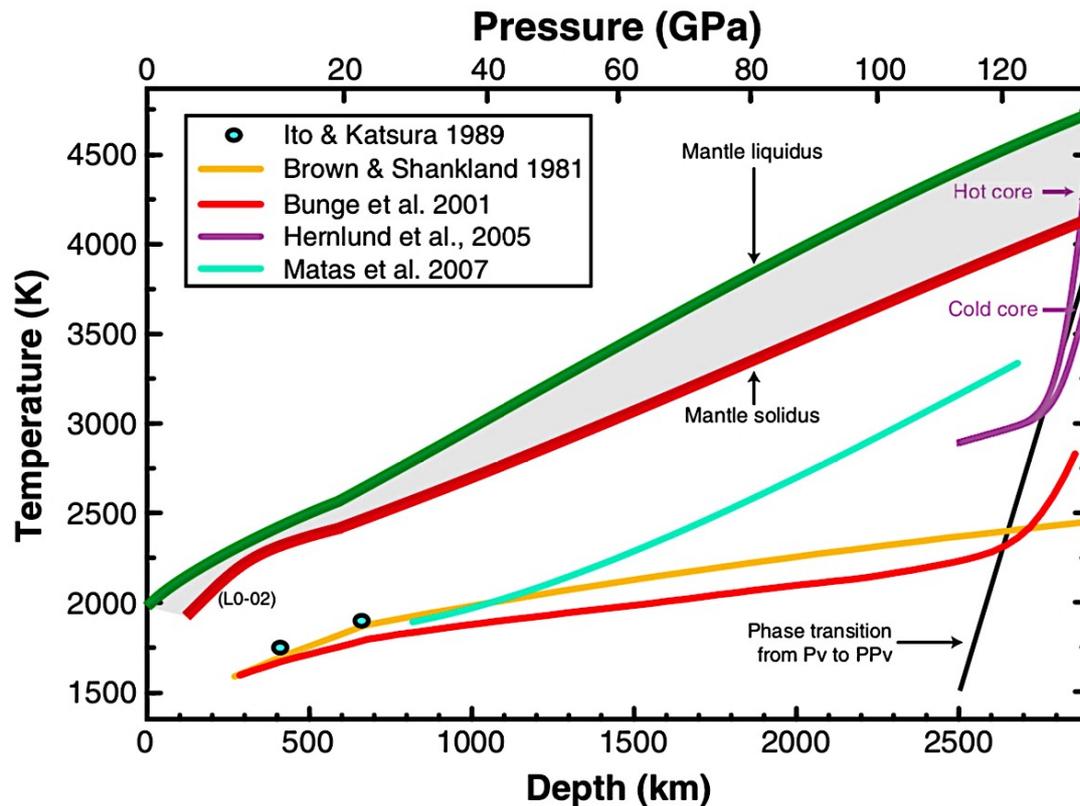


Figure 28. Comparaison entre les courbes de fusions du manteau chondritique avec les estimations du géotherme du manteau (extrait de Andraut et al., 2011)

#### 5.4 Approche expérimentale de la différenciation du noyau terrestre.

Nous l'avons vu précédemment, lors d'un impact, le fer et les éléments sidérophiles (en fonction de leurs coefficients de partage) rejoignent le noyau terrestre en formation sous la forme d'une phase métallique, pendant que le silicate et les éléments lithophiles se concentrent dans l'océan magmatique. Ces phases vont le plus souvent avoir le temps de s'équilibrer chimiquement avec leur environnement (Deguen et al., 2014). Nous allons ici examiner comment les comportements de différents éléments nous permettent de contraindre les conditions de formation du noyau terrestre ainsi que sa composition.

L'étude de la Terre Silicatée (BSE pour Bulk Silicate Earth) qui correspond à l'ensemble des réservoirs terrestres à l'exception du noyau, permet de mettre en évidence un appauvrissement de la Terre silicatée en éléments sidérophiles comparés aux chondrites (Figure 29). Cet appauvrissement fut dans un premier temps considéré comme le reflet de la formation du noyau terrestre et de l'extraction des éléments sidérophiles vers ce réservoir, le degré

d'appauvrissement de la BSE en un élément étant corrélé au degré d'affinité pour le métal (pour les éléments réfractaires) (Drake and Righter, 2002).

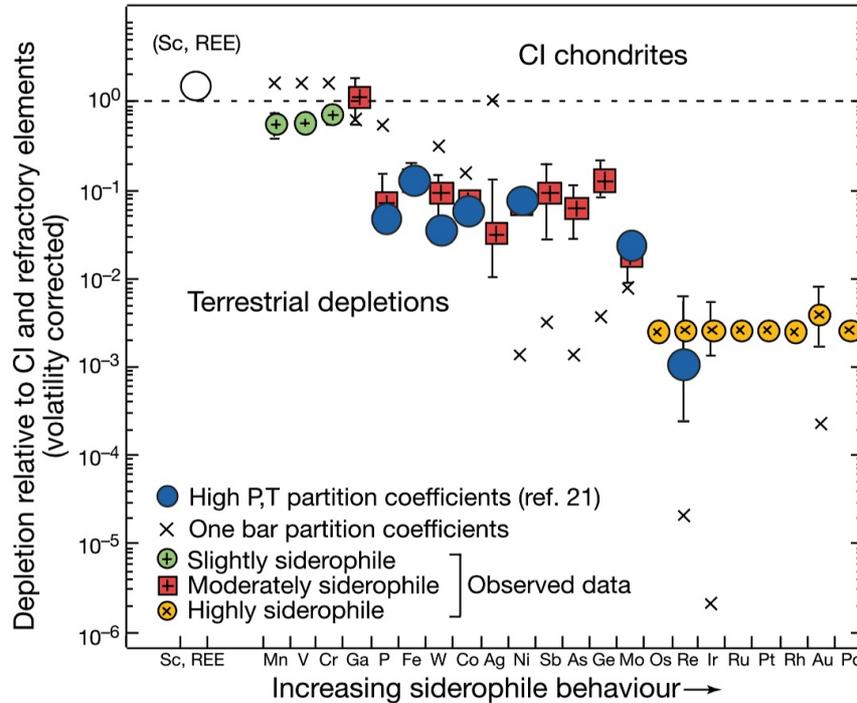


Figure 29. Concentrations des éléments sidérophiles dans la BSE normalisés aux chondrites CI et aux éléments réfractaires et corrigés de leurs volatilités. On observe un appauvrissement croissant de ces éléments dans la BSE par rapport aux chondrites, en accord avec leurs affinités pour la phase métallique. Toutefois, ces fractionnements ne sont pas reproduits par les expériences de partage réalisées à un 1 bar (Extrait de Drake and Righter, 2002).

La thermodynamique associée au partage des éléments sera développée en détail dans le Chapitre 3. Nous rappelons ici la notion de coefficient de partage  $D_M^{met/sil}$ , qui quantifie le comportement d'un élément chimique lors du partage entre métal et silicate :

$$D_M^{met/sil} = \frac{X_M^{met}}{X_M^{sil}}$$

Avec  $X_M^{met}$  la concentration de l'élément M dans la phase métallique et  $X_M^{sil}$  sa concentration dans le silicate (en mole% ou wt%). Un élément chimique dont le coefficient de partage est supérieur à 1 est dit sidérophile, à l'inverse, il sera dit lithophile.

Il est classique de différencier les éléments légèrement sidérophiles (SSE, avec un  $D \approx 1$ ), les éléments modérément sidérophiles (MSE, avec un  $D \approx 10^{-4}$ ) et les éléments hautement sidérophiles (HSE, avec un  $D > 10^4$ ), comme indiqué dans la Figure 29. Cette classification a été établie à 1 bar pour des températures relativement basses (Walter et al., 2000).

Cependant, il a été démontré que le comportement d'un élément (son  $D$ ) est fonction des conditions de partage telles que la pression, la température ou encore les conditions redox du système (caractérisées par sa  $f_{O_2}$ ). En effet, les partages observés dans la BSE ne peuvent être reproduits par les expériences réalisées à 1 bar (Figure 29). Il a donc été admis que la formation du noyau terrestre se produisit à haute pression et haute température, permettant d'obtenir des coefficients de partage des éléments sidérophiles cohérents avec leurs degrés d'appauvrissement dans la BSE (Mann et al., 2009; Siebert et al., 2011). A la suite de cette mise en évidence, des MSE tels que Ni, Co ou encore W ont fait l'objet de nombreuses études, leurs comportements étant remarquablement sensibles aux conditions de pression et température.

La  $f_{O_2}$  du système lors de l'équilibration chimique joue également un rôle notable dans le comportement de certains éléments. Nous redémontrons dans le Chapitre 3 que le  $D$  d'un élément chimique M est proportionnel à la  $f_{O_2}$  d'un facteur égal à l'opposé du quart de la valence  $n$  de l'élément en question (*i.e.*  $-n/4$ ). Autrement dit, les conditions réduites renforcent le caractère sidérophile des cations et rendent les anions plus lithophiles. De plus, un élément plurivalent verra son comportement, en fonction de la fugacité d'oxygène, changer en fonction de son état d'oxydation au cours de l'accrétion terrestre. C'est le cas pour Nb et Ta, dont le rapport dans la BSE ne peut être expliqué sans tenir compte de l'impact du redox sur le comportement (Cartier et al., 2014, 2015). De la même manière, le comportement d'un élément vis à vis de la pression (ou température) peut varier entre basses et hautes pressions (ou températures). Par exemple, des changements de structure du liquide et des changements de coordinations ont été observés, à 5 GPa pour le métal (Sanloup et al., 2011), et à 35 GPa pour le silicate (Sanloup et al., 2013).

Par conséquent, le fractionnement des éléments chimiques dans la BSE par rapport aux chondrites peut permettre de remonter aux conditions (P, T,  $f_{O_2}$ ) de formation du noyau terrestre ainsi qu'à leur évolution au cours de l'accrétion terrestre, et de placer d'importantes contraintes sur le contenu du noyau en éléments légers (Si, O, S, C).

### 5.4.1 Le problème des éléments modérément sidérophiles dans la BSE: Principe de bathymétrie hadéenne.

L'excès d'éléments modérément sidérophiles dans la BSE par rapport aux expériences de partage réalisées à 1 bar, montre que leur abondance est le résultat d'une rééquilibration chimique des noyaux des planétésimaux au cours de leur trajet dans l'océan magmatique.

Afin de contraindre ce trajet, Ni et Co furent l'objet de nombreuses études, notamment en piston cylindre et presse multi enclumes (Kegler et al., 2008; Li and Agee, 2001; Thilbault and Walter, 1995). Ces travaux mirent en évidence que le coefficient de partage de ces éléments ( $D_{Ni}$  et  $D_{Co}$ ) décroît rapidement avec l'augmentation de pression et de température, ce qui permet d'établir la profondeur de l'océan magmatique ainsi que l'importance des épisodes de fusion du manteau lors d'impacts. Toutefois l'extrapolation des observations réalisées à "basse pression" en presse multi enclumes a conduit à des résultats disparates à plus hautes pressions, proposant une base d'océan magmatique s'étalant de 25 à 60 GPa, et de 2000 à 4000 °C (Li and Agee, 2001; Siebert et al., 2011; Wade and Wood, 2005). L'arrivée d'études menées en presse à enclumes de diamant avec chauffage laser (LH-DAC pour Laser Heated Diamond Anvil Cell) permet la réalisation d'expériences à des pressions et températures supérieures à 25 GPa et 3000°C, et ainsi des avancées notables sur la question (Bouhifd and Jephcoat, 2003, 2011; Siebert et al., 2012). Ces dernières confirmèrent l'hypothèse selon laquelle, afin de reproduire le rapport Ni/Co de la BSE, il est nécessaire d'avoir un océan magmatique profond, permettant l'équilibre métal-silicate à des pressions de 45-60 GPa (Figure 30), la température se situant entre 3100 et 3800 K (entre le liquidus et le solidus du manteau) (Fischer et al., 2015). Au-delà de 60 GPa,  $D_{Ni}$  et  $D_{Co}$  deviennent trop faibles (Siebert et al., 2012), ce qui correspond à une profondeur maximale de 1500 Km, contredisant l'idée d'un noyau formé dans un manteau silicaté entièrement fondu.

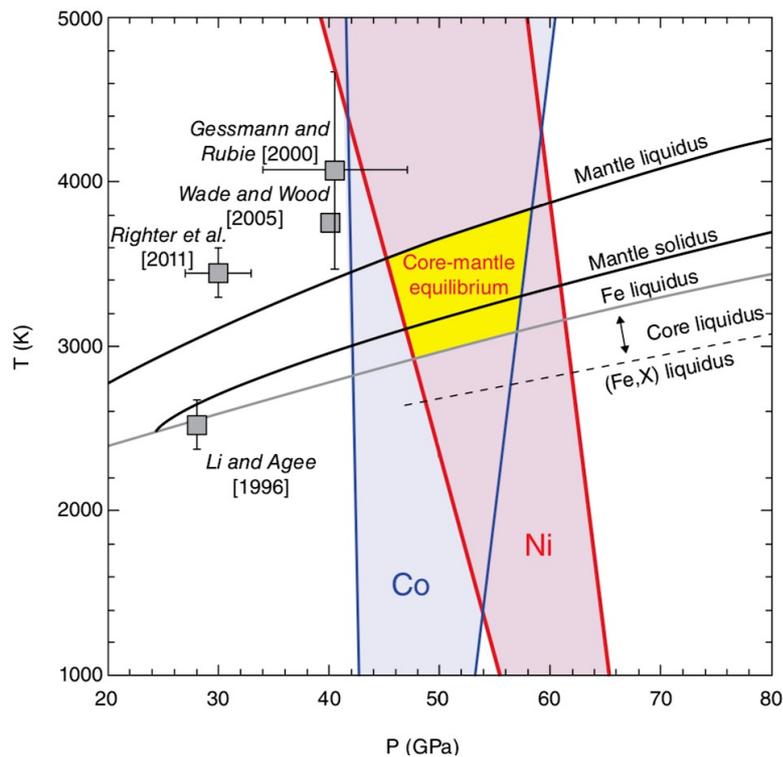


Figure 30. Diagramme représentant les conditions P-T d'équilibre métal – silicate nécessaires pour reproduire les concentrations de la BSE en Ni et Co. Les champs d'équilibres de Ni (en rouge) et Co (en bleu) sont obtenus à partir d'expériences DAC (Siebert et al., 2012) et sont comparés aux extrapolations d'expériences de plus basses pressions. Le domaine de solution est également contraint par le liquidus et le solidus du manteau (Andraut et al., 2011). (Extrait de Siebert and Shahar, 2015)

Réduire le processus d'équilibration métal - silicate à un unique ensemble de conditions P-T- $f_{O_2}$  serait une représentation irréaliste des processus physico-chimiques à l'œuvre lors de l'accrétion terrestre. Elle peut être cependant retenue si l'on considère des conditions moyennes d'équilibre chimique. Un autre modèle consiste à considérer la croissance du noyau comme continue au cours de l'accrétion terrestre. Les conditions P-T d'équilibration des volumes de métal, fixées par le liquidus du manteau (celui du métal étant toujours inférieur), vont croissantes avec l'augmentation du rayon de la Terre en formation.

D'autres études (Corgne et al., 2008; Cottrell et al., 2009; Righter et al., 2010; Siebert et al., 2011) se sont appliquées à contraindre le comportement de plusieurs autres MSE en fonction des conditions P,T, $f_{O_2}$ , via des expériences réalisées en presse à grand volume. Leurs résultats s'accordent sur le fait qu'un équilibre réalisé dans un océan magmatique profond abaisse le caractère sidérophile des MSE, et peut expliquer leurs concentrations dans la BSE (Figure 31.a). Toutefois, l'étude du partage de certains éléments en suivant les conditions P-T du liquidus ne permet toujours pas de reproduire les observations dans la BSE. Un autre

paramètre doit alors être pris en compte dans la modélisation de l'accrétion terrestre : l'évolution de l'état rédox du système Terre.

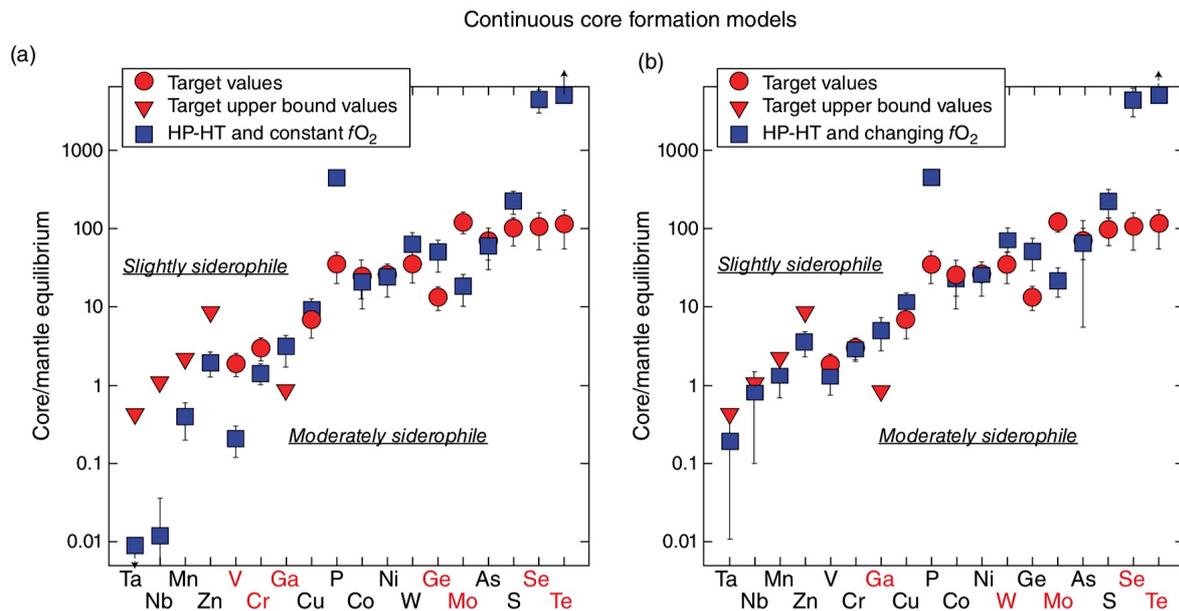


Figure 31. Comparaison des partages métal-silicate des SSE et MSE observés sur Terre avec les résultats de modèles continus d'accrétion terrestre. Quand la valeur exacte n'est pas connue (cercles rouges), la limite supérieure possible pour le partage manteau noyau est indiquée (triangles rouges). Les carrés bleus donnent le résultat de partage pour une accrétion se déroulant jusqu'à 50 GPa, la température suivant le liquidus du manteau. Erreurs indiquées à 1 sigma. (a) Les résultats sont obtenus à  $\log f_{O_2} = IW-2.3$ , constante au cours de l'accrétion. (b) L'accrétion est modélisée avec une évolution de la  $f_{O_2}$ , allant de  $IW-4$  à  $IW-2.3$ . On observe dans l'ensemble une meilleure reproduction des données de partage par une accrétion se déroulant avec une progressive oxydation de la Terre. (Extrait de Siebert and Shahar, 2015)

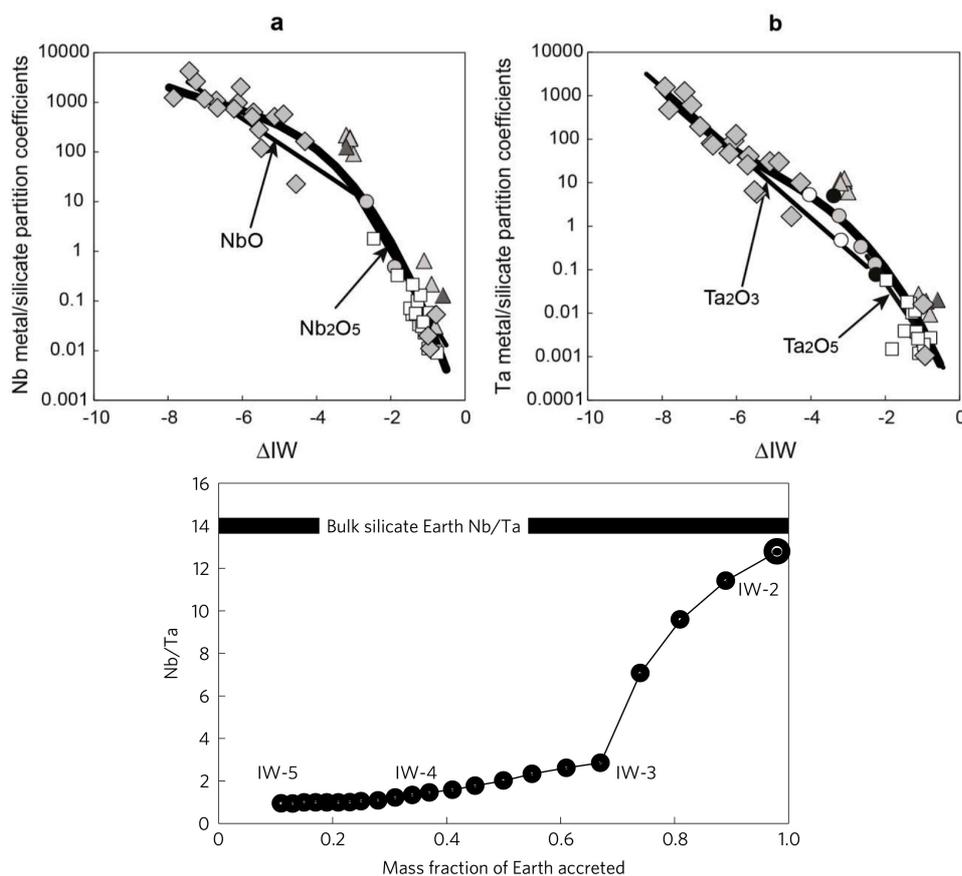
#### 5.4.2 Contrainte sur l'état redox de l'océan magmatique

A l'inverse des MSE, les éléments légèrement sidérophiles (SSE) sont plus appauvris dans le manteau que ne le suggèrent les expériences à basse pression (Figure 29). Les conditions P-T nécessaires pour reproduire les observations de la BSE sont incompatibles avec l'idée d'un océan magmatique dont la base serait à une température située entre le liquidus et le solidus chondritique. Pour répondre à ce problème, une solution consiste à s'intéresser à l'évolution de l'état rédox de l'océan magmatique au cours de l'accrétion terrestre. Les similitudes isotopiques existant entre la Terre et les chondrites non-carbonées amènent à penser que ces dernières sont issues du même réservoir nucléosynthétique (Dauphas, 2017). Les chondrites à enstatite sont parmi les objets les plus réduits du système Solaire (Brearley and Jones, 1998). L'accrétion d'un matériel de composition chimique similaire aboutirait à un océan magmatique initialement très réduit ( $\approx IW-5$ ). L'accrétion progressive de matériel plus oxydé amènerait aux conditions actuelles d'oxydation de la Terre ( $\approx IW-2.3$ ) (

Figure 32) et permet de reproduire les 8wt% de FeO mesurés dans la BSE (Clesi et al., 2016). Une évolution de la Terre, de planète réduite à oxydée, permet d'expliquer les abondances relatives de nombreux éléments dans la BSE (Fischer et al., 2015; Rubie et al., 2011, 2015).

*Figure 32 Evolution de la  $f_{O_2}$  lors de l'accrétion terrestre allant de conditions réduites (IW -5) jusqu'au conditions redox mesurées aujourd'hui. En parallèle est représenté le taux d'équilibration du noyau de l'impacteur avec l'océan magmatique, estimé pour chaque instant de l'accrétion terrestre. (Extrait de Rubie et al., 2011)*

Il a été montré que sous des conditions réduites de l'ordre de IW-5, Nb et Ta ont un comportement sidérophile (Cartier et al., 2014). Ce comportement est associé à un changement de valence de ces éléments (de +5 à +2 pour Nb et de +5 à +3 pour Ta) (Cartier et al., 2015). Le fractionnement généré entre ces deux éléments permet de reproduire le rapport Nb/Ta de la BSE ( $(Nb/Ta)_{BSE}=14\pm 0.30$ , Munker, 2003) à partir de celui des chondrites (Figure 33).



*Figure 33. Evolution du coefficient de partage de Nb (a) et Ta (b) en fonction de la fugacité d'oxygène passant de lithophile en conditions oxydées à sidérophile en conditions réduites. Les changements de comportement visibles par les ruptures de pente sont interprétés comme des changements de valence de l'élément étudié. (c) Evolution du Rapport Nb/Ta de la BSE au cours de l'accrétion terrestre en considérant une évolution de la  $f_{O_2}$  similaire à celle présentée par Rubie et al., (Extrait de Cartier et al., 2014, 2015).*

Il a également été proposé que l'appauvrissement relatif de la BSE en SSE (V, Cr) puisse être le résultat d'un équilibre chimique à très haute pression et température, en conditions oxydées (Siebert et al., 2013). Cette observation découle de l'entrée d'oxygène dans le noyau sous l'effet de la pression (Corgne et al., 2009; Fischer et al., 2015). La présence d'oxygène dans le métal favorise l'entrée de V et Cr dans cette phase, augmentant ainsi leurs coefficients de partage. Toutefois, bien que le partage de ces éléments puisse être reproduit par la formation du noyau uniquement dans des conditions oxydées ( $\approx IW-2$ ), un modèle d'accrétion à  $f_{O_2}$  constante est incapable de reproduire de plusieurs caractéristiques de la BSE (Nb/Ta, wt% FeO...), ce qui en fait un modèle inapplicable pour la suite de notre étude.

#### 5.4.3 Un vernis tardif pour expliquer les HSE.

Les concentrations d'éléments hautement sidérophiles (HSE) dans la BSE reste malgré tout inexplicée par l'influence des paramètres P, T et  $f_{O_2}$ . Bien que le coefficient de partage de ces éléments diminue avec la pression (Mann et al., 2012), ces derniers restent trop élevée pour reproduire les concentrations dans la BSE. De même, les rapports de HSE mesuré dans la BSE sont très proches de ceux observés dans les chondrites, alors que les coefficients de partages extrapolés à HP-HT engendrent des fractionnements importants entre ces éléments (Figure 34).

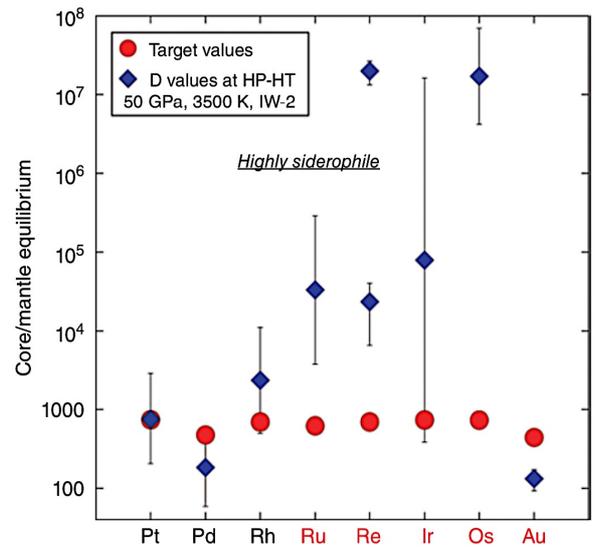


Figure 34 Résumé des partages des HSE pour un équilibre métal – silicate dans un océan magmatique profond. Les valeurs cibles représentées en rouge montrent l'absence de fractionnement de ces éléments entre eux, leurs rapports étant quasi-chondritiques. Les losanges bleus représentent les valeurs de partage obtenues expérimentalement à 50 GPa et 3500 K, montrant l'important fractionnement engendré par une équilibration chimique à haute pression, haute température. (Extrait de Siebert and Shahar, 2015)

Pour expliquer la surconcentration de HSE dans la BSE, il a été proposé que les derniers 0.4 à 1% de la masse finale de la Terre se soient accrétés après la fermeture du noyau (Brenan and McDonough, 2009; Chou, 1978; Laurenz et al., 2016). Une si faible fraction aurait un effet négligeable sur la composition de la BSE en éléments lithophiles, SSE et les MSE, et permettrait d'obtenir les valeurs de concentration en HSE obtenues pour la BSE. Toutefois, l'influence des mécanismes d'équilibre métal-silicate n'est pas totalement à exclure. Ces derniers sont encore mal contraints expérimentalement à HP-HT, et ne sont actuellement connus que par l'extrapolation d'expériences à plus basse pression-température. Il a toutefois été montré, pour certains éléments, qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir un vernis tardif pour expliquer leurs concentrations dans la BSE (Righter et al., 2008) (Figure 34). Par conséquent, si un vernis tardif est toujours nécessaire pour expliquer la présence de certain HSE dans la BSE (Ru, Re, Os), cet événement entraînerait un excès de Pt et Pd par rapport aux mesures dans la BSE. Un autre mécanisme doit alors être invoqué pour appauvrir la BSE en ces éléments jusqu'aux valeurs actuelles. Il n'en reste pas moins que les rapports quasi chondritiques des HSE dans la BSE restent un argument en faveur d'un apport tardif non négligeable de ces éléments à la Terre silicatée (Bennett et al., 2014; Mann et al., 2012), au vu des larges fractionnements engendrés par le partage métal-silicate des HSE (Figure 34).

Il a été proposé que le vernis tardif ait également apporté la majeure partie des éléments volatils observés sur Terre aujourd'hui. Cette théorie est largement remise en cause aujourd'hui, comme nous le verrons dans le paragraphe 6.3.

## **6 La Terre actuelle et la constitution de ses différents réservoirs**

### **6.1 Composition chimique de la Terre silicatée**

L'étude de la composition du noyau ne peut être réalisée indépendamment de l'étude de la composition de la Terre silicatée ou BSE. Plusieurs modèles existent, fondés sur différents raisonnements, chacun proposant les concentrations d'éléments lithophiles et sidérophiles, volatils et réfractaires, de la BSE.

Le plus utilisé d'entre eux est actuellement celui de McDonough and Sun (1995) qui s'appuie sur les rapports élémentaires mesurés dans les chondrites CI ainsi que sur des mesures directes dans les roches mantelliques. Les éléments y sont répartis selon la classification de Goldschmidt, *i.e.* les éléments lithophiles restent dans la BSE, les éléments sidérophiles sont concentrés dans le noyau et les éléments volatils sont appauvrie en fonction de leur volatilité. Par conséquent, les éléments lithophiles réfractaires (les RLE pour Refractory Lithophile Elements) ne sont pas fractionnés lors de la formation de la Terre, et leurs rapports dans la BSE sont donc, en théorie, identiques à leurs rapports dans les chondrites CI. Les concentrations en RLE dans la BSE sont donc proportionnelles à celles mesurées dans les CI, moyennant un facteur d'enrichissement identique pour tous les RLE. Ce facteur d'enrichissement est estimé à partir des concentrations absolues (Ti, Al, Sc) mesurées dans les roches du manteau supérieur remontées à la surface (McDonough and Sun font ici l'hypothèse d'un manteau chimiquement homogène sur toute son épaisseur). Pour obtenir ces abondances absolues dans le manteau, les concentrations mesurées dans les roches issues du manteau sont corrigées de la fusion partielle en supposant aucun fractionnement du Si entre le liquide et le résidu (Figure 35).

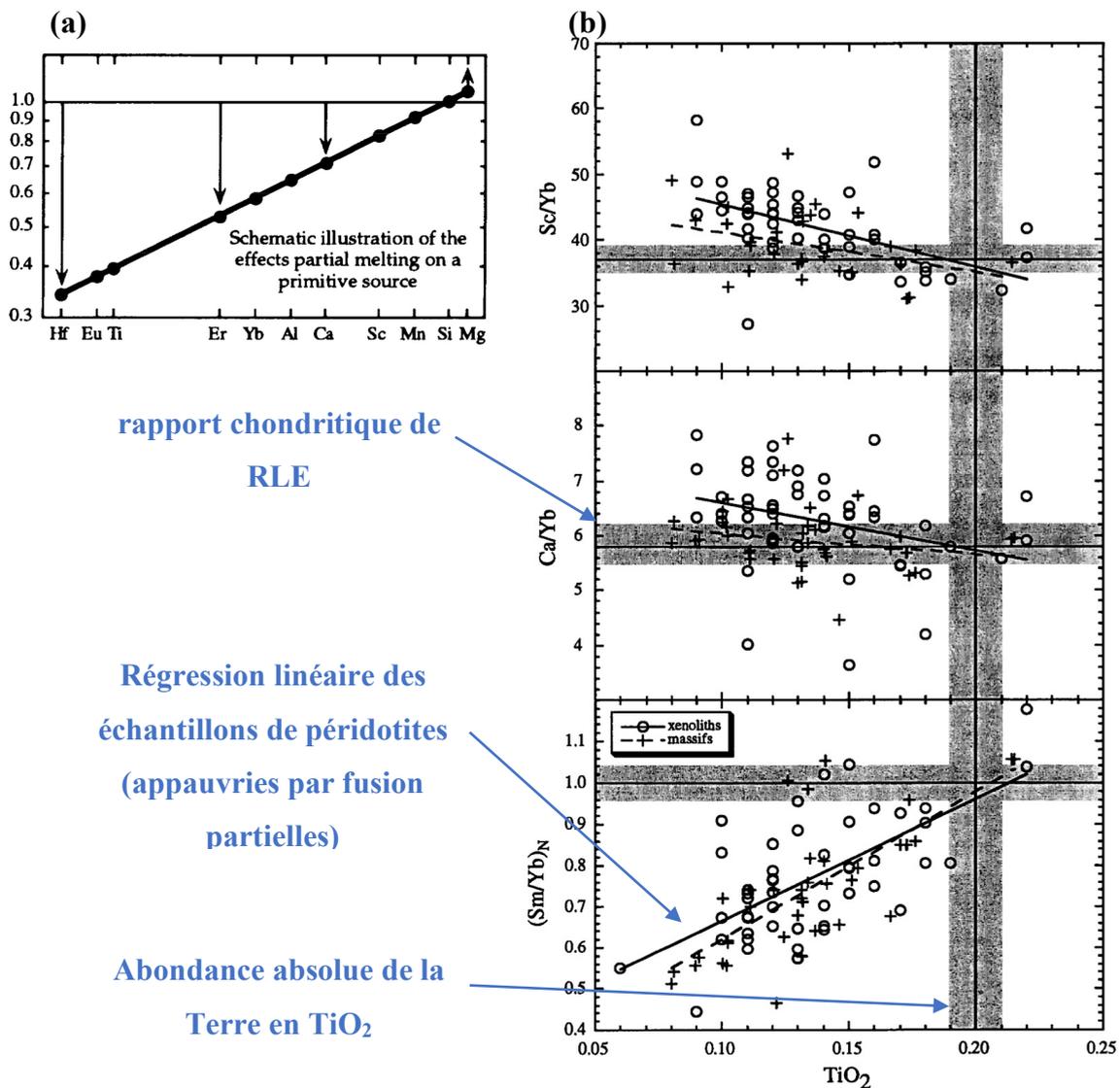


Figure 35. (a) Représentation du fractionnement résultant de l'extraction d'un liquide magmatique sur la péridotite résiduel. Le silicium n'est pas fractionné lors de la fusion partielle, et peut donc servir de pivot pour reconstituer la composition originelle de la roche. (b) Une fois la composition de la péridotite corrigée de la fusion partielle, il est possible de la comparer au rapport élémentaire de plusieurs RLE mesurés dans les chondrites. Le croisement de ces deux axes, la surface grisée représentant leurs barres d'erreurs estimés, recoupe les alignements formés par les échantillons du manteau (péridotites massives et xénolites). (Extrait de McDonough and Sun, 1995)

Le modèle de McDonough and Sun (1995), propose donc pour la BSE un facteur d'enrichissement de 2.75 des concentrations chondritiques en RLE. On obtient alors une valeur de base, normalisée aux chondrites CI, et tout écart d'un rapport élémentaire par rapport à cette valeur s'explique par le caractère sidérophile (et/ou chalcophile) ou bien par la volatilité d'un élément, évalué à partir des rapports mesurés dans diverses péridotites. Ces combinaisons permettent de construire une composition globale de la BSE.

Cette méthode est qualifiée d'approche "pyrolitique" car celle-ci est fondée sur le calcul de la composition d'un manteau supérieur qui n'a pas connu de fusion, à partir d'échantillons remontés à la surface. Cette composition pyrolitique donne par fusion partielle, les magmas basaltiques arrivant en surface.

Une approche similaire est utilisée par (Palme and O'Neill, 2003, mis à jour en 2014), qui s'appuient sur une plus large gamme de météorites pour estimer le comportement des éléments les uns par rapport aux autres. Leur approche pour obtenir le facteur d'enrichissement de la BSE en RLE est un peu différente, ces derniers utilisant les abondances en CaO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour calculer ce facteur d'enrichissement, qu'ils estiment à 2.83. Cependant, les applications de l'approche pyrolytique évoquées ci-dessus souffrent de l'incertitude inhérente à la mesure source, ainsi que d'un traitement statistique discutable de ces incertitudes. Plus récemment, Lyubetskaya and Korenaga (2007) proposent d'intégrer la dispersion des données de péridotites à leurs modèles, via une étude statistique qui reste à ce jour encore la plus exhaustive. Ils déterminent la composition du manteau primitif sur la droite de fusion partielle formée par les péridotites et intègrent la variance de l'échantillon statistique de départ au modèle final de composition de la BSE. Bien que leur modèle reste similaire aux précédents dans leur quantification des abondances de Mg, Si et Fe dans la Terre silicatée, ils trouvent un facteur d'enrichissement en RLE significativement plus bas ( $\sim 2.16 \pm 0.37$ ). Leur modèle est appauvri de plus de 20% en de nombreux éléments incompatibles (notamment U, Th, K et REE) par rapport aux précédentes estimations.

D'autres approches ont également été considérées pour tenter de construire la BSE (Allègre et al., 1995, 2001). Cette méthode ne se restreint pas à assimiler la Terre à une composition chondritique particulière, mais considère notre planète comme faisant partie d'un continuum d'objets au sein du Système Solaire. Les abondances en RLE sont déterminées à partir de la corrélation de leurs rapports dans les météorites et les roches du manteau terrestre. Les rapports élémentaires impliquant un élément sidérophile sont ensuite déterminés par la tendance formée par les chondrites dans un diagramme sidérophile/lithophile vs lithophile/lithophile (Figure 36). La composition du noyau est déduite par différence (Allègre et al., 1995).

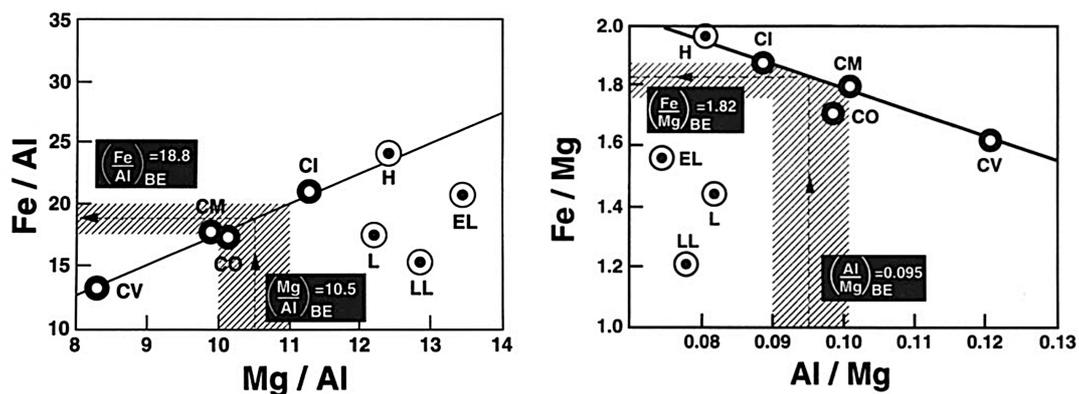


Figure 36. Evolution des rapports élémentaires (a)  $Fe/Al$  vs  $Mg/Al$  et (b)  $Fe/Mg$  vs  $Al/Mg$  entre les différentes chondrites. Les chondrites carbonées forment une droite qui permet, en considérant le rapport de deux éléments lithophiles réfractaires dans la BSE comme représentatif de leur rapport dans la Terre entière (BE pour Bulk Earth) de déduire les rapports élémentaires comprenant un élément sidérophile. (Extrait de Allègre et al., 1995).

Cette méthode ne fait pas intervenir de coefficient d'enrichissement généralisé pour déterminer les abondances en RLE dans la BSE. L'abondance de chaque élément est calculée de façon systématique, sans hypothèse *ad hoc* sur leurs enrichissements, à partir d'un quelconque matériel de départ. Nous avons toutefois calculé ce coefficient d'enrichissement *a posteriori* en utilisant la composition CI utilisée par McDonough and Sun, 1995, pour les terres rares légères. Nous obtenons des valeurs comprises entre 1.75 et 1.78, bien inférieures à celles proposées par McDonough and Sun, (1995) et Palme and O'Neill, (2014), mais qui se rapprochent de celles proposées par Lyubetskaya and Korenaga (2007).

Les applications de cette méthode ont ensuite été élargies aux éléments volatils (Allègre et al., 2001). Ils démontrèrent que les chondrites carbonées forment une droite dans n'importe quel diagramme de rapport d'éléments volatils et modérément volatils, la position relative des chondrites CI, CM, CO et CV étant toujours la même (Figure 37). La position de la Terre sur cette droite varie en fonction du caractère volatil des éléments considérés. Les abondances en éléments réfractaires de la Terre sont proches de celles des CI alors que celles des éléments volatils se rapprochent d'avantage des CV. Une telle systématique permet l'établissement d'une échelle de volatilité basée sur la position relative de la Terre sur cette droite (Allègre et al., 2001), en accord avec les températures de condensation de ces éléments, obtenues indépendamment (Lodders, 2003).

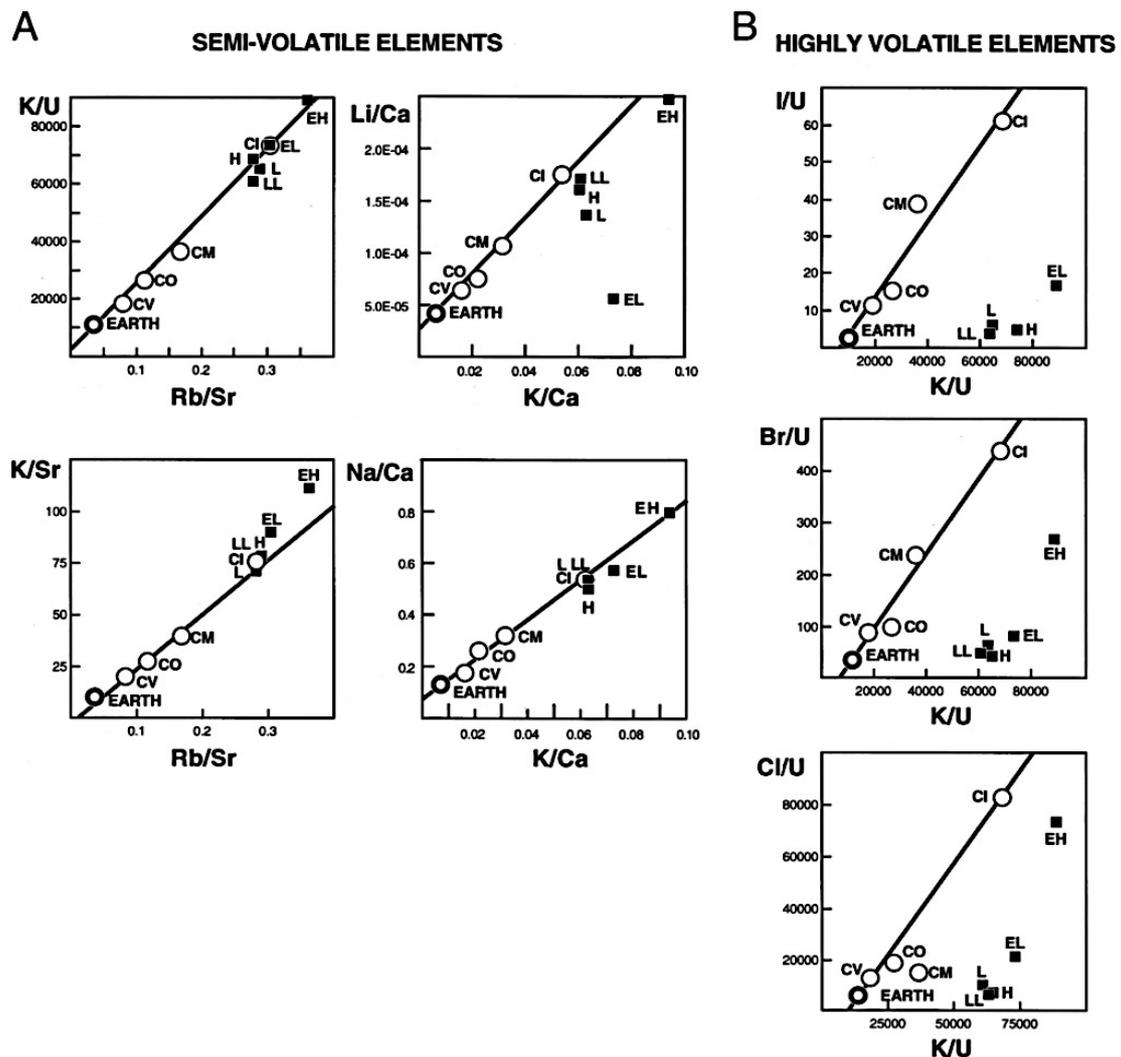


Figure 37. Rapports élémentaires d'éléments volatils normalisés à un élément réfractaire. Ces diagrammes montrent la Terre alignée avec les chondrites carbonées, tous ces objets conservant la même organisation le long de cette droite, la Terre formant un pôle de cette alignement (Extrait de Allègre et al., 2001).

Il existe donc plusieurs modèles de composition de la Terre silicatée, fondés sur différentes hypothèses, mais débouchant tous sur une composition cohérente de la Terre en éléments majeurs. Des différences sont toutefois observables entre les abondances d'éléments traces (notamment les RLE) dans la BSE qui peuvent présenter des variations relatives de plus de 150% d'un modèle à l'autre. Dans notre étude, nous appliquons une approche différente. Une fois le partage d'un élément entre métal et silicate clairement établi en fonction des paramètres thermodynamiques du système, nous modélisons la formation de la planète comme la croissance de deux réservoirs (métal et silicate) alimentés en matériel de composition chondritique. Nous utilisons les résultats des nombreuses études antérieures pour contraindre les conditions de pression, température et fugacité d'oxygène à l'œuvre afin

d'observer la répartition des éléments étudiés entre les deux réservoirs. En comparant les concentrations obtenues avec les propositions des différents modèles évoqués ci-dessus, il nous est possible de mieux contraindre la composition des différents réservoirs, la composition des briques élémentaires, ainsi que les conditions de formation du noyau métallique au sein de l'océan magmatique.

### **6.1 Contraintes établies sur la composition du noyau ?**

Le noyau actuel correspond à 32% de la masse et 16% du volume de la planète Terre. La limite manteau-noyau est caractérisé par des pressions d'environ 136 GPa pour des températures dépassant 4000 K. Sa composition, bien que contrainte par les nombreuses observations évoquées précédemment, reste malgré tout mal comprise.

Outre les expériences de partages des éléments chimiques à hautes pressions et températures, d'autres mesures telles que la vitesse des ondes sismiques ou la conductivité électrique et thermique du milieu peuvent nous permettre d'en comprendre davantage sur la composition du cœur de la Terre.

Dès 1952, Birch proposait que le noyau terrestre devait être composé à ~10 wt% d'éléments légers pour expliquer le déficit de densité par rapport au fer pur, observé lors du passage des ondes sismiques. Le nickel, bien présent dans le métal météoritique, n'altère pas la densité du fer métal, et d'autres éléments doivent être invoqués pour expliquer ce déficit. Le noyau est donc supposé contenir des éléments légers (Si, O, S, C, H...) en concentration non négligeable (Allègre et al., 1995; Poirier, 1994). La présence de ces impuretés dans le noyau doit avoir des effets notables sur la structure du métal, sa compressibilité, le profil de vitesse des ondes sismiques le traversant. Une revue détaillée de ces analyses in-situ est disponible dans Hirose et al. (2013).

Un consensus a été trouvé autour de la présence de Si dans le noyau. Le rapport Mg/Si du manteau supérieur (~1,3) étant significativement plus élevé que celui des chondrites (~1), il a été proposé que le "Si manquant" soit stocké dans le manteau inférieur et/ou le noyau. Allègre et al. (2001), calculèrent par une approche cosmochimique que l'appauvrissement du manteau supérieur en Si pouvait être équilibré par 7,3 wt% Si dans le noyau, ce qui en ferait l'élément léger le plus concentré dans le noyau. Il a également été montré expérimentalement que l'entrée de Si dans la phase métallique est favorisée à haute pression (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Fischer et al., 2015; Gessmann et al., 2001; Siebert et al., 2012). Cette théorie fut

renforcée par la mesure d'anomalies isotopiques en Si entre la Terre et les chondrites explicables par le fractionnement du Si par son partage dans le métal (Fitoussi and Bourdon, 2012; Ziegler et al., 2010). Ces études suggérèrent 6 wt% Si dans le noyau (Ziegler et al., 2010).

En plus de Si, O est également un bon candidat pour entrer dans le noyau. Si ayant condensé sous forme SiO<sub>2</sub>, la dissolution de Si dans le noyau a du libérer une quantité non négligeable de O dans le manteau primitif, participant à l'oxydation de la Terre durant sa croissance (O'Neill et al., 1998). A basses pressions, O et Si sont mutuellement exclusifs dans la phase métallique (Kawazoe and Ohtani, 2006), cette tendance s'inverse à haute pression (Takafuji, 2005). Plus récemment, des expériences à haute pression montrèrent que l'affinité de O pour le métal liquide augmente avec la pression, en particulier au-delà de 40 GPa (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Corgne et al., 2009; Siebert et al., 2012). Fischer et al. (2015) réussirent à produire des échantillons contenant près de 11,3 wt% O à 100 GPa et 5700 K. Ces valeurs sont toutefois peu représentatives de la composition du noyau, au vu de la densité de ce dernier. La plupart des études s'accordent sur la nécessité d'une présence minimum de 1-2 wt% O (Rubie et al., 2011; Wood et al., 2006). Blanchard et al. (2015), proposèrent un minimum de 2wt% O dans le noyau, nécessaire pour expliquer les concentrations de gallium dans la BSE. Toutefois la concentration maximum de cet élément dans le noyau reste encore source de débat. Allègre et al. (2001) et Badro et al. (2015) proposèrent un noyau contenant jusqu'à 5 ou 6 wt% O. De récentes paramétrisations (Fischer et al., 2015) du comportement de Si et O ont permis de mieux contraindre le partage de ces éléments au cours de l'accrétion terrestre en fonction des conditions de pressions, température et de fugacité d'oxygène. Il en résulte un noyau contenant  $8.5 \pm 1.4$  wt% de Si et  $1.6 \pm 0.3$  wt% de O, ce qui est cohérent avec les observations faites précédemment. Plus largement, tout modèle parvenant à reproduire la composition de la BSE présente un noyau avec O et Si comme éléments légers les plus concentrés, avec toujours plus de Si que de O (Fischer et al., 2017).

Le soufre est un élément sidérophile dont la présence dans le noyau est peu discutée. S est également un élément volatil, appauvri dans la BSE par rapport à la droite d'appauvrissement en volatile de la Terre (Figure 38).

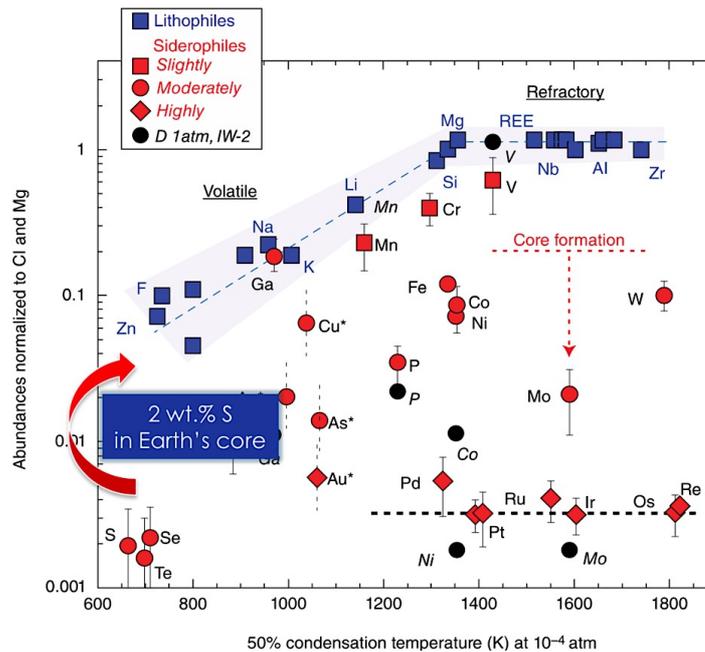


Figure 38 Concentrations des éléments sidérophiles (rouge) et lithophiles (bleu) dans la BSE, normalisés aux chondrites CI et à Mg. Les éléments sidérophiles se retrouvent en dessous de la droite de volatilité du fait de leur partage dans le noyau. Une concentration de 2 wt% de S dans le noyau suffit à expliquer l'appauvrissement de cet élément (ainsi que de plusieurs éléments chalcophiles par rapport à la droite de volatilité (modifié à partir de Siebert et Shaha, 2015).

La concentration à hauteur de 2 wt% de S permettrait de ramener son abondance sur Terre sur la courbe de volatilité (Allègre et al., 2001 ; Dreibus and Palme, 1996 ; McDonough, 2014). Cette valeur fut par la suite confirmée expérimentalement (Boujibar et al., 2014; Suer et al., 2017). Il a toutefois été proposé que l'incorporation de quantité bien plus élevées de soufre lors des derniers stades d'accrétions (Wohlens and Wood, 2015). Cet enrichissement fut proposé pour donner le rôle de réservoir caché de Nd au noyau métallique et ainsi expliquer l'anomalie en  $^{142}\text{Nd}$  observé dans la BSE par rapport aux chondrites (Boyet and Carlson, 2005). Cet enrichissement en S du noyau permettrait également l'entrée d'éléments radioactifs (U, Th) dans le noyau, engendrant le démarrage de la géodynamo par dégagement de chaleur (Wohlens and Wood, 2017). La pertinence de ces arguments sera discutée dans les chapitres 4 et 5 de ce manuscrit. Toujours est-il que les concentrations en soufre proposées dans le noyau contredisent les observations cosmochimiques (Allègre et al., 2001; Dreibus and Palme, 1996; Palme and O'Neill, 2014) et sont bien supérieures aux concentrations nécessaires pour expliquer l'appauvrissement de la BSE en éléments dit chalcophiles (Se, Te, Cu...), qui suivent le S dans le noyau (Rose-Weston et al., 2009; Savage et al., 2015).

Le carbone et l'hydrogène sont des éléments plus volatils que le soufre et leur présence dans le noyau est vraisemblablement ultra minoritaire, au vu des récentes données expérimentales (Clesi et al., 2018; Li et al., 2016).

En résumé, la composition du noyau la plus consensuelle à l'heure actuelle est dominée par le Si (entre 6 et 9 wt%). La présence de soufre à hauteur de ~2wt% est également vraisemblable. Le contenu en O reste variable en fonction des études, avec un minimum de 1 à 2 wt%, et un maximum pouvant atteindre 6 wt%. Ces valeurs seront discutées dans la suite de notre étude. De nouvelles contraintes géochimiques sont nécessaires pour affiner les modèles de composition de la Terre et de ces différents réservoirs.

## 6.2 L'appauvrissement de la Terre en éléments volatils

Les phénomènes de condensation/évaporation sont à l'origine de fractionnements élémentaires entre éléments volatils en fonction de leur degré de volatilité. Ces fractionnements sont visibles dans l'ensemble des objets du Système Solaire, les chondrites, comme la Terre, étant appauvries relativement à la photosphère Solaire (représenté par les CI). Les éléments présentant un caractère volatil peuvent également présenter un caractère sidérophile (ou chalcophile). L'appauvrissement d'un élément dans la BSE par rapport au CI (Figure 38) peut donc découler aussi bien de la formation du noyau que de processus d'évaporation / condensation. Comprendre l'importance respective de ces deux processus ainsi que leurs chronologies est alors nécessaire pour clairement contraindre le contenu et la formation des différents réservoirs composant la Terre.

Ce degré de volatilité est le plus souvent représenté par la température de demi-condensation de l'élément d'intérêt (Lodders, 2003). On distingue ainsi plusieurs catégories en fonction de la température de demi-condensation (*i.e.* la température pour laquelle la moitié de l'abondance d'un élément se trouve dans le condensat) : réfractaires ( $T_{50\% \text{ condensation}} = 1400 - 1800 \text{ K}$ ), modérément réfractaires ( $T_{50\% \text{ condensation}} = 1250 - 1350 \text{ K}$ ), modérément volatils ( $T_{50\% \text{ condensation}} = 640 - 1230 \text{ K}$ ) et très volatils ( $T_{50\% \text{ condensation}} < 640 \text{ K}$ ) ( Figure 39). Ces températures de condensation sont calculés à partir des enthalpies et entropies de formation des condensats de ces éléments et sont donc fonctions de la composition du gaz environnant ainsi que de la pression. La classification la plus couramment utilisé des éléments volatils est celle de Lodders, (2003) qui s'intéresse au refroidissement de la nébuleuse solaire, un gaz à basse pression ( $10^{-4}$  bars), riche en hydrogène. Cette classification a été réévalué récemment



2014). Les deux hypothèses les plus discutées à l'heure actuelle suggèrent que l'appauvrissement en éléments volatils de la Terre soit dû à leur volatilisation après accréation lors d'impacts ou bien résulterait de processus antérieurs à l'accréation planétaire, prenant place dans la nébuleuse Solaire (à noter que ces deux scénarii ne sont pas mutuellement exclusifs).

L'hypothèse des impacts suggère que l'énergie dégagée par ces derniers lors de l'accréation terrestre était suffisante pour fractionner les éléments les plus volatils par rapport aux éléments réfractaires (Halliday, 2004). Dans ce modèle, la Terre a pu assimiler les éléments volatils présents dans les chondrites carbonées, mais les aurait perdus lors d'impacts tardifs. Cette hypothèse permet d'expliquer facilement pourquoi la composition de la Terre est appauvrie en éléments volatils par rapport à la composition de ces briques élémentaires. Toutefois cette théorie peine à expliquer l'absence de fractionnement isotopique que l'on pourrait observer suite à des processus de volatilisation/ condensation sur Terre. La perte d'éléments volatils suite à une volatilisation lors de l'accréation est supposée engendrer un fractionnement dépendant de la masse, les isotopes légers d'un élément se retrouvant enrichis dans la phase vapeur. Cependant, les isotopes stables de K, un élément modérément volatil, ne montrent pas de variations isotopiques entre les roches terrestres et les chondrites CI (contrairement à la Lune, qui est enrichie en isotopes lourds de K, suite à la condensation partielle de vapeur résultant de l'impact de Théia) (Wang and Jacobsen, 2016). Il a également été observé que la Terre est appauvrie en isotopes lourds de Zn de près de 0.1‰ par rapport au CI, ce qui est l'exact opposé de ce qui est attendu d'un épisode de volatilisation (Moynier et al., 2006).

De la même façon, l'étude du rapport Mn/Na de la BSE montre que celui-ci est chondritique, ce qui peut paraître paradoxal au vu du comportement de ces éléments (Mn= sidérophile, modérément volatil ; Na= lithophile, modérément volatil ; cf. Figure 38). Une fois corrigé des effets de la formation du noyau, le rapport Mn/Na terrestre se retrouve aligné sur la droite de fractionnement des éléments volatils formés par les chondrites (Figure 40) Ceci suggère que la Terre est le résultat de l'accréation d'un matériel similaire aux météorites primitives, bien que plus appauvrie en éléments volatils, et aurait conservé cette signature lors des épisodes d'impacts (Siebert et al., 2018).

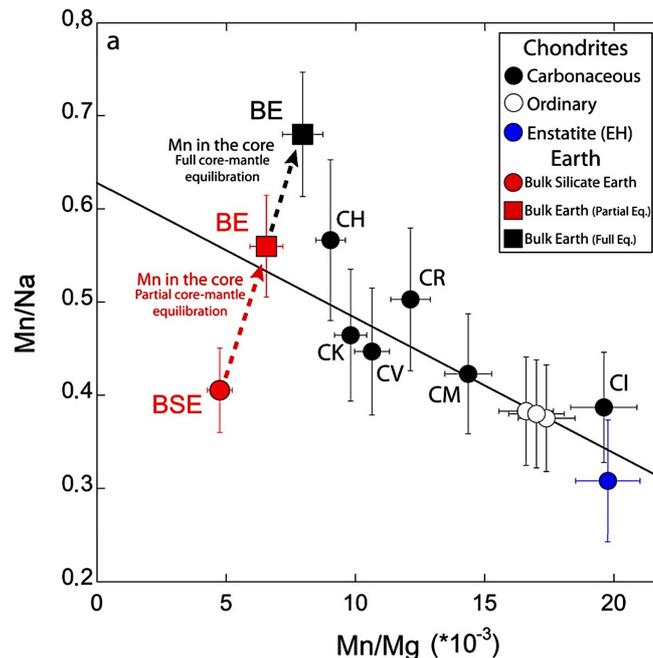


Figure 40. Evolution du rapport Mn/Na vs Mn/Mg entre les différents objets du Système Solaire. En ajoutant la composition du noyau à la BSE (formant ainsi la Bulk Earth), il est possible de reproduire le fractionnement en éléments volatils observé entre les chondrites, la BE formant un pôle appauvri en volatils. Cet appauvrissement serait donc précoce, et non le résultat d'une volatilisation lors d'impact (Extrait de Siebert et al., 2018).

De même, les éléments alcalins, qui présentent des masses atomiques différentes pour des degrés de volatilité similaires, montrent des appauvrissements similaires dans la BSE, ce qui semble également contradictoire avec une volatilisation lors de l'accrétion (McDonough et al., 1992). L'ensemble de ces observations est donc en faveur d'un appauvrissement du matériel à l'origine de la Terre avant son accrétion.

### 6.2.2 Matériel source des éléments volatils sur Terre

Une grande partie des matériaux constitutifs de la Terre se sont formés à l'intérieur de la "snow-line", qui représente la distance héliocentrique au-delà de laquelle l'eau se solidifie (Ciesla and Cuzzi, 2006). Les éléments volatils n'intègrent les phases condensées qu'à basse température, ce qui laisse supposer que leur enrichissement dans le condensat est d'autant plus important que ces objets se sont formés loin du Soleil. On a longtemps considéré que les éléments volatils ont pu arriver sur Terre par un apport de comètes et/ou de chondrites carbonées (Albarède et al., 2013), lors d'une phase d'accrétion assimilable au vernis tardif ayant apporté les éléments hautement sidérophiles présents dans la BSE. Toutefois, les calculs réalisés sur les HSE montrent que le vernis tardif ne peut pas représenter plus de 1% de la masse accrétée par la Terre (Brenan and McDonough, 2009; Chou, 1978; Laurenz et al.,

2016). Or, les abondances en éléments volatils observées sur Terre ne peuvent pas être reproduites par une accrétion contenant moins de 10-15 % de matériel ayant une composition similaire aux chondrites carbonées (Braukmüller et al., 2019). De même, les appauvrissements observés dans la BSE en éléments sidérophiles et chalcophiles par rapport aux éléments lithophiles de volatilité égale, impliquent l'accrétion de ces éléments avant la fermeture du noyau. De même, les modèles de Nice et du Grand Tack ont montré qu'il était possible d'intégrer des objets formés dans le Système Solaire à l'accrétion des planètes telluriques par mélange radial de ces objets. Il est donc plus probable d'envisager une accrétion continue d'éléments volatils tout au long de la formation de la Terre.

L'étude des rapports d'isotopes stables permet de contraindre l'origine des éléments volatils. L'étude des rapport D/H et  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  permet d'établir l'origine majoritairement chondritique, et non cométaire de ces éléments (Marty, 2012). Au vu des signatures D/H mesurées sur les comètes (notamment grâce à la mission ROSETTA), bien supérieures à celles de la Terre, la contribution cométaire aux abondances terrestres ne peut dépasser 1% (Marty et al., 2016). La composition isotopique du Xénon cométaire présente quant à elle une anomalie en isotopes lourds qui correspond à l'atmosphère primitive terrestre. Près de 22% du Xénon terrestre pourraient donc être issus de matériel cométaire (Marty et al., 2017).

Les abondances en éléments volatils de la Terre sont donc déterminées par le matériel chondritique dont elle découle. Toutefois, les concentrations en éléments volatils dans les chondrites étaient jusqu'à récemment peu contraintes. Braukmüller et al. (2019) mirent en évidence un motif d'appauvrissement en éléments volatils (par rapport au CI) commun à la Terre et plusieurs chondrites carbonées.

Le modèle canonique considère qu'un élément est d'autant plus appauvri (par rapport au CI) qu'il est volatil (Figure 38), sur Terre comme dans les chondrites carbonées. Des mesures récentes de composition des chondrites carbonées (Allègre et al., 2001; Braukmüller et al., 2018), ont toutefois montré l'existence d'un plateau d'appauvrissement pour les éléments les plus volatils (Figure 41), ces derniers n'étant pas fractionnés selon leur degré de volatilité. La présence de ce plateau pour les éléments les plus volatils permettrait de résoudre certains paradoxes vis à vis de la composition de la Terre et ses briques élémentaires. Avec le modèle canonique de volatilité, l'Indium, qui est un élément hautement volatil, était considéré en surabondance sur Terre. Cela n'a plus lieu d'être si la Terre présente le même plateau d'appauvrissement que les chondrites carbonées (Wang, 2019).

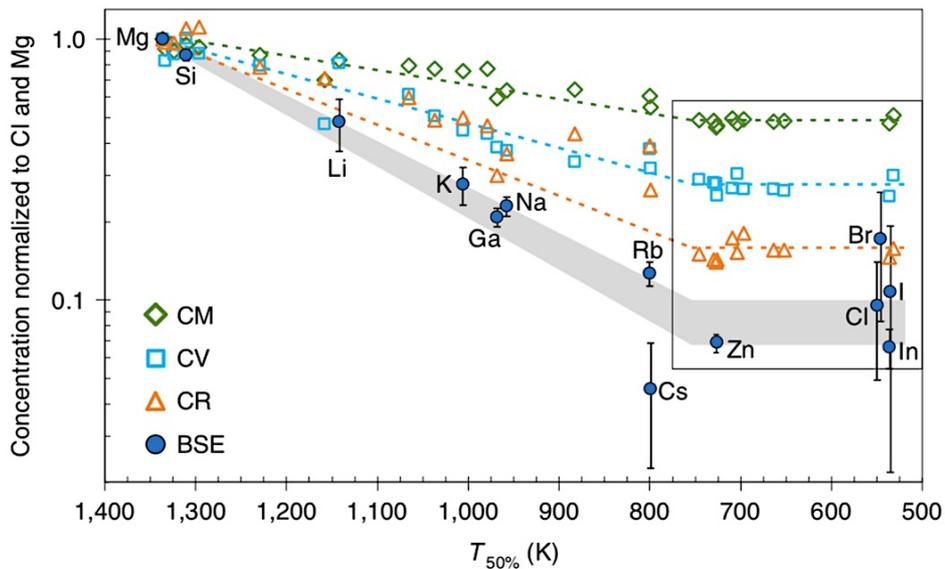


Figure 41. Description des motifs d'appauvrissement en éléments volatils observés dans différentes chondrites carbonées, une fois normalisé au chondrites CI et Mg. Ce motif appliqué aux abondances d'éléments volatils dans la BSE est cohérent avec plusieurs concentrations mesurées. (Extrait de Braukmüller et al., 2019)

Nous l'avons vu précédemment avec le rapport Mn/Na de la BSE (Siebert et al., 2018), le motif formé par les éléments volatils sur Terre peut toutefois être obscurci par le caractère sidérophile de certains éléments, dont l'appauvrissement dans la BSE peut alors être le résultat (tout ou partie) de leur entrée dans le noyau. Des éléments très volatils comme le zinc et l'indium, classiquement considérés comme sidérophiles semblent toutefois être retenus dans la BSE. Des expériences menées à hautes pressions et températures montrent que ces derniers deviennent lithophiles dans les conditions de formation du noyau terrestre (Mann et al., 2009), ce qui en fait de bon point d'ancrage pour définir le plateau d'appauvrissement de la Terre en éléments volatils (Figure 42). La formation du noyau devrait donc pouvoir expliquer l'appauvrissement de certains volatils par rapport à ce plateau, à l'instar du cadmium (Wang et al., 2016).

Ces similitudes entre la Terre et les chondrites carbonées vis à vis des éléments volatils peuvent sembler en contradiction avec l'ensemble des anomalies isotopiques précédemment évoquées qui présentent la Terre comme plus proche des chondrites à enstatite.

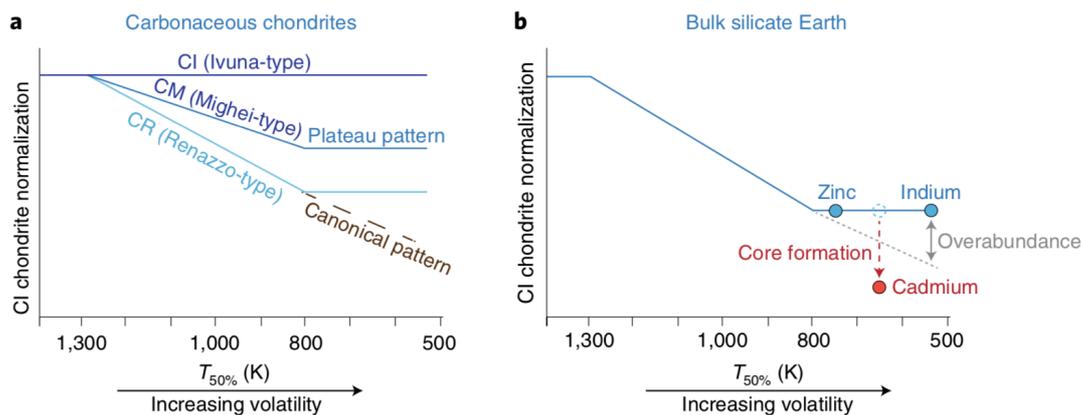


Figure 42. (a) Comparaison schématique du motif de volatilité canonique et du motif de volatilité proposé par Braukmüller et al. (2019), proposé à partir des observations faites sur les chondrites carbonées. (b) Dans le modèle canonique, l'indium serait considéré en surabondance dans la BSE par rapport aux autres éléments volatils, alors qu'un motif chondritique de volatilité corrige ce décalage. A l'inverse, l'appauvrissement en cadmium par rapport au plateau de volatilité peut être expliqué par son accumulation dans le noyau métallique. (Extrait de Wang, 2019)

Braukmüller et al. (2019) proposent que la Terre soit formée en majorité par des objets issus du même réservoir nucléosynthétique que les chondrites à enstatite, mais possédant une composition élémentaire proche des chondrites carbonées. Une autre possibilité, également évoquée par ces auteurs, est de considérer l'appauvrissement extrême en volatils de la Terre par rapport à toutes les compositions de chondrites carbonées, comme le reflet d'un mélange de matériel réduit accréte précocement dans l'histoire de la Terre, et de matériel oxydé arrivé d'un autre réservoir, enrichi en éléments volatils. Un matériel de composition similaire aux chondrites à enstatite pourrait donner à la Terre sa signature isotopique. Cette signature serait ensuite faiblement impactée par l'accrétion de matériels issus du Système Solaire externe apportés par la dynamique des géantes gazeuses. Ce matériel chondritique, condensé dans une région plus froide, aurait enrichi la Terre en éléments volatils, ce qui est cohérent avec la signature isotopique des plus volatils d'entre eux (Marty, 2012; Marty et al., 2017). Il a été montré que les abondances d'éléments volatils dans la BSE peuvent être obtenues par l'ajout de 10-15wt% d'une composition type CI (davantage s'il s'agit d'une autre chondrite carbonée), ce qui n'est pas incompatible avec les plus récents modèles isotopiques de mélange de briques élémentaires (Tableau 1). Ces derniers reproduisent la signature isotopique de la Terre avec l'accrétion de 70 à 90% de matière ayant une composition type chondrites à enstatite, laissant la place pour un matériel plus oxydant, telles que les chondrites carbonées (Dauphas, 2017; Warren, 2011). Ce matériel oxydé est également nécessaire pour reproduire les conditions oxydantes du manteau, et son contenu en FeO (Clesi et al., 2016).



# CHAPITRE 2. APPROCHES EXPERIMENTALES ET ANALYTIQUES

Ce chapitre vise à détailler l'ensemble des techniques utilisées lors de la synthèse des échantillons utilisés dans ces études ainsi que les diverses méthodes d'analyse employées pour contraindre le comportement des éléments, ainsi que leurs valences dans le contexte d'océan magmatique.

## 1 Choix et préparation des poudres de départ

Dans l'objectif d'étudier le partage des éléments chimiques lors de la différenciation métal – silicate, nous avons décidé de fonder nos expériences sur une composition chimique la plus proche des plus probables briques élémentaires de la Terre. Nous choisissons de partir de la chondrite à enstatite Hvittis (EL6), pour la composition des poudres de départ. Celle-ci présente pour avantage d'être un système initialement réduit et en partie équilibré. Sa composition en éléments majeurs est détaillée dans le Tableau 2.

Afin que les éléments lithophiles étudiés soient détectables dans les phases métalliques de nos échantillons à l'ICP-MS, nous avons dopé nos poudres initiales en ces derniers via des solutions mono-élémentaires standards pour ICP-MS, concentrées à 1000 ppm. Après évaporation du solvant (acide nitrique), le résidu obtenu a été ajouté à la poudre Hvittis et homogénéisé.

Après plusieurs tentatives de synthèse d'échantillon trop pauvres en REE pour obtenir une analyse reproductible dans le métal, un dopage minimum de la poudre initiale de  $10^3$  à  $10^4$  ppm par élément fut établi pour analyser le métal d'échantillons présentant des coefficients de partage allant jusqu'à  $10^6$ . Pour éviter de trop fortes concentrations dans nos échantillons et rester dans le domaine d'applicabilité de la loi de Henry, l'étude des Terres Rares (chapitre 5) fut limitée aux 7 éléments les plus légers, eux-mêmes répartis dans deux solutions de dopage différentes : La, Ce, Pr, Nd et Sm dans l'une, et Nd, Sm et Eu, Gd dans l'autre, pour des concentrations allant de 1500 ppm à 1 wt%. L'étude portant sur les éléments alcalins (chapitre 6) fut réalisé à partir d'une poudre de base Hvittis enrichie en Li, Na, K, Rb et Cs à hauteur de 1 wt% par élément, ainsi que des expériences antérieures synthétisées à partir d'une poudre de composition type CI, dopé en K.

L'étude de la valence des éléments U et Th (chapitre 4.3) nécessita la synthèse d'échantillons avec une phase silicatée présentant des surfaces homogènes et amorphes. Les verres obtenus à partir de compositions chondritiques présentant très souvent des cristallisations de trempe, nous avons utilisé des poudres initiales de composition type MORB. Ces poudres furent synthétisé avec différentes concentrations en FeO, afin de varier l'état redox des échantillons obtenus. Cette dernière fut synthétisée à partir de poudres d'oxydes, et dopée en U et Th via des solutions mono-élémentaires à hauteur de 2 wt%. La composition des poudres de départ est détaillée dans le Tableau 2.

Éléments	Hvittis	MORB.A	MORB.B	MORB.C
SiO <sub>2</sub>	40.89	46.45	49.27	51.53
MgO	23.27	15.58	16.51	17.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.81	6.8	7.2	7.53
CaO	1.50	11.42	12.1	12.64
Na <sub>2</sub> O	0.87	2.8	2.97	3.1
K <sub>2</sub> O	0.28	3.53	3.53	3.53
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hvittis) / FeO (MORB)	30.45	10	5	1
K <sub>2</sub> O	0.28			
MnO	0.18			
TiO <sub>2</sub>	0.08			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.30			
Th		1.75	1.75	1.75
U		1.76	1.76	1.76
Total	99.62	100.0	100.0	100.0

Tableau 2. Composition en éléments majeurs (wt%) de la poudre Hvittis utilisé dans cette étude (mesure réalisés par M.Boyot) et des poudres MORB utilisées dans ce travail.

L'étude du partage métal-silicate de U et Th (chapitre 4) fut menée à partir d'échantillons préexistants (présentée dans Bouhifd et al., 2013) sur lesquels de nouvelles analyses ont été réalisées.

Dans l'objectif d'obtenir des surfaces suffisamment grandes pour l'analyse, la moitié de la poudre finale (en masse) est composée d'un alliage métallique essentiellement constitué de fer, de nickel ou d'une proportion plus ou moins importantes de silicium (jusqu'à 30 wt% de la phase métallique). L'ajout de silicium métallique à la poudre finale permet de contrôler la fugacité d'oxygène en déplaçant l'équilibre décrit dans l'équation 2. 1 dans le sens de l'appauvrissement de la phase silicatée en FeO, favorisant la réduction de l'échantillon.



Pour certaines préparations, l’alliage métallique fut remplacé par un sulfure de Fer (FeS) afin d’étudier l’impact de la teneur en soufre du système sur le comportement des éléments étudiés.

Le mélange des poudres s’effectue dans un mortier en agate sous éthanol pendant 30 minutes. L’éthanol est ensuite évaporé et la poudre récupérée. L’ensemble des poudres fabriquées est détaillé dans le Tableau 3.

Études	Poudre silicatée	Éléments ajoutés	Poudres métalliques
REE	Hvittis	La, Ce, Pr, Nd, Sm	Fe, Ni (15%)
			Fe, Si (10%)
			Fe, Si (20%)
			Fe, Si (30%)
			FeS
		Nd, Sm, Eu, Gd	Fe, Ni (15%)
			Fe, Si (10%)
			Fe, Si (20%)
			Fe, Si (30%)
			FeS
Alcalins	Hvittis	Li, Na, K, Rb, Cs	Fe
			Fe, Si (10%)
			Fe, Si (30%)
			FeS
U, Th Valence	MORB.A	U, Th	Fe
			Fe, Si (2%)
	MORB.B	U, Th	Fe
			Fe, Si (5%)
	MORB.C	U, Th	Fe
			Fe, Si (10%)

Tableau 3. Ensemble des poudres réalisées pour les diverses études de cette thèse. Entre parenthèse se trouve la proportion massique de la phase métallique représentée par l’élément en question.

## 2 Expériences en presse multi-enclumes

Les expériences de partage métal-silicate à l’état liquide ont été réalisées sur les presses 1000 et 1500 tonnes du Laboratoire Magmas et Volcans. La section suivante présentera le choix des matériaux pour l’encapsulation de l’échantillon, suivie d’une section présentant les détails d’un assemblage haute pression pour presse multi- enclume.

### 2.1 Choix des matériaux

Pour des expériences réalisées à des pressions inférieures à 6 GPa, toutes les poudres de départ (excepté certaines expériences tests) ont été chargées dans des capsules cylindriques en graphite. Nous avons choisi ce matériau afin d'éviter au maximum les réactions et les diffusions entre la poudre et la capsule. En conditions réductrices, le graphite est inerte. Par rapport à d'autres matériaux, le risque de modifier la composition de l'échantillon ou fondre la capsule à haute température (problèmes rencontrés avec des capsules en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{MgO}$ ) est moindre. La phase métallique est alors saturé en carbone.

En revanche, pour des pressions supérieures à 10 GPa, le graphite se transforme en diamant. Cette transformation s'accompagne d'un changement de volume qui peut amener à la fuite de l'échantillon à l'état liquide, et rend le polissage nécessaire à l'analyse beaucoup plus complexe. Pour ces raisons, nos synthèses réalisées à 14 GPa ont été chargées dans des capsules en  $\text{MgO}$  monocristallin. Ce dernier est moins résistant à la fusion que le graphite. Cependant, la durée passée à haute température lors de nos expériences n'excédant pas 4 minutes, ce dernier point ne fut pas un problème. Pour mesurer l'impact de la nature de la capsule sur nos échantillons, nous avons également réalisé des expériences à plus basse pression (6 GPa) en capsule de  $\text{MgO}$  monocristallin. Cet effet sera détaillé dans chaque étude séparément.

Pour l'étude du partage métal-silicate des éléments alcalins, nous avons développé des capsules en graphite pouvant contenir 4 poudres différentes dans des systèmes isolés. Outre le gain de temps appréciable (réaliser 4 synthèses en une expérience), ce type de capsule permet de réaliser 4 synthèses avec 4  $f\text{O}_2$  différentes dans des conditions de pression et température rigoureusement identiques et donc d'isoler proprement l'impact des différents paramètres du système sur notre étude. Les plans de l'ensemble des capsules utilisées dans ces études sont présentés ci-dessous (Figure 43).

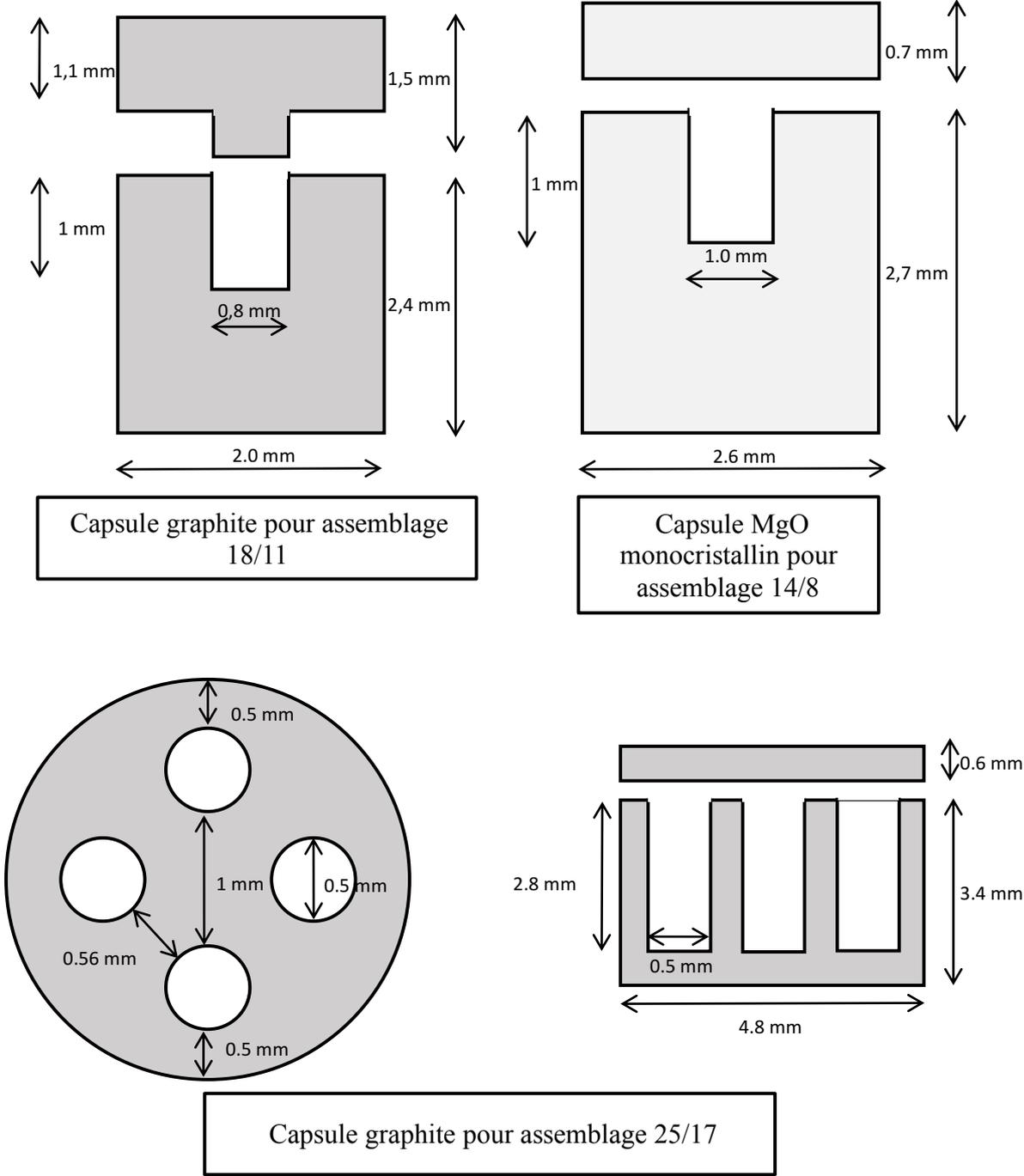


Figure 43. Schéma des différentes capsules utilisées dans cet étude.

## 2.2 La presse multi-enclumes

### 2.2.1 Présentation

La presse multi-enclumes est un instrument permettant de porter des échantillons de taille millimétrique à submillimétrique, à de hautes pressions (Figure 44). Cette technique expérimentale fut mise au point par H. Tracy Hall en 1958. Capable initialement d'atteindre une pression de 10 GPa pour une température de 3000 K, cette technique permet aujourd'hui d'atteindre des pressions proches de 100 GPa, grâce à l'utilisation de cubes en diamants frittés (Yamazaki et al., 2014). Elle a l'avantage en comparaison avec les cellules à enclumes de diamant (DAC) de comprimer de plus larges volumes de matériel tout en les chauffant de manière relativement homogène (plus faibles gradients thermiques, même si celui-ci s'atténue en DAC à haute pression). En utilisation conventionnelle, avec des cubes en carbure de tungstène, la presse multi-enclume atteint des pressions allant jusqu'à 28 GPa (Kubo and Akaogi 2000), soit l'équivalent de 650 km de profondeur.

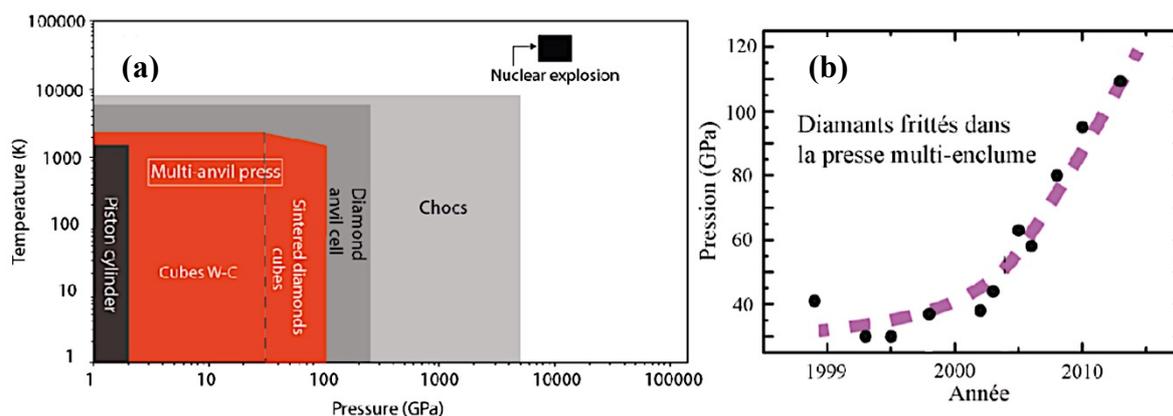


Figure 44 (a) Représentation des pressions et températures accessibles expérimentalement avec diverses techniques expérimentales. (b) Evolution de la pression limite accessible avec l'utilisation des cubes en diamants frittés en presse multi-enclume (Yamazaki et al., 2014).

Pour cette étude nous avons réalisé des expériences à des pressions comprises entre 2 et 14 GPa et à des températures variant de 1920 à 2600 K. Les expériences ont été réalisées à l'aide des presses multi-enclumes 1000 et 1500 tonnes de type Walker et Kawai du Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) (Figure 45). Les pressions sont générées dans la presse multi-enclumes grâce à un système hydraulique, constitué de deux vérins opposés verticalement, l'un basal et statique, l'autre positionné en hauteur dont le piston est actionné grâce à une arrivée d'huile issue d'un vérin multiplicateur, lui même alimenté en huile par une pompe primaire. La pression est transmise à un module situé entre les deux vérins, de type

Kawai ou Walker (Kawai and Endo 1970), caractérisé par une géométrie cylindrique constituée de deux étages à enclumes : 6 enclumes primaires en acier qui servent à comprimer un deuxième étage à 8 enclumes secondaires plus dures en carbure de tungstène (Figure 45). Les deux étages à enclumes permettent alors de transmettre la force uniaxiale à l'assemblage central selon les trois directions de l'espace et de convertir la pression uniaxiale en une pression quasi-hydrostatique (Figure 45).

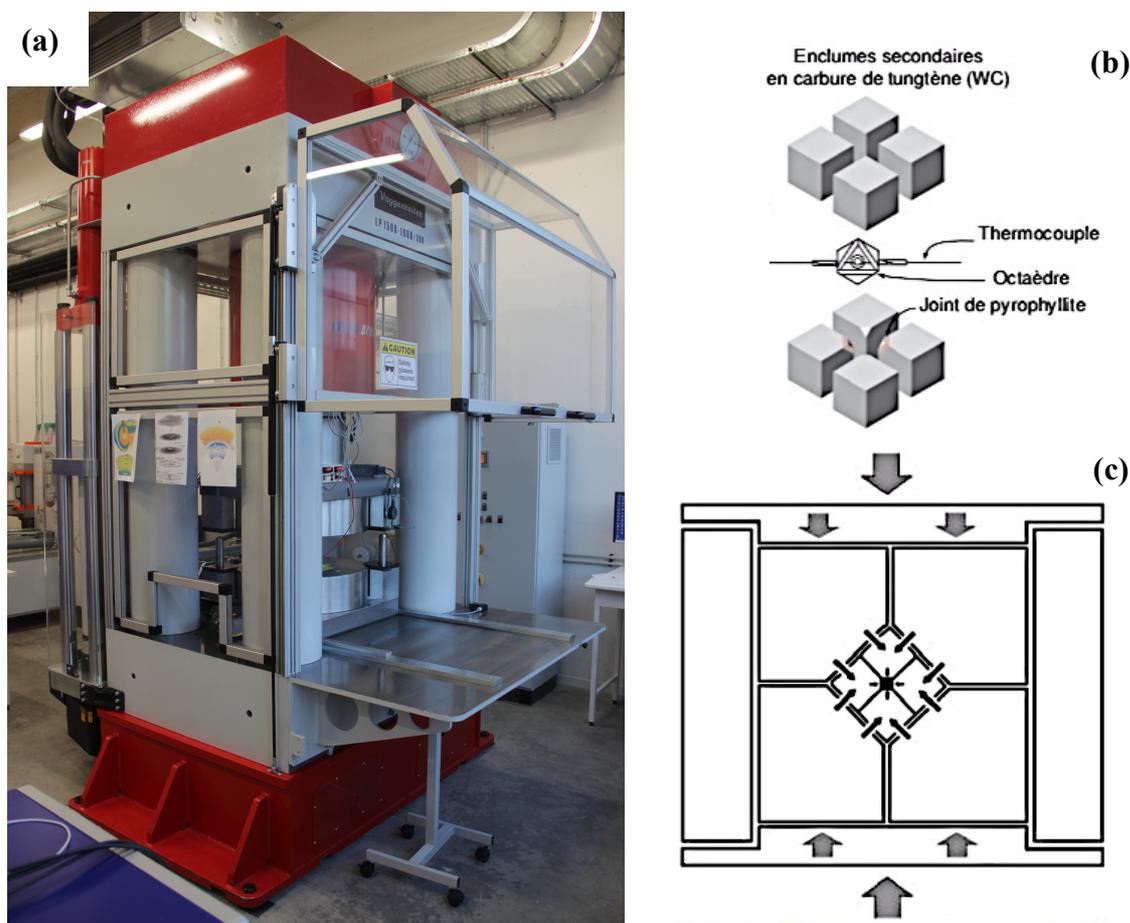


Figure 45 (a) Photographie de la presse multi-enclumes 1500t du Laboratoire Magmas et Volcans. (b) Représentation de l'assemblage octaédrique contenant l'échantillon au cœur des 8 enclumes secondaires. (c) Schéma illustrant la transmission de la force uniaxiale en force quasi-hydrostatique lors de sa transmission à l'assemblage central.

### 2.2.1.1 Montage

Le centre de l'assemblage de huit enclumes secondaires cubiques décrit une géométrie centrale octaédrique, définie par la taille des tronçures des cubes. En effet la pression obtenue étant l'équivalent du rapport de la force exercée sur la surface, on choisira des enclumes aux tronçures à la taille appropriée aux pressions souhaitées, ainsi que les assemblages correspondant. Dans le cadre de cette étude, les assemblages utilisés sont de type 25/17, 18/11 et 14/8 pour atteindre des pressions comprises entre 1 et 5 GPa, 2 et 10 GPa, 8 et

14 GPa, respectivement. Ces ratios correspondent à la taille de la cellule de compression octaédrique sur la taille de la troncature des cubes. L'octaèdre central possède toujours une taille initialement supérieure à celle de l'espace compris entre les huit cubes, dans le but d'empêcher le contact entre les cubes lors de la compression.

Des joints en pyrophyllite placés au niveau des troncatures des cubes ajustent la compression et permettent aux cubes de se rapprocher sans casser (Figure 45). Ces joints ont la capacité de se déformer et fluer entre les cubes lors de la compression. Ils sont renforcés dans leur rôle par un dos cartonné. Des plaques d'époxy collées le long des faces des cubes maintiennent l'ensemble de l'assemblage. Le chauffage de l'échantillon se fait par effet Joule, via la circulation d'un courant électrique passant par les deux enclumes primaires inférieure et supérieure et transmis à deux enclumes secondaires opposées. Des électrodes de cuivre sont placées sur les plaques d'époxy pour assurer la transmission du courant électrique entre les enclumes primaires et secondaires.

L'assemblage octaédrique, situé entre les cubes, est fabriqué de la façon suivante (Figure 46) :

- 1) La capsule contenant l'échantillon est placée au centre d'un cylindre de MgO, isolant électrique et excellent conducteur thermique.
- 2) L'ensemble est imbriqué dans un four dont on recouvre les deux extrémités par des électrodes. C'est dans cette structure que circulera le courant électrique transmis par les enclumes secondaires. Pour les assemblages 14/8, le four est constitué en LaCrO<sub>3</sub> et les électrodes en Mo. Pour les autres types d'assemblage, du graphite est utilisé. Tous ces matériaux sont de bons conducteurs électriques.
- 3) Le four est emboîté à son tour dans un tube de zircone (ZrO<sub>2</sub>) qui sert d'isolant thermique, afin de concentrer la chaleur générée par effet Joule au cœur de l'assemblage.
- 4) Un thermocouple de type C permettant le suivi de la température est glissé dans un trou creusé dans un des cylindres de MgO et une électrode. Les fils du thermocouple sont :
  - a - isolés des pièces de molybdène par des céramiques en alumine,
  - b - isolés des cubes par des gaines plastifiées,
  - c - protégés d'une éventuelle rupture à la sortie de l'octaèdre par des ressorts en cuivre qui pourront conserver la connexion électrique en cas de rupture lors de la compression.
- 5) Le cylindre de zircone est ensuite inséré dans un octaèdre de magnésie (MgO dopé à 5% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dans le cas d'expérience avec thermocouple, ce dernier passe à travers l'octaèdre, enroulé dans 2 ressorts de cuivre. Ces ressorts absorbent la déformation lors de la montée en pression et permettent ainsi au thermocouple de rester intact.

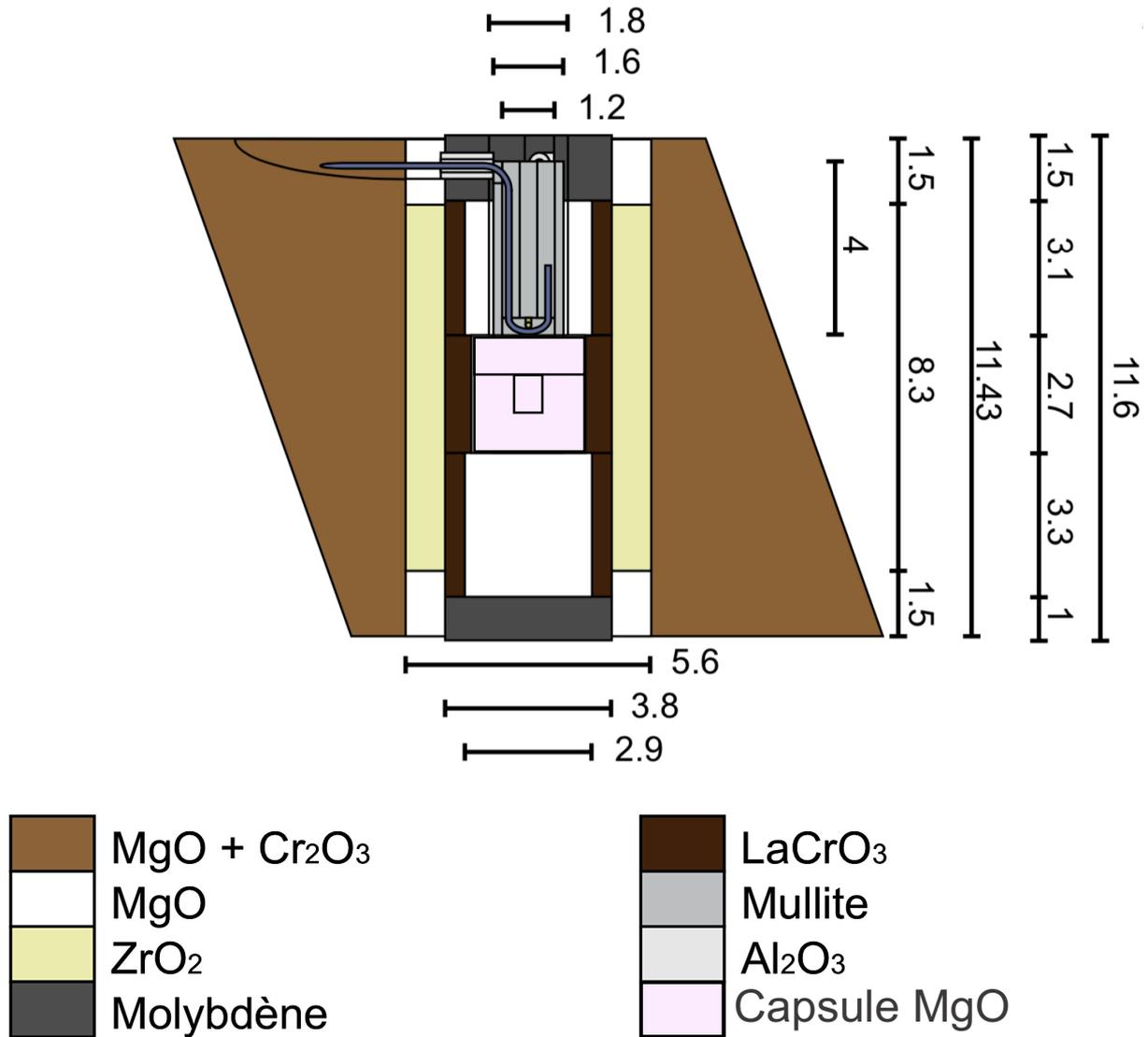


Figure 46 Schéma en coupe d'un assemblage multi-enclume une fois monté. Exemple d'un assemblage 14/8 réalisé pour les expériences à 14 GPa.

### 2.2.1.2 Déroulement d'une expérience

L'assemblage une fois formé est inséré dans la presse, entre les enclumes primaires. Chaque taille d'assemblage a préalablement fait l'objet d'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. Ces calibrations sont réalisées à température ambiante, à l'aide de transitions de conductivité électrique de matériaux tels que ZnS et GaP ; puis à haute température, à l'aide de transitions de phases, dont les pressions sont bien connues (Figure 47).

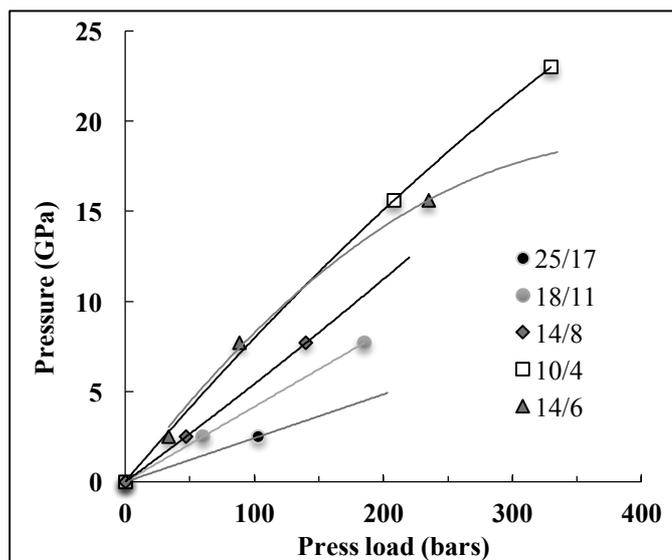


Figure 47. Calibration entre pression d'huile (bars) et pression résultante dans les différents assemblages utilisés pour la presse 1500 t du laboratoire Magmas et Volcans (communication personnelle de G. Manthilake).

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 type  $\text{Température} = f(\text{Puissance})$ , qui permettent de contrôler la température dans le cas où le thermocouple se casse lors de la compression. Dans le cadre de nos expériences, La température est maintenue à un seuil pendant 2 à 4 minutes, durée pendant laquelle les éléments diffusent dans l'échantillon, alors à l'état liquide. 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  $800 \text{ K.s}^{-1}$  jusqu'à la température de  $100^\circ\text{C}$ , seuil à partir duquel la diminution jusqu'à température ambiante se fait plus lentement (une heure environ). S'ensuit la phase de décompression d'une durée minimum de 12 heures, temps nécessaire aux cubes en carbure de tungstène pour se réajuster à des pressions plus faibles et limiter ainsi les risques de casse. Une fois la décompression terminée, l'octaèdre est récupéré et démonté afin d'accéder à la capsule contenant l'échantillon. Les enclumes secondaires sont nettoyées pour être réutilisées dans de futures expériences.

### 3 Expériences en presse pistons-cylindres

La synthèse des échantillons utilisés pour l'étude XANES de la valence d'uranium et du thorium a été réalisée en piston-cylindre. Ces expériences sont en effet plus facile et plus

rapide à réaliser que les précédentes, et les synthèses ne nécessitent pas de monté à des température aussi élevé que celle précédemment évoqué. De plus notre objectif ici est avant tout d'obtenir un verre parfaitement amorphe pour analyse, d'où l'utilisation d'une composition de départ de type MORB. Nous présenterons d'abord le choix des matériaux pour l'encapsulation de l'échantillon, puis les détails d'un assemblage piston-cylindre et la réalisation des expériences.

### 3.1 Choix des matériaux

L'objectif de ces expériences étant de synthétiser des verres silicatés réduits (i.e. de  $f_{O_2}$  inférieure au tampon Fer-Wustite) et enrichis en U et Th afin de mesurer la valence de ces éléments dans les conditions de l'océan magmatique, nous avons choisi de travailler avec des capsules en graphite, servant de tampon redox. De plus, afin d'assurer l'isolement chimique de nos expériences, un conteneur externe en platine a été ajouté à l'assemblage (Figure 48). Le platine est en effet le seul métal à posséder un point de fusion (1 768 °C, à 1 atm) supérieure aux températures de notre étude (1500°C, à 1 GPa). Les avantages de cet assemblage double capsules sont multiples : le conteneur interne de graphite offre un milieu réducteur, sépare la charge expérimentale de la capsule de platine et permet d'éviter les pertes en fer ; la capsule externe en Pt limite la circulation des fluides.

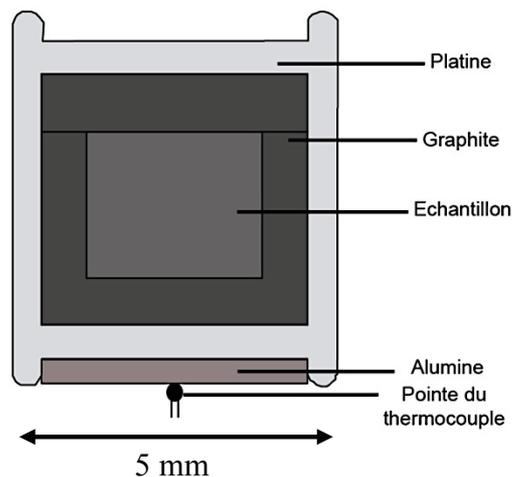


Figure 48. Double capsules platine-graphite utilisées dans les expériences en piston-cylindre 3/4" (i.e. un piston de diamètre trois quarts de pouce, soit 19,05 mm)

### 3.2 La presse piston-cylindre

#### 3.2.1 Présentation

A l'instar de la presse multi-enclumes, les appareils de type piston-cylindre sont des appareils dits « à pression solide ». La charge expérimentale est placée au centre d'un assemblage cylindrique (Figure 49) composé de chlorure de sodium, de verre, de graphite et de céramiques. L'assemblage est placé dans une chambre cylindrique en carbure de tungstène. Pour générer la pression, on comprime l'assemblage entre le support de base et le piston, tous deux en carbure de tungstène. L'utilisation de matériaux qui deviennent ductiles ou visqueux à haute température permet de transformer la pression axiale exercée par le piston en une pression quasi-hydrostatique.

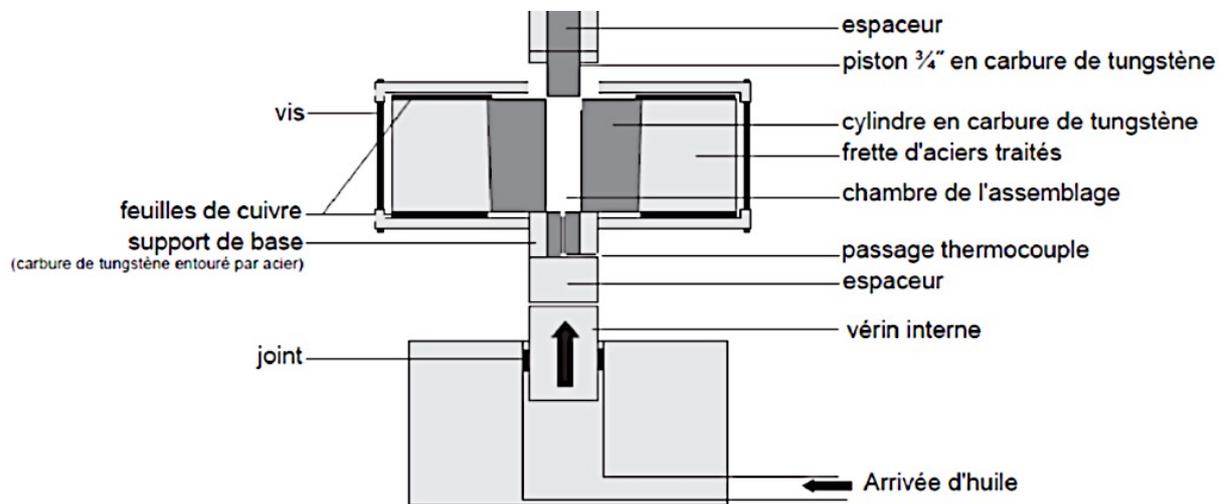


Figure 49 Schéma d'un piston-cylindre 3/4". Une fois l'assemblage positionné dans la chambre, une pompe manuelle permet l'injection d'huile dans le vérin basal et ainsi comprimer l'assemblage entre le support de base et le piston.

##### 3.2.1.1 Montage

Nous avons ici utilisé un piston-cylindre sans contre-pression de diamètre interne 3/4". Les assemblages associés s'articulent de la façon suivante (Figure 50) :

- 1) La partie externe de l'assemblage est une cellule de sel (NaCl) enveloppée d'une fine feuille de téflon (0,05 mm) afin de minimiser les frictions entre l'assemblage et les parois du cylindre en carbure de tungstène lors du recouvrement de l'assemblage en fin d'expérience. A l'intérieur de la cellule de sel se trouve un cylindre de pyrex dans lequel s'insère un four de graphite. Le sel et le pyrex ont un rôle primordial car ils sont visqueux à haute température et transforment ainsi la pression uniaxiale exercée par le piston en une pression isotrope.

- 2) Le four en graphite est un cylindre entourant l'échantillon dans lequel circule un courant électrique assurant le chauffage par effet Joule.
- 3) A l'intérieur du four de graphite, un 2ème cylindre de pyrex assure l'isolation électrique de l'échantillon, et une série de pièces en céramique usinable sert à maintenir en place la capsule.
- 4) Dans ces pièces céramiques s'insèrent la canne de thermocouple (canne de mullite). Entre la pointe du thermocouple et la capsule se trouve une rondelle d'alumine de 0,5 mm d'épaisseur qui permet d'éviter un contact direct du thermocouple avec la capsule métallique. Dans tous les assemblages, la gaine de MgO doit avoir une longueur fixe (15,3 mm pour les assemblages 3/4") de telle sorte que la capsule soit toujours située au centre de l'assemblage, dans la zone où le gradient de température est minimal (voir ci-dessous).

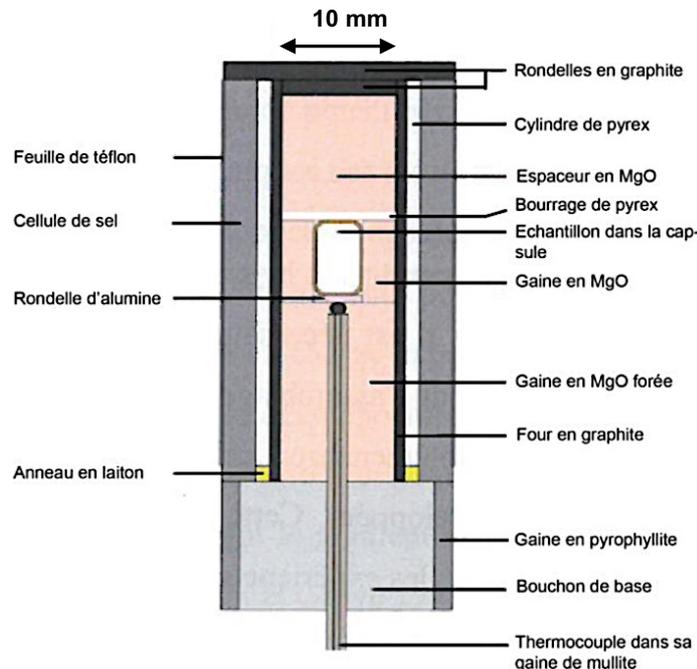


Figure 50. Schéma en coupe d'un assemblage piston cylindre 3/4" une fois monté.

### 3.2.1.2 Déroulement d'une expérience

Une fois l'assemblage terminé, celui-ci est inséré dans le cylindre en carbure de tungstène. L'assemblage est alors comprimé entre le support de base et le piston en carbure de tungstène. La pression nominale dans la chambre expérimentale,  $P_{\text{échantillon}}$ , est égale au produit de la pression d'huile dans le vérin,  $P_{\text{huile}}$ , par les rapports de surface du vérin et du piston,  $S_{\text{vérin}}/S_{\text{piston}}$  :

$$P_{\text{échantillon}} = P_{\text{huile}} \times \frac{S_{\text{vérin}}}{S_{\text{piston}}}$$

Pour des pistons de 3/4" avec des vérins de 4 à 5 pouces de diamètre, on a des rapports d'intensification  $S_{\text{vérin}}/S_{\text{piston}}$  de 25 à 100. Avec des pressions d'huile de 200 à 500 bars, on peut donc générer des pressions nominales de 0,5 à 5 GPa.

Le passage d'un courant dans le four de graphite permet de monter en température par effet Joule jusqu'à 1500°C au cœur de l'assemblage. Après 20 min à température, l'échantillon est trempé lors de la coupure de courant, celle-ci entraînant une chute de température d'environ 60 K/s. Une fois la température ambiante atteinte, la pression est lentement ramenée à la pression atmosphérique. Les assemblages expérimentaux sont extraits puis démontés afin de récupérer la double capsule contenant l'échantillon.

### 4 Préparations des échantillons pour analyses

Une fois la capsule récupérée, il est nécessaire d'obtenir une surface polie de l'échantillon qu'elle contient, pour analyse. L'idéal est d'obtenir une surface contenant un maximum de métal, avec des plages de grandes tailles qui permettront de maximiser les tailles de spot pour les analyses La-ICPMS, ainsi que des surfaces vitrifiées.

Les doubles capsules de piston-cylindre sont de taille suffisante pour être sciées dans la longueur et récupérer ensuite deux surfaces "en livre ouvert" pour le polissage. Ces capsules sont ensuite montées sur plot d'époxy pour polissage. Les capsules de multi enclumes sont directement montées en époxy et c'est le pré-polissage qui amènera l'échantillon à l'affleurement.

La capsule est ouverte par polissage sous éthanol sur des tapis en carbure de silicium (SiC) de granulométrie décroissante (jusqu'à 9  $\mu\text{m}$ ), et ce jusqu'à dégager la surface d'intérêt. L'échantillon est alors poli en utilisant des tapis et des diamants de taille 6, 3 et 1  $\mu\text{m}$  en solution (de marque Mécaprex). Cette dernière étape permet d'obtenir un poli dit "miroir", facilitant l'analyse à la microsonde électronique et au LA-ICPMS. Dans le cas des échantillons enrichis en éléments alcalins, très sensibles à l'eau, l'ensemble du polissage est effectué à sec, rendant le procédé plus périlleux (risque d'arrachage) et le résultat final de moindre qualité.

## 5 Analyse des échantillons expérimentaux

Ici nous présenterons l'ensemble des techniques et appareils utilisés dans nos études pour obtenir une analyse quantitative de nos échantillons

### 5.1 Analyses des éléments majeurs à la microsonde électronique

La mesure de la concentration en éléments majeurs des différentes phases de nos échantillons a été réalisée à la microsonde électronique. Il s'agit d'une technique d'analyse non destructive, fondée sur le bombardement de l'échantillon par un faisceau d'électrons. De l'interaction de ces électrons incidents avec la surface de l'échantillon résulte un électron émis et un photon X. A la surface de l'échantillon, les électrons émis cèdent une partie de leur énergie à un atome dont un électron va pouvoir être éjecté. Cet électron rétrodiffusé va être détecté par la machine pour obtenir, à l'instar du microscope électronique à balayage (MEB), une image relevant les hétérogénéités chimiques de l'échantillon. L'atome de la surface devient excité car il n'est plus dans son état d'énergie minimal. Si l'électron éjecté est proche du noyau, un électron d'une couche supérieure va alors combler la case quantique laissée vacante en émettant un photon X d'une longueur d'onde caractéristique de l'atome excité.

La microsonde électronique utilisée est une CAMECA SX 100, constituée d'un canon à électrons, d'une colonne électronique équipée de lentilles électromagnétiques, d'un dispositif de balayage du faisceau électronique, de détecteurs d'électrons rétrodiffusés et de détecteurs de photons X (Figure 51). La détection de l'intensité des photons X se fait par l'intermédiaire de quatre spectromètres à dispersion de longueur d'ondes (WDS), constitués de cristaux monochromateurs et de détecteurs de photons X, capables de quantifier les photons X diffractés à travers les cristaux (Figure 51), en utilisant la relation de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Cette relation relie l'angle d'incidence  $\theta$ , la distance inter-réticulaire du cristal  $d$  et la longueur d'onde des photons X. L'angle d'incidence pourra alors varier grâce à la rotation du cristal et du détecteur. Chaque spectromètre ne pourra mesurer qu'une gamme restreinte de longueurs d'ondes, dépendante du cristal utilisé. Il est donc nécessaire d'utiliser plusieurs spectromètres, équipés de cristaux monochromateurs aux distances inter-réticulaires adaptées aux longueurs d'ondes caractéristiques d'un nombre limité d'éléments. L'analyse quantitative à la microsonde électronique nécessite, au préalable, un étalonnage sur des standards de composition chimique connue juste avant l'analyse de l'échantillon dans les mêmes conditions. La résolution spatiale

des analyses dépendra comme au MEB, des caractéristiques du faisceau d'électrons incidents (diamètre du faisceau et tension d'accélération), de la composition et de la densité de l'échantillon, et du temps de comptage des détecteurs. Les conditions analytiques de chaque étude sont décrites plus en détail dans les chapitres correspondants.

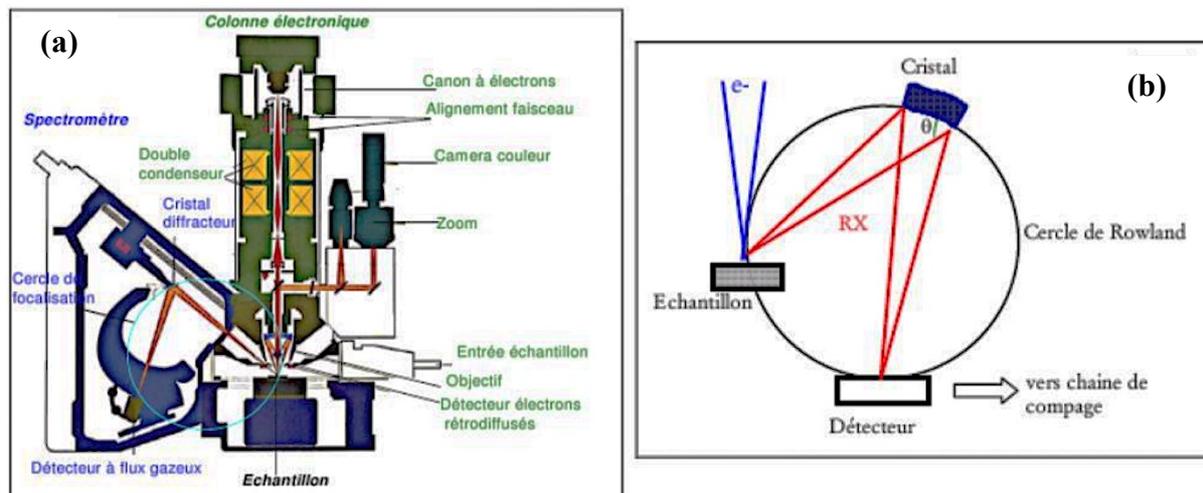


Figure 51 (a) Schéma simplifié d'une microsonde électronique. (b) Principe de la diffraction par un cristal monochromateur des photons X émis par un échantillon (Cercle de Rowland). Disponible sur <http://www.gm.univ-montp2.fr/spip.php?article111>.

## 5.2 Analyse des éléments trace à l'ICP-MS à ablation laser

Cette technique permet de mesurer les concentrations en éléments traces (REE, U, Th et les éléments alcalins) dans les différentes phases (métallique, silicaté et sulfure) de nos échantillons. En parallèle, 2 ou 3 éléments assez concentrés tels que Si, Mg, Fe et Ca sont mesurés afin de pouvoir comparer les données obtenues aux résultats obtenus de la microsonde électronique (standard interne).

La spectrométrie par torche à plasma est une méthode d'analyse chimique consistant à ioniser l'échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon à environ 8000°C. L'échantillon est introduit dans le plasma sous forme condensée où il va être vaporisé puis ionisé.

Dans une chambre d'ablation sous flux d'hélium, un faisceau laser (longueur d'onde 193 nm) est focalisé sur la zone d'intérêt à la surface de l'échantillon. Au point d'impact (de quelques  $\mu\text{m}$  à quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  de diamètre), le faisceau désagrège la matière et la sublime en un plasma qui se recondense en aérosol. Ce dernier est alors entraîné du point d'ablation au plasma d'analyse par un flux canalisé de gaz plasmagène. La précision de l'ablation est fonction de l'énergie d'impulsion, de la fréquence du tir laser, mais également des propriétés du matériau analysé.

Les ions sont ensuite séparés les uns des autres sous l'action d'un champ électromagnétique selon leurs rapports masse/charge par un analyseur. Alors que plusieurs éléments chimiques peuvent avoir la même masse (éléments isobares), chaque élément possède une composition isotopique unique, ce qui permet de s'affranchir des interférences isobariques et de certifier que le signal mesuré correspond à l'élément recherché.

L'ICP-MS utilisé dans cette étude est un Spectromètre ICP-MS Thermo Element XR. Le système d'ablation est un laser Excimer Resonetics M-50E piloté par ordinateur et équipé d'un laser ATL à durée d'impulsion ultra-courte.

Les données brutes sont ensuite traitées avec le logiciel Glitter (Achterberg et al., 2001). Pour chaque série d'analyses, les tirs dans les échantillons sont encadrés par des tirs dans des échantillons standards de composition connue. Le logiciel Glitter, intégrant les données des standards, permet de passer du nombre de coups comptés par le détecteur du spectromètre, à une concentration.

La première étape consiste à renseigner Glitter sur les compositions des échantillons standards afin qu'il calcule la correspondance nombre de coups/concentration pour chaque élément. Pour chaque analyse, un élément chimique qui servira de standard interne est sélectionné pour déterminer la quantité de matière ablatée et transférée à l'ICP-MS. Ce standard interne a une concentration qui a été déterminée au préalable par microsonde électronique et permet ainsi de normaliser les concentrations. Le standard externe permet d'étalonner la relation entre les rapports de nombres de coups et les rapports de concentration, entre l'étalon interne et les autres éléments présents dans le standard et ainsi de suivre au cours du temps l'éventuelle dérive de la sensibilité de la machine.

La principale difficulté de cette phase d'analyse réside dans la quantification dans le métal d'éléments caractérisés comme lithophile. Pour cela, de larges spots d'analyse, de 80 et 130  $\mu\text{m}$ , sont nécessaires afin de collecter un maximum d'atomes de l'élément étudié. Cela implique la présence, dans les échantillons, d'une large surface métallique permettant une analyse du métal sans contamination de la mesure par la phase silicatée. Dans ces conditions, et avec une fréquence d'ablation allant jusqu'à 4Hz, il est possible d'obtenir des limites de détections de l'ordre de 1 à 0.1 ppm. Si l'on considère un coefficient de partage ( $D_M$ ) des éléments étudiés pouvant aller jusqu'à  $10^{-5}$ - $10^{-6}$ , il est alors nécessaire de doper nos poudres de départ en conséquence (de l'ordre de 0.1 à 1 wt% par élément). Ce constat résulte de plusieurs tentatives d'analyse d'échantillons dont les dopages se sont révélés insuffisants.

### 5.3 Détermination de valences in situ par spectroscopie XANES

Afin de contraindre la valence de l'uranium et du thorium dans les conditions redox nos expériences, des analyses XANES dans les verres silicatés de nos échantillons piston-cylindre ont été réalisées au synchrotron de l'ESRF (European Synchrotron Research Facility) à Grenoble.

Le XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est une méthode d'analyse spectroscopique mesurant l'absorption par la matière condensée d'un rayonnement X (rayonnement synchrotron) à la longueur d'onde capable d'exciter des électrons de cœur. L'absorption de photons X permet d'atteindre des énergies proches du seuil d'absorption (énergie d'ionisation) de l'élément considéré et d'en extraire les électrons de cœur. Ces derniers vont, soit se placer à des niveaux supérieurs, soit être éjectés de l'atome (Figure 52). Plus les électrons sont sur les couches proches des noyaux atomiques, plus leur extraction nécessite des énergies importantes et moins il y a d'électrons à extraire. On obtient donc une courbe décroissante qui décrit l'absorption en fonction des énergies des photons incidents, avec des pics au niveau des énergies des différents seuils d'absorption (Figure 52).

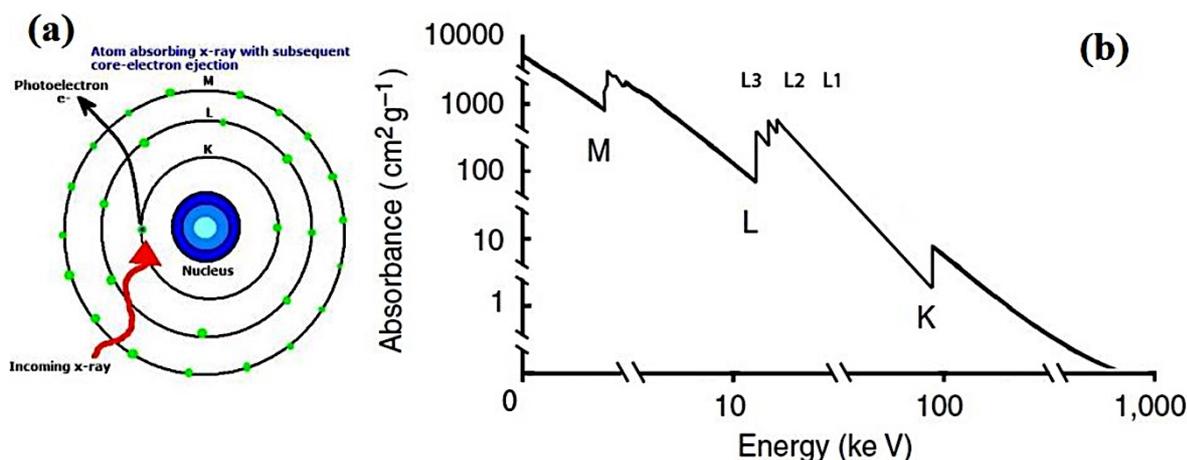


Figure 52. (a) Extraction d'un électron de cœur due à l'absorption d'un photon X. (b) Représentation d'un spectre d'absorption de rayons X, en fonction de leurs énergies, montrant les différents seuils d'absorption des transitions K, L et M. Disponible sur [http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical\\_Chemistry/Spectroscopy/X-ray\\_Spectroscopy](http://chemwiki.ucdavis.edu/Physical_Chemistry/Spectroscopy/X-ray_Spectroscopy).

Le rayonnement synchrotron est continu. Il prend naissance dans un accélérateur d'électrons situé au centre du synchrotron. Ces électrons sont ensuite injectés dans l'anneau de stockage où ils sont maintenus en rotation. L'anneau de stockage d'apparence circulaire, est en réalité constitué de segments rectilignes, reliés par de gros « aimants de courbure », qui permettent de dévier la trajectoire des électrons. Chaque freinage et accélération des électrons au niveau des aimants engendre une perte d'énergie qui se traduit par l'émission d'un rayonnement,

redirigé vers les différents laboratoires (beamlines) tangents à l'anneau de stockage (Figure 53).

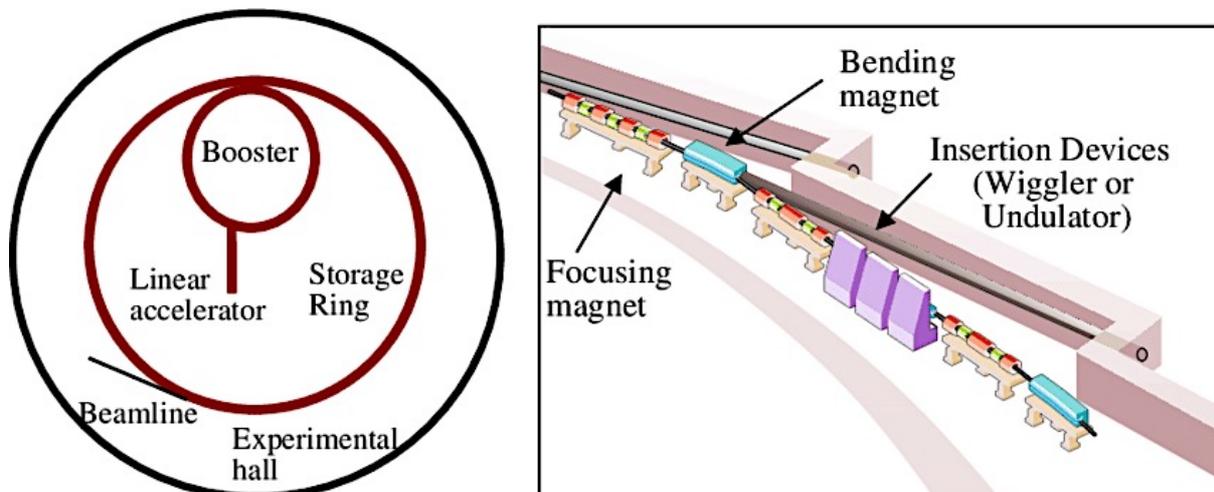


Figure 53 Schéma de principe du synchrotron ESRF.

Afin de caractériser la structure d'un matériau, le spectre des rayons X est balayé à proximité des seuils d'absorption de l'élément considéré. Un faisceau focalisé et monochromatique est envoyé sur l'échantillon placé sur une platine. Lorsqu'un atome absorbe un photon X d'une énergie supérieure à celle d'une valeur seuil, un électron de cœur est éjecté et l'atome devient excité. L'atome va ensuite retourner à son état stable via une transition électronique : un électron de niveau énergétique supérieur va combler la place laissée vacante en libérant un photon de fluorescence X

Le spectre XANES consiste en l'acquisition continu des photons X dont l'énergie augmente progressivement sur une gamme d'énergie proche de la valeur seuil de l'échantillon étudié. Ce spectre possède trois domaines caractéristiques (Figure 54).

- La région pré-seuil constitue la zone où les énergies sont plus faibles que celle du seuil d'absorption et ne permettent pas encore d'ioniser l'élément étudié.
- La région du XANES englobe la zone du pré-pic (pic de faible absorption), la zone du seuil d'absorption, qui est équivalente à l'énergie d'ionisation (extraction de l'électron de l'atome) et quelques centaines d'eV au-delà.
- L'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) correspond aux énergies élevées, où le photoélectron a quitté l'atome pour interagir et rebondir successivement sur les atomes voisins créant des interférences constructives et destructives, pouvant être quantifiées à travers les oscillations observées dans le spectre.

Chaque séquence du spectre XANES est caractérisée par son intensité (généralement donnée en unités arbitraires) et son énergie (eV), et contient deux types d'informations concernant l'atome étudié : sa structure électronique, et la géométrie de sa distribution dans la structure étudiée. Par conséquent, le XANES donne des informations directes sur le nombre de coordinations de l'atome ainsi que son degré d'oxydation (ou valence dans le cas des cations).

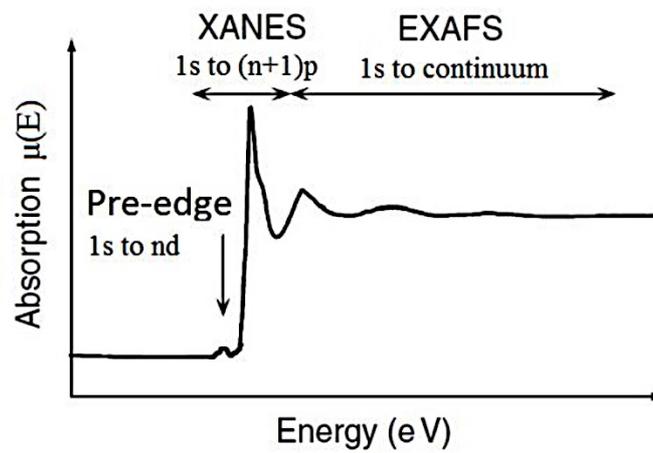


Figure 54 Représentation des différents domaines d'un spectre d'absorption X.

# CHAPITRE 3. APPROCHES THERMODYNAMIQUES ET MODELISATION DU COMPORTEMENT CHIMIQUE D'UN ELEMENT

Ce chapitre vise à synthétiser l'ensemble des prérequis en matière de thermodynamique permettant d'appréhender la paramétrisation du comportement d'un élément en fonction des conditions (P,T, redox) d'un milieu, les hypothèses impliquées, ainsi que les limites d'une telle démarche.

## 1 Notion d'élément trace

Dans les systèmes naturels, de nombreux éléments chimiques sont présents à l'état de trace (<0.1 wt%). Leurs faibles concentrations (et activités chimiques) ne leur permettent pas de former des phases dont ils sont le composant majoritaire et doivent par conséquent être intégrés en tant que composant minoritaire dans des solutions solides, des verres, ou d'autres phases d'un magma. Il faut cependant rappeler qu'un élément trace peut se retrouver constituant majeur de certaines phases minérales (Zr dans  $ZrSiO_4$  ou encore Cr dans  $FeCr_2O_4$ ).

Les propriétés (taille, charge...) de ces atomes sont souvent significativement différentes de celles des constituants majeurs de la phase hôte. Par conséquent, le mélange de ces éléments traces dans la phase hôte est le plus souvent 'non idéal', ces derniers pouvant présenter une "préférence" pour une phase plutôt qu'une autre (solide, liquide, fluide). Ainsi Ni se retrouvera concentré dans les phases minérales en croissance (e.g. olivine) alors que des éléments tels que K, Rb, ou encore les éléments terre rares préféreront rester dans le liquide lors du refroidissement d'un magma. Ces éléments sont dits incompatibles.

La distribution des éléments traces entre deux phases (lors de processus de cristallisation ou de différenciation métal-silicate) peut entraîner des variations de leurs concentrations de plusieurs ordres de grandeurs. Quantifier le comportement des éléments traces (coefficient de partage) peut donc nous permettre de mieux contraindre les phénomènes et les conditions d'équilibre à l'origine de leurs répartitions actuelles entre les différents réservoirs terrestres.

### 1.1 Solutions diluées et loi de Henry

L'activité chimique ( $a_i$ ) correspond à la concentration active d'un composé  $i$  au sein d'une solution solide ou liquide. La concentration réelle  $X_i$  (en mole %) est corrigée par un coefficient d'activité  $\gamma_i$  (adimensionnel) traduisant les interactions de l'espèce considérée avec ses voisins dans la solution, et qui rend ainsi compte du caractère non idéal du mélange.

$$a_i = \gamma_i X_i \quad (3. 1)$$

Même si certains éléments traces interagissent fortement avec leur environnement, leur présence en faible concentration permet de simplifier la relation liant concentration et activité chimique.

Une solution est dite idéale si l'enthalpie de mélange du système est nulle ( $\gamma_i=1$ ). Dans ces conditions, l'activité chimique  $a$  d'un composant  $i$  de concentration  $X$  est donnée par la loi de Raoult :

$$a_i = X_i \quad (3. 2)$$

Si les composants interagissent les uns avec les autres ( $\gamma_i \neq 1$ ), leurs activités chimiques s'écarteront plus ou moins de la valeur idéale, cet écart étant fonction des concentrations en jeu dans la solution (Figure 55).

Cependant, dans les cas de grandes dilutions ( $X_i \ll 1$ ), les éléments traces d'une solution deviennent tellement dispersés que leur environnement proche devient uniforme. Même si ces composants interagissent avec cet environnement, de faibles variations de concentration n'altéreront pas "l'environnement moyen" de ces derniers. L'activité chimique est alors proportionnelle à la concentration de l'élément trace, d'après la loi de Henry :

$$a_i^j = k_i^j X_i^j \quad (3. 3)$$

Dans laquelle, pour un composant  $i$  dans la phase  $j$ ,  $a_i^j$  est l'activité chimique,  $k_i^j$  est la constante de Henry et  $X_i^j$  sa concentration (en mole %).

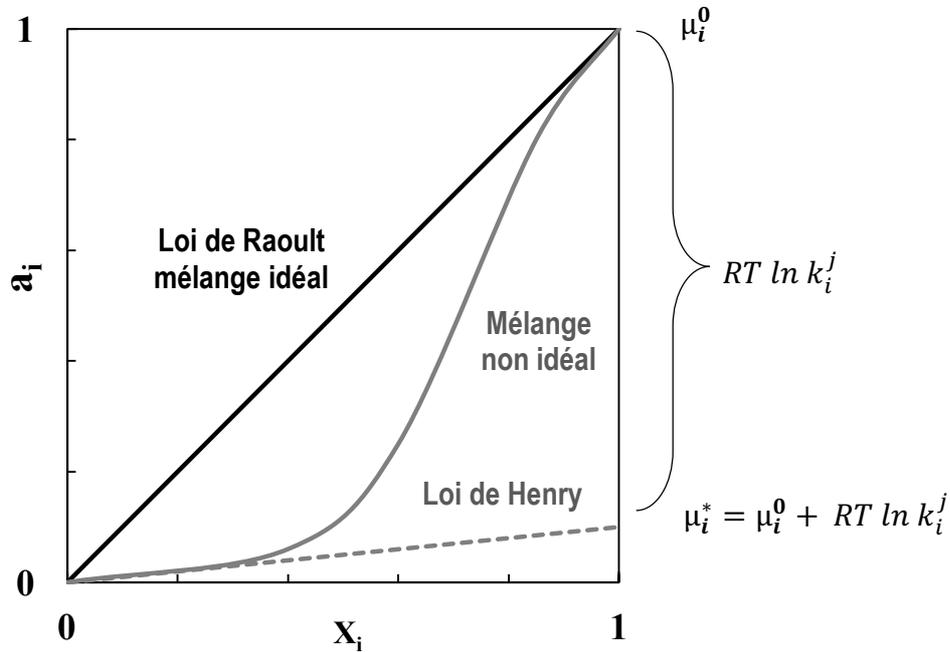


Figure 55. Relation entre activité chimique et concentration dans un mélange idéal, non idéal et pour un composé obéissant à la loi de Henry.

Afin de mieux appréhender la notion de constante de Henry, on peut s'intéresser à l'équilibre chimique d'une solution diluée d'un élément  $i$  avec sa phase vapeur, considérée comme un gaz parfait, dissout dans le liquide. A l'équilibre, on a égalité des potentiels chimiques  $\mu_i$  entre les différentes phases :

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap} \quad (3.4)$$

Donc :

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i^{liq} = \mu_i^0 + RT \ln a_i^{vap} \quad (3.5)$$

Avec  $\mu_i^0$  le potentiel chimique du composant  $i$  à l'état standard.

En s'appuyant sur la Figure 55, on peut constater que la droite modélisant la loi de Henry croise l'abscisse  $X_i=1$  ( $i$  est alors un composé pur et non plus un élément trace) pour  $a_i \neq 1$ . Ceci implique que le composé  $i$  n'est pas dans son état standard (gaz parfait). La déviation par rapport à l'état standard peut alors être intégrée dans un nouvel état standard  $\mu_i^*$ . En utilisant ce nouvel état standard qui intègre toutes les interactions de l'élément  $i$  avec son environnement, l'élément trace suit la loi de Raoult.

On a donc :

$$\begin{aligned}\mu_i^A &= \mu_i^0 + RT \ln X_i^A k_i^A \\ &= \mu_i^* + RT \ln X_i^A\end{aligned}\tag{3. 6}$$

On peut donc écrire :

$$\mu_i^0 + RT \ln P_i = \mu_i^* + RT \ln X_i^A\tag{3. 7}$$

Avec  $P_i$  la pression en gaz parfait  $i$ .

Par conséquent :

$$\frac{P_i}{X_i^A} = \exp\left(\frac{\mu_i^* - \mu_i^0}{RT}\right)\tag{3. 8}$$

Or, d'après la loi de Henry appliquée à un gaz en solution, on a :

$$P_i = k_i X_i\tag{3. 9}$$

Par conséquent :

$$k_i = \exp\left(\frac{\mu_i^* - \mu_i^0}{RT}\right) \quad (3.10)$$

La constante de la loi de Henry peut donc être interprétée comme fonction de la différence de potentiel chimique existant entre l'état standard d'un gaz parfait ( $\mu_i^0$ ) et son état standard extrapolé depuis la loi de Henry ( $\mu_i^*$ ). Puisque  $\mu_i^*$  dépend des forces d'interactions d'un élément trace avec son environnement atomique, la constante  $k_i$  est alors fonction de la composition de la phase étudiée. Nous verrons dans le paragraphe 3 de ce chapitre que ce dernier peut être intégré à certaines études, en fonction de sa significativité.

La concentration maximale d'un élément dans une phase, au-delà de laquelle la loi de Henry n'est plus applicable, varie en fonction de l'élément étudié et du système en jeu. Drake and Weill, (1974) démontrèrent que les activités chimiques de  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$ , dans un système liquide - plagioclase, sont indépendantes des concentrations en jeu jusqu'à environ 3 wt%. Une valeur similaire est obtenue pour les terres rares trivalentes dans un système liquide - diopside par Grutzeck et al. (1974), alors que Leeman (1975) démontra que la distribution de NiO et CoO entre liquide et olivine obéit à la loi de Henry jusqu'à près de 20 wt% dans le liquide.

## 1.2 Le coefficient de partage de Nernst

La relation liant concentration et activité chimique via la loi de Henry (3.3) nous permet de décrire le partage d'un élément chimique entre différentes phases. Prenons un élément trace  $i$  à l'équilibre entre deux phases pures de ce composé, A et B. On a donc :

$$\mu_i^A = \mu_i^B \quad (3.11)$$

$$\mu_{i,A}^0 + RT \ln a_i^A = \mu_{i,B}^0 + RT \ln a_i^B \quad (3.12)$$

Or par définition :

$$\mu_{i,A}^0 - \mu_{i,B}^0 = \Delta G^0 = -RT \ln K^0 \quad (3.13)$$

Avec  $K^0$  la constante d'équilibre thermodynamique de la réaction

On a donc, en appliquant la loi de Henry :

$$RT \ln K^0 = RT \ln \frac{k_i^A x_i^A}{k_i^B x_i^B} \quad (3. 14)$$

Par conséquent :

$$K^0 \frac{k_i^B}{k_i^A} = \frac{x_i^A}{x_i^B} = D \quad (3. 15)$$

$D$  est ici le coefficient de partage de Nernst, défini par ce dernier en 1891 afin de quantifier le partage d'éléments traces entre cristal et solution aqueuse. Le principal intérêt de l'utilisation du coefficient de partage de Nernst est que celui-ci est généralement obtenu expérimentalement, par l'analyse des concentrations de l'élément en question dans chacune des phases en jeu.

## 2 Modélisation thermodynamique d'un système

Tout système thermodynamique peut être caractérisé par son enthalpie libre (ou énergie libre de Gibbs) notée  $G$ . Cette dernière permet de prédire l'évolution spontanée d'un système et est fonction de l'enthalpie  $H$  et de l'entropie  $S$  de ce dit système :

$$G = H - T.S \quad (3. 16)$$

Avec  $G$  et  $H$  en  $\text{J.mole}^{-1}$ ,  $T$  la température en K et  $S$  exprimé en  $\text{J.mole}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Dans le cas d'un système où a lieu une réaction d'échange entre deux phases, l'enthalpie libre de réaction  $\Delta G^0$  est fonction de l'enthalpie de réaction  $\Delta rH^0$  et de l'entropie de réaction  $\Delta rS^0$ , à l'état standard (298 K, 1 bar) :

$$\Delta G^0 = \Delta rH^0 - T. \Delta rS^0 \quad (3. 17)$$

Cette expression peut alors être généralisée, pour tout T (en K) et P (en bar)

$$(\Delta G^0)_{P,T} = \Delta rH^0 + \int_{298}^T \Delta rC_p dT - T. \left( \Delta rS^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta rC_p}{T} dT \right) + \int_1^P \Delta V dP \quad (3. 18)$$

Avec  $\Delta rC_p$  la capacité thermique de réaction (en J.K<sup>-1</sup>).

La capacité thermique correspond à la variation d'enthalpie de réaction associée à une variation de température, caractéristique de chaque substance. Cependant il est généralement valide dans notre domaine d'étude de considérer  $\Delta C_p=0$ . On se place alors dans le cas du modèle d'Ellingham qui considère que  $\Delta rH$  est sensiblement indépendante de la température, en l'absence de changement d'état.

L'effet de la pression sur  $\Delta G^0$  est quant à lui représenté par le dernier terme de l'équation (3.18) Une simplification supplémentaire peut être apportée en considérant les variations de volumes molaire ( $\Delta V$ ) indépendantes de la pression et de la température pour les objets géologiques. On a alors :

$$\int_1^P \Delta V dP = (P - 1) \Delta V \quad (3. 19)$$

Cette simplification doit être appliquée avec précautions. Bien qu'applicable pour la plupart des éléments traces, dont ceux étudiés ici, cette hypothèse n'est pas valide pour le silicium liquide qui présente une augmentation de volume molaire de près de 20% en passant de 1000 à 2500 K (Glazov and Shchelikov, 2000).

Une fois ces simplifications appliquées, on obtient :

$$(\Delta G^0)_{P,T} = \Delta rH^0 - T. \Delta rS^0 + (P - 1) \Delta V \quad (3. 20)$$

Il est possible de calculer les différents termes composants cette équation en se basant sur les tables thermodynamiques. L'enthalpie de réaction ( $\Delta rH^0$ ) d'un équilibre est la somme des enthalpies de formations ( $\Delta fH^0_i$ ) pondérées des coefficients de stœchiométrie ( $\nu_i$ ) des  $N$  espèces qui la composent :

$$\Delta rH^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i \Delta fH^0_i \quad (3. 21)$$

De même, l'entropie de réaction d'un équilibre ( $S^0$ ) est la somme des entropies pondérées des coefficients de stœchiométrie des différents composés :

$$\Delta rS^0 = \sum_{i=1}^N \nu_i S^0_i \quad (3. 22)$$

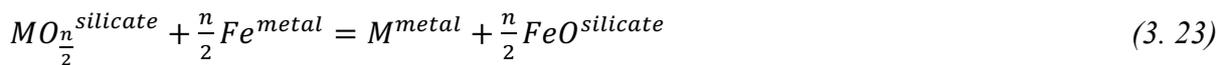
Les ( $S^0_i$ ) et ( $\Delta fH^0_i$ ) sont généralement disponibles dans les tables thermodynamiques, à 1 bar et  $T_0$ , souvent 298K (e.g. Barin et al., 1989). De même que pour l'entropie et l'enthalpie, les volumes molaires sont donnés pour l'état de référence (la plupart du temps 1 bar et 298K) dans les tables thermodynamiques.

La principale limite de cette vision thermodynamique du partage des éléments chimiques réside dans le manque de données existantes dans les tables pour les systèmes qui nous intéressent, ne permettant pas l'étude rigoureuse de tous les composés. Lorsque les données n'existent pas, il est possible de les remplacer par celles d'un autre composé similaire, mais au prix d'une incertitude difficilement estimable. Pour reprendre l'exemple du silicium liquide évoqué précédemment, il n'existe aucune donnée concernant l'effet de la pression sur son volume molaire. Dans ces conditions, Siebert et al. (2005) ont choisi d'extrapoler le volume du Si liquide à partir du volume du Fe-bcc et du FeSi solide.

Nous obtenons ici une équation (3.20) associant pression, température et l'énergie libre standard d'un système. Notre objectif est maintenant d'associer ces paramètres thermodynamiques au coefficient de partage de Nernst, afin de relier ce dernier aux conditions de son obtention lors des expériences de haute température - haute pression.

### 3 Relation entre partage chimique d'un élément et paramètres thermodynamiques d'un système

Nous nous intéressons ici au cas du partage d'un élément chimique M de valence  $n$  entre deux phases à l'état liquide, métal et silicate, dans des conditions reproduisant la formation du noyau terrestre au sein de l'océan magmatique. Dans ce contexte, l'élément M peut se trouver sous deux formes : oxydé dans le silicate ( $MO_{\frac{n}{2}}$ ) ou bien à l'état métallique (M). Ce changement d'état d'oxydation implique l'échange de  $\frac{n}{2}O_2$  avec l'élément majoritaire de la phase métallique, ici le fer. Celui-ci alterne entre sa forme oxydée  $Fe^{2+}$  (FeO) et sa forme métal Fe. La forme oxydée  $Fe^{3+}$  ( $Fe_2O_3$ ) est ultra minoritaire dans nos expériences (milieu réduit) et sera donc ici négligée. On peut ramener le partage à l'état liquide de tout élément M entre métal et silicate à l'équilibre suivant :



Dans un souci de lisibilité, nous n'écrirons plus la phase associée à chaque terme des différentes équations, dans la mesure où les oxydes se trouveront toujours dans le silicate liquide et les métaux dans la phase métallique liquide.

Nous avons donc, à l'équilibre :

$$\Delta G = 0 = \Delta G^0 - RT \ln K^0 \quad (3. 24)$$

Et d'après  $(\Delta G^0)_{P,T} = \Delta rH^0 - T. \Delta rS^0 + (P - 1) \Delta V$  (3. 20) :

$$(\Delta G^0)_{P,T} = \Delta rH^0 - T. \Delta rS^0 + (P - 1) \Delta V$$

On a donc :

$$RT \ln K = \Delta rH^0 - T. \Delta rS^0 + (P - 1) \Delta V \quad (3. 25)$$

$$\ln K = \frac{\Delta rH^0 - \Delta V}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta V}{R} \frac{P}{T} - \frac{\Delta rS^0}{R} \quad (3. 26)$$

Avec

$$K = \frac{a_M \cdot (a_{FeO})^{n/2}}{a_{MO_n} \cdot (a_{Fe})^{n/2}} \quad (3. 27)$$

Par conséquent :

$$\ln \frac{a_M}{a_{MO_n}^{\frac{n}{2}}} = -\frac{n}{2} \ln \frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} + \frac{\Delta rH^0 - \Delta V}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta V}{R} \frac{P}{T} - \frac{\Delta rS^0}{R} \quad (3. 28)$$

En appliquant la loi de Henry (3.3) et  $K^0 \frac{k_i^B}{k_i^A} = \frac{X_i^A}{X_i^B} = D$  (3. 15), il est possible d'écrire :

$$\ln \frac{a_M}{a_{MO_n}^{\frac{n}{2}}} = \ln \frac{k_M X_M}{k_{MO_n}^{\frac{n}{2}} X_{MO_n}^{\frac{n}{2}}} = \ln \frac{k_M}{k_{MO_n}^{\frac{n}{2}}} + \ln D_M^{met/sil} \quad (3. 29)$$

Avec  $D_M^{met/sil}$  le coefficient de partage entre métal et silicate de l'élément M.

On définit ici la fugacité d'oxygène du système étudié (notion qui sera développé dans le paragraphe suivant), exprimé par rapport au tampon Fer-Wüstite (IW) :

$$\ln f_{O_2} = 2 \cdot \ln \frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} \quad (3. 30)$$

Il est donc possible d'écrire :

$$\ln D_M^{met/sil} = -\frac{n}{4} \ln f_{O_2} + \frac{\Delta rH^0 - \Delta V}{R} \frac{1}{T} + \frac{\Delta V}{R} \frac{P}{T} - \frac{\Delta rS^0}{R} - \ln \frac{k_M}{k_{MO_n}^{\frac{n}{2}}} \quad (3. 31)$$

En posant les constantes suivantes :

$$a = -\frac{n}{4}$$

$$b = \frac{\Delta rH^0 - \Delta V}{R}$$

$$c = \frac{\Delta V}{R}$$

$$d = -\frac{\Delta rS^0}{R} - \ln \frac{k_M}{k_{MO\frac{n}{2}}} \quad (3. 32)$$

On a donc :

$$\ln D_M^{met/sil} = a. \ln f_{O_2} + b. \frac{1}{T} + c. \frac{P}{T} + d \quad (3. 33)$$

On se retrouve finalement avec une équation reliant le coefficient de partage métal-silicate d'un élément M avec la pression, la température et la fugacité du système étudié, avec 4 termes constants ( $a$ ,  $b$ ,  $c$  et  $d$ )

Dans la littérature (ainsi que dans cette étude) l'équation (3.34) est généralement utilisée avec des logarithmes en base 10 plutôt que des logarithmes népériens. Il s'agit d'une simple conversion qui rajoute un facteur  $\frac{1}{\ln 2}$  aux constantes  $b$ ,  $c$  et  $d$ . De même, cette équation est régulièrement utilisée avec un coefficient de partage métal-silicate  $D_M^{met/sil}$  définie à partir de concentrations massiques, sans que cela ne change significativement les résultats.

Il est important de noter que le terme  $d$  inclut les constantes de Henry des états oxydés et métallique de l'élément M ( $k_M$  et  $k_{MO\frac{n}{2}}$ ), dont la valeur dépend de la composition chimique du milieu (*cf.* Paragraphe 1.1). Alors que la plupart des éléments ont un effet mineur sur le comportement des éléments traces, certains sont connus pour avoir un impact non négligeable sur le partage de certains éléments (à l'instar de S dans le métal). Il peut alors être pertinent de

sortir ce dernier de la constante  $d$ , et de paramétriser son effet. Pour la composition du silicate, son effet est le plus souvent contraint en intégrant le NBO/T (Non-Bridging Oxygen by Tetrahedral cations) dans la paramétrisation. Ce dernier quantifie le degré de polymérisation d'un liquide silicaté (Mysen and Richet, 2005). La valeur de NBO/T n'est qu'un guide du degré de polymérisation du liquide silicaté, 0 correspondant à un silicate complètement polymérisé (pure  $\text{SiO}_2$  liquide) et 4 correspondant à un liquide complètement dépolymérisé (pure  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  liquide). L'effet de composition de la phase métallique peut être exprimé en utilisant une formulation simplifiée du formalisme de Ma (2001). Cette expression, développé dans l'équation (3.38), associe le coefficient d'activité de l'élément M dans la phase métallique (appliqué ici à  $k_M$ ) aux paramètres d'interactions des espèces en présence ( $\varepsilon_i$ ). On peut alors ajouter le terme suivant à l'équation (3.33):

$$[\sum_{i=1}^N \varepsilon_i \ln(1 - X_i)] \quad (3.34)$$

Avec  $\varepsilon_i$  le terme à contraindre pour chacun des N composants de la phase métallique (de concentration  $X_i$ ) ayant un effet significatif sur le comportement de l'élément M.

Il est à noter que la plupart des paramètres d'interactions ont été déterminés expérimentalement à 1 bar (en particulier pour le fer). Toutefois, de nombreuses études mettent en évidence l'effet de la pression sur le coefficient d'activité de nombreux éléments. Par exemple, il est connu que la pression augmente la solubilité du silicium dans le fer liquide (Gessmann et al., 2001; Malavergne et al., 2004), faisant du silicium un des éléments légers les plus abondants dans le noyau terrestre. De récentes expériences menés par Righter et al.(2018) ont permis de déterminer le coefficient d'interaction de Si avec de nombreux éléments sidérophiles dans le fer liquide, et de déduire l'effet de la concentration en Si dans le noyau sur le coefficient d'activité de ces éléments. Cependant, ces expériences se limitent à 1GPa et il n'existe aucune étude qui quantifie précisément l'effet de la pression sur le coefficient d'interaction dans des systèmes complexes (Fe + Si + autres métaux), ce qui amène un biais pour les calculs de coefficients d'activité à hautes pressions (et hautes températures), difficilement quantifiable. C'est pourquoi nous privilégions ici une approche statistique pour déterminer l'impact de la composition du métal, quand la taille de l'échantillon statistique le permet.

## 4 Notion de fugacité d'oxygène

Nous avons précédemment défini la fugacité d'oxygène comme étant le rapport des activités chimique du fer réduit (Fe) dans le métal sur fer oxydé (FeO) dans le silicate.

Un paramètre ayant un impact généralement important sur le comportement d'un composé chimique dans un système est le caractère oxydo-réducteur de ce dernier. La notion de fugacité d'oxygène a été introduite afin de caractériser de manière quantitative l'état d'oxydation d'un système thermodynamique. La fugacité d'oxygène peut être visualisée, dans une première approche comme le rapport espèces réducteurs / espèces oxydantes d'un système.

### 4.1 Rapide historique de la fugacité en pétrologie

La notion de fugacité fait suite à la définition du concept de potentiel chimique par Gibbs et Duhem en 1875, dans le cadre des équilibres de phases et des équilibres chimiques. Toutefois, la notion de potentiel chimique reste difficile à manipuler dans la pratique, car ce dernier ne peut être calculé qu'à une constante additive près. C'est pourquoi Lewis introduisit en 1901 la notion de fugacité (noté  $f_i$  avec la dimension d'une pression) comme étant l'écart de comportement d'un corps réel  $i$ , par rapport au même corps à l'état de gaz parfait pur.

$$\mu_i - \mu_i^* = RT \ln \frac{f_i}{P} \quad (3. 35)$$

La pression  $P$  définit ici la fugacité du gaz parfait pur. La fugacité exprime donc l'écart entre le potentiel chimique  $\mu_i$  d'un corps  $i$  dans un mélange réel et le potentiel chimique  $\mu_i^*$  du même corps à l'état de gaz parfait pur, aux mêmes conditions de pression et température.

Cette définition est très similaire à celle de la constante de Henry pour les éléments traces (équation 3.10). Cette dernière peut en effet se définir pour un composé  $i$  dilué dans un solvant  $j$ , de fraction molaire  $x_i^j$  de la façon suivante :

$$k_i^j = \lim_{x_i^j \rightarrow 0} \frac{f_i^j}{x_i^j} \quad (3. 36)$$

Le concept de fugacité appliqué à l'oxygène a été introduit en pétrologie par Eugster en 1957, afin de contrôler l'état d'oxydation lors d'expériences de synthèse de l'annite (pôle ferreux de la biotite). Il lui fut possible de réussir ces synthèses en entourant le matériel de départ d'un assemblage (faisant office de seconde capsule) pouvant fixer le potentiel de l'oxygène suffisamment bas dans ces expériences pour stabiliser l'annite (Eugster, 1957). De tels assemblages, capables de contrôler l'activité de l'oxygène, sont appelés tampons redox. La mise au point des tampons redox permit par la suite de montrer l'effet du potentiel de l'oxygène sur la pétrologie. Dans ces premiers articles sur la question, Eugster faisait référence à la variable contrôlant l'état d'oxydation en employant le terme de « pression partielle d'oxygène ». Or, dans les systèmes pétrologiques, l'oxygène se trouve rarement sous forme libre, et le terme fugacité d'oxygène remplaça rapidement la notion de pression partielle (Eugster and Wones, 1962). La fugacité d'oxygène peut s'utiliser pour décrire un système condensé dans la mesure où la fugacité contrôle le potentiel chimique. Ainsi, la fugacité d'oxygène peut être vue comme la pression partielle (paramètre intensif) de l'oxygène gazeux dans un réservoir virtuel infini qui englobe le système chimique à l'équilibre thermodynamique.

#### 4.2 Calcul de la fugacité d'oxygène d'un système métal- silicate

La  $f_{O_2}$  pour un système thermodynamique à l'équilibre est unique. Il est donc possible d'utiliser plusieurs équilibres chimiques pour obtenir la  $f_{O_2}$  d'un même système thermodynamique. Dans nos études nous choisissons de définir la  $f_{O_2}$  à partir de l'équilibre Fe-FeO, selon l'équation suivante :



avec

$$\log f_{O_2} = 2. \log \frac{a_{FeO}}{a_{Fe}} \quad (3. 38)$$

Sous cette formulation, la fugacité d'oxygène est exprimée en unité log par rapport au tampon fer (iron) – wüstite ( $\Delta IW$ ).

En géologie, un tampon redox est un assemblage de phases condensées pures reliées par une réaction impliquant l' $O_2$ . Le tampon redox est un concept permettant de contrôler les conditions redox des expériences, mais aussi de se repérer dans l'espace des fugacités d'oxygène (Figure 56). Conventionnellement, les tampons redox sont calculés à pression constante (la pression de référence étant 1 bar), et sont représentés dans des diagrammes Fugacité d'oxygène vs. Température (Figure 56). Le tampon redox est donc un outil permettant de comparer différents assemblages par rapport à un point de repère.

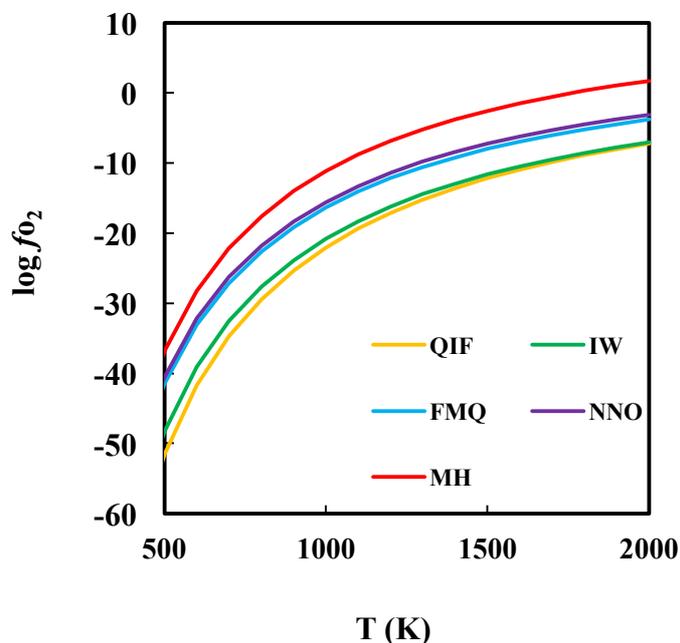


Figure 56. Espace  $f_{O_2}$ -T décrit par les différents tampons redox, évalué à 1 bar. MH = magnétite – hématite ; NNO = nickel – nickel oxyde ; FMQ = fayalite – magnétite – quartz ; IW = fer – wüstite ; QIF = quartz – fer – fayalite.

Pour calculer l'activité chimique des espèces en présence, deux options s'offrent à nous :

- Dans le cas d'un mélange idéal ( $\gamma_i=1$ ), l'activité chimique est égale à la concentration de l'élément (Figure 55).
- Dans le cas d'un mélange non idéal, il est nécessaire de calculer l'activité chimique, cette dernière étant fonction de la composition du mélange, et donc de la concentration du composé étudié.

Faire l'hypothèse d'un mélange idéal est raisonnable si l'élément considéré constitue plus de 80% de la phase considérée (Figure 55). Dans le cas du  $a_{Fe}^{m\acute{e}tal}$  cette hypothèse est applicable

pour nos échantillons les plus oxydés ( $\approx IW$ ). A l'inverse, les échantillons réduits ( $< IW-3$ ) présentent une concentration en  $Si^{m\acute{e}tal}$  trop importante pour appliquer cette hypothèse (jusqu'à 20 wt% dans nos expériences, voir également Vogel et al. (2018)).

Nous avons choisi de nous placer dans le cas d'un mélange non idéal pour l'ensemble de nos échantillons. Concernant  $a_{FeO}^{silicate}$ , nous avons fixé ( $\gamma_{FeO}=1.5$ ) d'après O'Neill and Eggins (2002). Cette valeur reste relativement constante pour des liquides silicatés de compositions comparables. D'autres valeurs ont également été proposé pour  $\gamma_{FeO}$ . Holzheid et al., (1997) calculèrent un  $\gamma_{FeO}=1.7$ . Toutefois, le choix de l'une ou l'autre de ces valeurs pour  $\gamma_{FeO}$  n'a que de faibles répercussions sur nos calculs de  $f_{O_2}$ , la déviation n'excédant 0.2 unité log dans nos échantillons.

Concernant  $a_{Fe}^{m\acute{e}tal}$ , les travaux menés en métallurgie nous permettent de calculer les activités de tous les éléments interagissant dans un alliage métallique multi-élémentaire à une température T et à pression ambiante. Etant donné la composition complexe de nos alliages, cette méthode est la plus appropriée parmi les options disponibles (travaux sur les mélanges binaires ou ternaires). Pour un métal contenant N composants, il est possible de calculer le coefficient d'activité grâce à la formule développée par Ma (2001).

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

(3. 39)

Dans cette équation,  $\chi_i$  est la concentration de l'élément  $i$  et  $\varepsilon_i^k$  le paramètre d'interaction de l'élément  $i$  avec l'élément  $k$ , disponible dans le *Steelmaking Data Sourcebook* (1988).

Ce calcul du coefficient d'activité des éléments dans le métal a été systématisé par l'université d'Oxford (Wade and Wood, 2005) sous la forme d'un calculateur en ligne, disponible sur (<http://www.earth.ox.ac.uk/~expet/metalact/>).

Comme précisé précédemment, l'ensemble des paramètres d'interactions ont été déterminés expérimentalement à 1 bar, et l'effet de la pression sur ces derniers est encore pour le moment mal connu, ce qui amène un biais pour les calculs de coefficients d'activité à hautes pressions (et hautes températures), difficilement quantifiable.

Dans le cadre de l'étude du comportement de U et Th (Chapitre 4) nous avons calculé la  $f_{O_2}$  de chaque échantillon dans le cas de mélanges réels et dans l'hypothèse de mélange idéaux. Les deux valeurs de  $f_{O_2}$  obtenues (présentées dans l'Appendix A, Chapitre 4) montrent une différence maximum pour un même échantillon de 0,4 unité log. Nous décidons de retenir la valeur de  $f_{O_2}$  calculée pour un mélange réel. Ce choix se fonde avant tout sur un souci de cohérence dans la comparaison des données d'un échantillon à l'autre, en n'appliquant qu'une seule méthode de calcul. Cette décision est également motivée par les concentrations parfois élevées de  $Si^{m\acute{e}tal}$  (jusqu'à 20 wt%) et de  $S^{m\acute{e}tal}$  (jusqu'à 35 wt%) dans nos échantillons. Il a été démontré que Si est un élément pouvant avoir un effet non négligeable sur de nombreux éléments dans le métal (paramètre d'interaction  $\varepsilon$  élevé). Alors que pour la plupart des éléments usuellement sous forme cationique, une réduction du système entraînera une augmentation de leurs coefficients de partage (3.31), le Si entrant dans le métal du fait de la réduction du milieu aura un effet inverse sur le coefficient de partage (Vogel et al., 2018). Ceci entraîne une relation non linéaire entre coefficient de partage et fugacité d'oxygène, si cette dernière est calculée dans le cas d'un mélange idéal, ce qui est contradictoire avec l'équation (3.32) développée précédemment. Pour cette raison nous choisissons de tenir compte de la composition parfois complexe de la phase métallique de nos échantillons lors du calcul de la fugacité d'oxygène.

## 5 Régression linéaire multiparamétrique et estimation des constantes

La réalisation de synthèses de mélanges biphasés dans des conditions de pressions, température et redox connues et maîtrisées, nous permet d'analyser et de quantifier la concentration d'un élément M dans les différentes phases, et ainsi de quantifier le comportement de cet élément dans un set de conditions données. Un nombre d'expérience équivalent au nombre de constante de l'équation 3. 34 suffit en théorie à former un système résolvable et à attribuer une valeur à chaque constante. Néanmoins, compte tenu de la variabilité et de l'incertitude inhérentes à la haute pression expérimentale, seul un grand nombre d'expériences réalisés dans un vaste domaine de conditions thermodynamiques permet de réaliser une régressions linéaire multiparamétrique et d'affiner la valeur associée à chaque constante.

Il est important de signaler qu'une régression multiparamétrique, pour être valide, doit remplir au minimum deux critères :

- Être fondée sur un échantillon de taille suffisante au vu du nombre de variables d'entrée. Cela peut nécessiter de faire certaines hypothèses concernant l'impact (ou l'absence d'impact) de certaines variables sur le comportement d'un élément donné. (Par exemple, contraindre au préalable le paramètre "a" associé à la  $f_{O_2}$  en faisant une hypothèse sur la valence de l'élément dans les conditions étudiées)
- Contenir un ensemble de variables d'entrée indépendantes les unes des autres. Ce dernier point est crucial pour notre étude, car dans les systèmes naturels, les paramètres P, T,  $f_{O_2}$  ainsi que la chimie d'un système sont généralement interdépendants. Pour un système donné, le contenu en O du métal est dicté par la  $f_{O_2}$  ainsi que par la pression mais peut également être fonction de la concentration en S du milieu. La  $f_{O_2}$  est elle-même fonction de la Température (Figure 56). Cette interdépendance existe également à l'échelle d'un échantillon expérimentale. Toutefois, il est possible d'obtenir une indépendance de ces différentes variables si le nombre d'individus étudiés est suffisamment riche et diversifié (en termes de compositions initiales, de conditions expérimentales...). A l'échelle d'un échantillon statistique, il est donc possible de n'avoir aucune corrélation apparente entre la  $f_{O_2}$  et la concentration en Si du métal, qui sont pourtant directement corrélées dans un

échantillon expérimental. Une étude des corrélations entre variables d'entrées (matrice des corrélations...) est donc impérative avant toute régression.

Le détail du traitement statistique associé aux études réalisées ici est présenté dans l'Appendice C du Chapitre 4, appliqué à l'étude du partage de l'uranium et du thorium.



# CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE

## 1 Contexte et objectif de l'étude

Le partage des éléments radioactifs (U, Th, K) entre les différents réservoirs terrestres a été l'objet de nombreux débats dans la communauté scientifique, ces éléments jouant un rôle majeur dans l'évolution thermique de la Terre depuis sa formation. Il a notamment été proposé que la chaleur générée par ces éléments soit à l'origine des cellules de convection dans le noyau liquide à la source du champ magnétique terrestre (Labrosse, 2003)

Alors que K est caractérisé par son caractère volatil, et sera donc étudié dans le chapitre 6, U et Th sont deux éléments réfractaires. Leur rapport n'est donc pas affecté par les phénomènes de condensation partielle ou de perte de gaz lors du refroidissement des corps. Ces éléments sont également dits lithophiles dans les conditions standard de température et de pression, et sont donc supposés rester dans la phase silicatée lors d'épisode de différenciation métal – silicate. Plusieurs études ont cependant démontré que l'Uranium tend à devenir siderophile et/ou chalcophile en condition réductrice (Blanchard et al., 2017; Bouhifd et al., 2013; Chidester et al., 2017; Malavergne et al., 2007; Wheeler et al., 2006; Wohlers and Wood, 2017). A l'inverse, très peu d'études ont été menées sur le comportement du Thorium lors du partage métal-silicate (Wohlers and Wood, 2017; Murrell and Burnett, 1986).

La présente étude s'intéresse au partage de l'Uranium et du Thorium entre métal et silicate à l'état liquide ( $D_U$  et  $D_{Th}$ ), lors de la différenciation noyau-manteau sur Terre. Nous présentons ici de nouveaux coefficients de partage du Thorium, les premiers à être obtenus en presse multi-enclumes à l'état liquide, entre 3 et 8 GPa, de 2073 à 2373 K, et pour une gamme de fugacité d'oxygène allant de IW-1.5 à IW-5. En réunissant l'ensemble des données expérimentales disponibles dans la littérature, il nous a été possible de paramétrer  $D_U$  et  $D_{Th}$ , en fonction de la pression, température, fugacité d'oxygène et de la composition chimique du métal, selon la méthode décrite dans le Chapitre 3. En intégrant ces équations à un modèle d'accrétion terrestre, il nous a été possible de déterminer les concentrations en U et Th des deux grands réservoirs terrestres. Les concentrations obtenues pour la BSE (Bulk Silicate Earth) sont en accord avec les précédentes estimations ( $U_{BSE} = 11.4 \pm 0.5$  ppb et  $Th_{BSE} = 43.2 \pm 1.7$  ppb), alors que la concentration de ces éléments radioactifs dans le noyau reste

négligeable. Par comparaison avec les plus récentes estimations du rapport  $(Th/U)_{BSE}$  déduites par comparaison des  $^{208}Pb^*/^{206}Pb^*$  de la Terre et des chondrites (Wipperfurth et al., 2018), ces résultats semblent soutenir la théorie d'une Terre formée majoritairement à partir d'un matériel chondritique de type EL, plutôt que EH (Boyet et al., 2018). De plus, ces études apportent une contrainte supplémentaire sur la composition du noyau terrestre en éléments légers, démontrant qu'il n'est pas possible de reproduire le  $(Th/U)_{BSE}$  avec un noyau contenant plus de 4 wt% d'oxygène. Nous démontrons également l'absence d'effet significatif du soufre sur le comportement de U et Th. Contrairement à ce qui a été proposé par différentes études (Wohlbers and Wood, 2015, 2017), nos paramétrisations du comportement de U et Th montrent que l'on ne peut pas rajouter d'éléments radioactifs en quantité significative par l'apport de matériel enrichis en soufre dans les derniers instants de l'accrétion terrestre.

**2 “Uranium and thorium partitioning in the bulk silicate Earth and the oxygen content of Earth’s core.” *Article accepté dans Geochimica et Cosmochimica Acta.***

To cite this article: Faure, P., Bouhifd, M.A., Boyet, M., Manthilake, G., Clesi, V., Devidal, J.-L., Uranium and thorium partitioning in the bulk silicate Earth and the oxygen content of Earth’s core, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2020),

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.010>

## Journal Pre-proofs

Uranium and thorium partitioning in the bulk silicate Earth and the oxygen content of Earth's core

P. Faure, M.A. Bouhifd, M. Boyet, G. Manthilake, V. Clesi, J.-L. Devidal

PII: S0016-7037(20)30120-4  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.010>  
Reference: GCA 11649

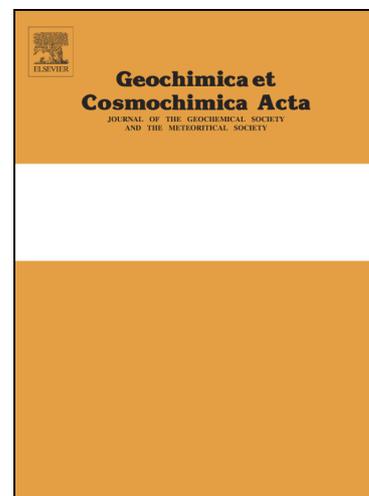
To appear in: *Geochimica et Cosmochimica Acta*

Received Date: 28 May 2019  
Revised Date: 11 February 2020  
Accepted Date: 12 February 2020

Please cite this article as: Faure, P., Bouhifd, M.A., Boyet, M., Manthilake, G., Clesi, V., Devidal, J.-L., Uranium and thorium partitioning in the bulk silicate Earth and the oxygen content of Earth's core, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (2020), doi: <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.02.010>

This is a PDF file of an article that has undergone enhancements after acceptance, such as the addition of a cover page and metadata, and formatting for readability, but it is not yet the definitive version of record. This version will undergo additional copyediting, typesetting and review before it is published in its final form, but we are providing this version to give early visibility of the article. Please note that, during the production process, errors may be discovered which could affect the content, and all legal disclaimers that apply to the journal pertain.

© 2020 Published by Elsevier Ltd.



# Uranium and thorium partitioning in the bulk silicate Earth and the oxygen content of Earth's core

P. Faure<sup>1\*</sup>, M.A. Bouhifd<sup>1</sup>, M. Boyet<sup>1</sup>, G. Manthilake<sup>1</sup>,

V. Clesi<sup>1</sup> and J.-L. Devidal<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD, F-63000 Clermont-Ferrand, France

\*Corresponding author: [pierre.faure@etu.uca.fr](mailto:pierre.faure@etu.uca.fr)

## Abstract

This study investigates the partitioning of U and Th between molten metal and silicate liquid ( $D_U$  and  $D_{Th}$ ) during Earth's core-mantle differentiation. We report new Th partition coefficients between chondritic silicate melt and various Fe-rich alloys in the system Fe-Ni-C-S-Si as determined by experiments in a multi-anvil apparatus at 3–8 GPa, 2073–2373 K, and oxygen fugacities from 1.5 to 5 log units below the iron-wüstite (IW) buffer. By compiling all existing data on molten metal-silicate liquid partitioning of U and Th, we develop global models of U and Th partitioning between the mantle and core throughout Earth's accretion. The calculated concentrations in the Bulk Silicate Earth (BSE) are in agreement with previous studies ( $U_{BSE} = 11.42 \pm 0.45$  ppb and  $Th_{BSE} = 43.20 \pm 1.73$  ppb), whereas the contents of these radioactive elements in the Earth's core remain negligible. Compared to recent geochemical estimations, the calculated  $(Th/U)_{BSE}$  supports EL rather than EH enstatite chondrites as the reduced building blocks of the Earth. Furthermore, we demonstrate that Th is much more sensitive than U to the oxygen content of the metallic phase. To reproduce the Th/U ratio of the BSE within its uncertainties, the oxygen content of the Earth's core must be lower than 4.0 wt%. By combining other existing constraints, this suggests that the core contains 2.0–4.0 wt% O. The calculations of U and Th concentrations and Th/U in the BSE developed herein can be used as new constraints

for determining the concentrations of other refractory lithophile elements in the BSE as soon as their metal-silicate partition coefficients are well constrained over the conditions of core segregation.

Journal Pre-proofs

## 1. Introduction

Uranium and thorium are refractory elements that condensed from the solar nebula at high temperatures (>1400 K). One would thus assume that the Th/U ratio in the bulk silicate Earth (BSE) should be equal (to the first order) to that of chondrites if these elements were not fractionated during Earth's core formation. However, existing geochemical models show some discrepancies between the U and Th concentrations and Th/U ratio of the BSE compared to those of chondrites, as well as large uncertainties. For instance, Lyubetskaya and Korenaga (2007) show a relative depletion of refractory lithophile elements compared to previous estimates (*e.g.*, McDonough and Sun, 1995; Palme and O'Neill, 2003). The BSE composition can be constructed using a geochemical approach based on mantle peridotite samples, which originate at depths shallower than the transition zone. In addition, model of the primitive mantle based on petrological data assumes global-scale homogeneity of the Earth's mantle. Moreover, the Th/U ratio of the upper mantle may have evolved with time due to changes in surface redox conditions. The recycling of U from the surface into Earth's interior differs from that of Th because U exists in two valence states (4+ and 6+), and highly soluble U<sup>6+</sup> dominates under oxidized surface conditions. The terrestrial upper mantle sampled by mid-ocean ridge basalts shows a low Th/U ratio relative to that estimated from chondrites (Jenner and O'Neill, 2012; Gale et al., 2013). Indeed, the significant addition of recycled uranium into the upper mantle has been confirmed by high-precision <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U measurements (Andersen et al., 2015).

The partitioning of radioactive elements between different Earth reservoirs is a topic of much debate since they play a major role in the thermal evolution of the Earth and its mantle dynamics. Indeed, some amount of radioactive heating is necessary to drive the early geodynamo. Moreover, several studies have recently proposed that U and Th become more siderophile and/or chalcophile under reducing conditions, and consequently could have been sequestered in non-negligible amounts (up to 10 ppb U and 21 ppb Th) in the Earth's core (*e.g.*, McCubbin et al.,

2012; Blanchard et al., 2017; Chidester et al., 2017; Wohlers and Wood, 2015, 2017, and references therein). It is thus essential to determine the budget of heat-producing elements in different planetary reservoirs.

In the present study, we present experimentally determined Th metal-silicate partitioning data at up to 8 GPa, 2373 K, and over a wide range of oxygen fugacity conditions and chemical compositions of the silicate and metallic phases, based on new chemical analyses of the experimental products reported in Bouhifd et al. (2013). The metal-silicate partitioning of Th has been the subject of very few experimental studies, and the only existing data were obtained at 1.5 GPa using mainly sulfide liquids (Murrell and Burnett, 1986; Wohlers and Wood, 2015, 2017). Then, we compiled all published experimental results on metal-silicate partitioning of these elements  $D_M = \frac{X_M^{\text{met}}}{X_M^{\text{sil}}}$  (where  $X_M^{\text{met}}$  and  $X_M^{\text{sil}}$  are the wt% concentrations of element M in the metal and silicate phases, respectively). It is then possible to regress these data to better constrain the influence of physical parameters (pressure, temperature, oxygen fugacity) and the chemical compositions of the studied phases on  $D_U$  and  $D_{\text{Th}}$ . These models were subsequently used to derive the U and Th concentrations in the BSE and the core as well as the Th/U ratio of the BSE, and our results are consistent with previous results (*e.g.*, Allègre *et al.*, 2001; Kargel and Lewis, 1993; Lyubetskaya and Korenaga, 2007; and references therein). We combined our results with recent lead isotopic analyses (Wipperfurth *et al.*, 2018) to discriminate between different scenarios regarding Earth's building blocks. Furthermore, our models show also that the concentrations of U and Th in the Earth's core are less than 1.5 ppb and 5 ppb, respectively. Finally, the calculations performed herein provide new constraints on the oxygen content of the core, which cannot exceed 4 wt%.

## 2. Experimental methods

The run-products used in the present study are those described and analysed in Bouhifd *et al.* (2013). Here, we report new chemical analyses of thorium in the silicate and metallic phases and of oxygen in the Fe-rich alloys. In the following, we briefly summarize the experimental procedure and fully describe the analytical methods used to derive our new results.

## 2.1. Starting materials

Silicate starting materials consisted of a C1-chondrite model composition containing 49.6 wt% SiO<sub>2</sub>, 35.1 wt% MgO, 8.5 wt% FeO, 3.5 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 3.3% CaO (Wasson and Kallemeyn, 1988). This silicate composition is similar to that used to determine the effect of water on the behavior of siderophile elements during core formation (*e.g.*, Clesi *et al.*, 2016). Doping was achieved with mixtures of U and Th dissolved in 0.5 M nitric acid (AAS standard solutions), which was denitrified in air at 1100 K for 4 h. The doping mixtures were added to the silicate starting material to achieve concentrations of 1000 to about 4000 ppm per element. Fe-rich alloy powders in the Fe–Ni–Si–S system were added to the silicate starting material in 50:50 proportions by weight to obtain several starting compositions. Oxygen fugacity ( $fO_2$ ) was varied between IW –2 and IW –5 by adding metallic Si to the starting material. Each starting composition was then mixed and ground under ethanol, and dried at ~400 K for at least 24 h.

## 2.2. High-pressure and high-temperature syntheses

The high-pressure and high-temperature experiments were performed by Bouhifd *et al.* (2013) using the French national 1000-ton and 1500-ton multi-anvil facilities in Clermont-Ferrand, France. Briefly, the pressure assembly consisted of Cr-doped MgO octahedra (18 or 14 mm edge length) containing a LaCrO<sub>3</sub> heater. The octahedra were compressed using 32 mm tungsten carbide anvils with truncation edge lengths of 11 and 8 mm for the 18 and 14 mm octahedra, respectively, and pyrophyllite gaskets. Samples were contained in either graphite or

MgO single-crystal capsules in order to test the impact of the capsule material on the measured metal-silicate partition coefficients. The samples were first compressed to the desired pressure at room temperature (for instance for 5 GPa experiments, we use about 100 tons on a 14/8 assembly) and then heated to the target temperature for run durations of 1 to 2 min. These durations are sufficient to achieve equilibrium between silicate melt and metallic liquid as found for many other studies (*e.g.*, Corgne *et al.* 2008; Cartier *et al.*, 2014; Bouhifd *et al.*, 2015; Clesi *et al.*, 2018; and references therein) and short enough to prevent excessive reaction between the capsule and the silicate or metallic phases. Temperatures were monitored with a thin axial W<sub>5</sub>Re/W<sub>26</sub>Re thermocouple whose junction was in direct contact with the top of the capsule. The thermocouples presented no difference of behavior when using either graphite or MgO single crystal capsule, showing the non-contamination of thermocouple during graphite experiments. The pressure and temperature uncertainties are estimated to be  $\pm 1$  GPa and  $\pm 100$  K, respectively. The samples were quenched by shutting off the power, which resulted in an initial quench rate of approximately 800 K/s. The samples were then decompressed over about 12 h. After the completion of each experiment, the run product was mounted in epoxy, polished, and carbon coated for chemical analyses.

### 2.3. Electron Microprobe

The major and minor element compositions of the metal and silicate phases were analyzed with a CAMECA SX100 electron microprobe with a 20 kV accelerating voltage at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Clermont-Ferrand, France). Major element analyses in silicate phases were performed at 50 nA with a 10–20  $\mu\text{m}$  defocused beam, with on-peak counting times ranging from 5 to 80 s depending on element concentrations and detection limit requirements (*e.g.* Bouhifd *et al.*, 2013). Wollastonite was used as a standard for Si and Ca, and MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Mg, Al, and Fe, respectively. To analyze K and S, we used natural KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> and ZnS as standards,

respectively. For metallic phase analyses, we used a defocused beam (10–20  $\mu\text{m}$ ), beam currents of 15 nA for major elements (Fe, Ni, and Si) or 150 nA for trace elements, and on-peak counting times ranging from 5 to 60 s. Pure Ni, Si, and Fe metals were used as standards. For samples embedded in graphite capsules, we estimated the carbon content of the Fe-alloys from the deviation of the analytical totals from 100%.

In the present study, we essentially focused our chemical analyses to determine the concentrations of Th in the silicate phase and oxygen contents in the metal phases. To analyze Th in the silicate, thorianite ( $\text{ThO}_2$ ) was used as standard. For metal analyses, pure Ni, Si, and Fe (NIST 665) metals were used as standards. To analyze oxygen in metallic phases, NIST 665 and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  were used as standards. Prior to analyses, the samples and standards were polished and carbon coated in the same way, then kept under vacuum until analysis. Analyses were performed using 20 kV accelerating voltage, a beam current of 15 nA, and a defocused beam of 30  $\mu\text{m}$ , and the detection limit for oxygen in the metals was 550 ppm.

During the oxygen analyses, we found that the nominally oxygen-free standards contained about  $0.21 \pm 0.02$  wt% O at 20 kV accelerating voltage; this value was consistent among the standards. We additionally observed that the measured oxygen contents of the standards decreased with increasing voltage from 7 to 15 kV before reaching a plateau between 15 and 25 kV (the maximum voltage tested). We concluded that the measured oxygen contents in the O-free standards were the result of rapid adsorption of oxygen onto the surface of the standards. Therefore, we subtracted the value obtained from the standards at 20 kV from every analysis of our run-products. The corrected concentrations are presented in Tables A1 and A2. The reported oxygen analyses are in good agreement with the recent parameterization for metal-silicate oxygen partitioning reported by Fischer *et al.* (2015).

#### 2.4. LA-ICP-MS

U and Th concentrations in both metal and silicate phases were analyzed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) at LMV. We used a quadrupole ICP-MS (Agilent 7500-cs, Agilent Technologies) coupled with a 193 nm ArF excimer-type laser (Resonetics M-50). The laser was fired on selected sample regions at a repetition rate of 3 Hz with 8 mJ output and a spot size of 15–44  $\mu\text{m}$ . Pit depths were roughly equivalent to the spot size.

During LA-ICP-MS analyses, the Ca signal was monitored during metal analyses and the Fe and Ni signals during silicate analyses. Any sudden variation of their contents was indicative of phase contamination (*i.e.*, metal contamination during silicate phase analysis or vice versa). Ablation was performed under a pure He flow for durations of about 80 s (blank count rates were measured for 20 s prior to 60 s of ablation). The analyte was carried to the ICP torch by a gas mixture in which  $\text{N}_2 + \text{Ar}$  gases were added to the pure He gas. Reference glasses NIST SRM 610, NIST 612, and BCR2-G were used for external calibration (Gagnon et al., 2008), and  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{57}\text{Fe}$ , and  $^{60}\text{Ni}$  were used for internal calibration. All data were processed using the GLITTER software package (Achterberg et al., 2001). Detection limits calculated for U and Th were below 1 ppm.

### 3. Results

The experimental conditions and calculated U and Th partition coefficients ( $D_{\text{U}}$  and  $D_{\text{Th}}$ , respectively) are summarized in Table 1, and the chemical compositions of the quenched silicate and metallic melts are reported in Tables A1 and A2. Typical run products contained two immiscible phases: silicate glass and Fe-rich alloy (Fig. 1). Microstructures of the run products showed that both phases were fully molten during the experiments. In some cases, we observed dendritic microstructures in the silicate. When dendritic microstructures were present within the region of interest, LA-ICP-MS analyses were performed using a 44  $\mu\text{m}$  spot size to average the heterogeneous quenched texture. Several criteria indicate the attainment of thermodynamic

equilibrium in these experimental samples: (i) multiple analyses in the silicate phase show that it is homogeneous with no evidence of chemical zoning, and (ii) all metal blobs embedded in the silicate matrix are of similar composition.

A critical parameter during metal-silicate partitioning using the multi-anvil technique is the nature of the capsule, because no material can be completely inert to both silicate and metal liquids. Here we used two different capsules: MgO single-crystal and graphite capsules. Using graphite capsules, we usually observed low analytical totals for the metallic phase, *i.e.*, between 93 and 98.9 wt% (Table A1), indicating significant amounts of carbon dissolved in the Fe-rich alloy. However, we did not observe any effect of the capsule material on  $D_U$  or  $D_{Th}$  considering analytical errors over the range of  $P$ - $T$  conditions explored in this study (Fig. 2). Similar behavior has been observed for the metal-silicate partition coefficients of U and other lithophile elements (Bouhifd *et al.*, 2013; 2015; and references therein). Finally, our experimental results showed that varying the concentrations of U and Th in the starting materials had no effect on the resulting metal-silicate partition coefficients (Tables A1 and A2).

### 3.1 Oxygen fugacity

The prevailing oxygen fugacities in our experiments were calculated based on the Fe and FeO contents of the quenched metal and silicate phases, respectively, by considering the equilibrium reaction between Fe metal and Fe oxide:



The  $f\text{O}_2$  can thus be estimated relative to the Iron-Wüstite buffer (IW) from the activities of Fe in the metal and FeO in the silicate following the equation:

$$\log f\text{O}_2(\Delta\text{IW}) = 2 \times \log \left( \frac{a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{a_{\text{Fe}}^{\text{met}}} \right), \quad (2)$$

where  $a_{\text{FeO}}^{\text{sil}} = \gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}} \times X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $a_{\text{Fe}}^{\text{met}} = \gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}} \times X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  represent the activities of FeO in the silicate liquid and Fe in the metal, respectively,  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  are their respective activity coefficients, and  $X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  their respective mole fractions.

We calculated the activity coefficient of Fe in the Fe-rich alloys based on the formula of Ma (2001) using the interaction parameters  $\varepsilon$  defined in the Steelmaking Data Sourcebook (1988) (see also Wade and Wood, 2005; Siebert *et al.*, 2011) by the following formula for metallic solutions containing  $N$  components (six in our study: Fe, Ni, O, S, C and Si):

$$\begin{aligned}
 \ln \gamma_{\text{Fe}} = & \sum_{i=1}^{N-1} \varepsilon_i^i (\chi_i + \ln(1 - \chi_i)) \\
 & - \sum_{j=1}^{N-2} \sum_{k=j+1}^{N-1} \varepsilon_j^k \chi_j \chi_k \left( 1 + \frac{\ln(1 - \chi_j)}{\chi_j} + \frac{\ln(1 - \chi_k)}{\chi_k} \right) \\
 & + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1(k \neq i)}^{N-1} \varepsilon_i^k \chi_i \chi_k \left( 1 + \frac{\ln(1 - \chi_k)}{\chi_k} - \frac{1}{1 - \chi_i} \right) \\
 & + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-2} \sum_{k=j+1}^{N-1} \varepsilon_j^k \chi_j^2 \chi_k^2 \left( \frac{1}{1 - \chi_j} + \frac{1}{1 - \chi_k} - 1 \right) \\
 & - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1(k \neq i)}^{N-1} \varepsilon_i^k \chi_i^2 \chi_k^2 \left( \frac{1}{1 - \chi_i} + \frac{1}{1 - \chi_k} + \frac{\chi_i}{2(1 - \chi_k)^2} - 1 \right) \tag{3}
 \end{aligned}$$

This treatment is available using the activity calculator (<http://www.earth.ox.ac.uk/~expet/metalact/>) provided by the university of Oxford (Wade and Wood, 2005). No pressure correction is made in our calculations due to the lack of reliable data for all elements.

To determine  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  for all silicate melt compositions, 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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, and by Holzheid *et al.*, (1997) for melts in the anorthite-diopside system and komatiitic basalt, assuming no pressure effect (Toplis, 2004). The

calculated  $fO_2$  of our experiments ranged from IW  $-5$  to IW  $-1$ . Values determined for each experiment are reported in Tables A1 and A2. For comparison, we also report the value of  $fO_2$  calculated assuming ideality ( $\gamma_{FeO}^{sil} = \gamma_{Fe}^{met} = 1$ ), and the difference between the two values is within the uncertainties of the calculations. Thus, in the following, we use the  $fO_2$  values calculated for the non-ideal system.

### 3.2. Parameterizations of the result

As reported in previous studies (e.g., Righter *et al.*, 1997), the metal-silicate partition coefficient of element M ( $D_M^{met/sil}$ ) is linked to the free energy of the reaction, and can be related to  $T$ ,  $P$ , and  $fO_2$  by the following equation, to which we have added three terms to account for the metal composition (here, the silicate composition was kept constant, reflecting the early mantle during core formation):

$$\begin{aligned} \log(D_M^{met/sil}) = & a \log(fO_2) + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d \log(1 - X_S^{met}) \\ & + e \log(1 - X_{Si}^{met}) + f \log(1 - X_O^{met}) + cst, \end{aligned} \quad (4)$$

where  $a$  is related to the valence of element M in the silicate melt, and  $b$  and  $c$  are related to the enthalpy ( $\frac{\Delta H^\circ}{RT}$ ) and volume ( $\frac{P\Delta V^\circ}{RT}$ ) of the system, respectively. Parameters  $d$ ,  $e$ , and  $f$  are constants related to the chemical composition of the metallic phase. The term  $cst$  includes the effect of the entropy of the system ( $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ ).

Using all existing data (presented here along with published data) for molten metal-silicate liquid partitioning of U (63 data points) and Th (32 data points) for which the  $T$ ,  $P$ ,  $fO_2$ , and silicate and metal compositions are all well characterized, we refined the coefficients in equation (4) by multiple linear regression following a previously validated approach (Bouhifd *et al.*, 2013;

Righter and Drake, 2003; Righter *et al.*, 2010). Data available in the literature come from a variety of sources (detailed in Appendix B) using a variety of synthesis techniques presenting consistent results: piston-cylinder, multi-anvil cell as well as diamond anvil cell. In order to obtain the best-fit parametrizations, we excluded experiments with high uncertainties ( $>75\%$  of the reported partition coefficients), and data involving liquid metal-solid silicate equilibrium considered as irrelevant to magma ocean conditions. For consistency, the literature values for  $fO_2$  and partition exchange coefficients were recalculated using the reported concentrations of each element.

To determine the best-fit solutions for U and Th using equation (4), we performed several tests to establish the robustness of these parameterizations (Appendix C). The resulting parametrizations succeed in reproducing the experimental partition coefficients for a given set  $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$  and chemical composition (Fig. 3a, b), and will thus be used to discuss the behavior of U and Th as a function of  $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$ , and the chemical composition of the core.

### 3.2.1. Effects of pressure and temperature on $D_U$ and $D_{Th}$

The first test of our parameterizations of the metal-silicate partitioning of U and Th show that, within the range of experimental conditions investigated, the pressure has only negligible effects on  $D_U$  and  $D_{Th}$ . For instance, at  $\Delta IW -2$  and constant chemical composition of the metallic phase (79.5 wt% Fe, 10 wt% Ni, 6 wt% Si, 2.5 wt% O, 2 wt% S), the effect of pressure on  $D_U$  is relatively small. Varying the pressure from 10 to 50 GPa (at 3500 K) lead to a small variation of  $D_U$  from about  $5 \times 10^{-3}$  to  $8 \times 10^{-3}$ . However, data for Th are only available up to 8 GPa. By plotting the  $D_{Th}/D_U$  ratio versus pressure (Fig. 4), we found that this ratio is constant within uncertainties. So we set the parameter  $c$  (related to the pressure in equation (4)) to zero. By doing so, we found that the quality of subsequent parameterizations with  $c = 0$  is unchanged (Appendix C).

At constant pressure (between 5 and 50 GPa), a temperature increase from 2500 to 3500 K induces an increase of  $D_U$  and  $D_{Th}$  of about one order of magnitude. This suggests that, of the two

parameters, temperature is the factor that most strongly influences the molten metal-silicate liquid partitioning of U and Th, consistent with results for U reported by Chidester *et al.* (2017).

### 3.2.2. Oxidation state of U and Th at reducing conditions

Metal-silicate partitioning experiments can be used to estimate the valence of any metallic element M in a silicate liquid as function of  $fO_2$ . The partitioning of an element M between silicate and metal involves an exchange reaction between its oxidized form ( $MO_{n/2}$ ) in the silicate melt and its reduced form in the metal (M), which depend on  $fO_2$  and the valence  $n$  of the element in the silicate as reported in the following reaction:



It is therefore possible to interpret the parameter  $a$  of our multi parameter linear regression as equal to  $-\frac{n}{4}$  for each element. From equation (4), we determined that parameter  $a$  for thorium is  $-0.95 \pm 0.25$ , consistent with its valence of 4+ in silicate melts at reducing conditions from  $\Delta IW$   $-5$  to  $\Delta IW$   $-1$ . However, for uranium, we determined parameter  $a$  to be  $-0.73 \pm 0.09$ , indicating a more complicated exchange reaction than for Th. Previous studies have proposed that the valence of U in silicate melts under reducing conditions can be 4+, as suggested by low pressure (<20 GPa) metal-silicate partitioning experiments (*e.g.* Malavergne *et al.*, 2007; Bouhifd *et al.*, 2013; Wohlers and Wood, 2017), or 2+ (*e.g.* Chidester *et al.*, 2017; Blanchard *et al.*, 2017; Boujibar *et al.*, 2019). The parameterization performed herein shows that the parameter  $a$  for U does not correspond to any single valence state (4+ or 2+). By fixing the parameter  $a$  to  $-1$  or to  $-0.5$ , reflecting a valence of 4+ or 2+ for uranium in silicate melts at reducing conditions, the quality of our parameterizations remains the same as for  $a = -0.73$ . So we decided to keep this parameter equals to  $-0.73 \pm 0.09$  avoiding any supplementary hypothesis on the parameterizations. In fact, when we report the uranium partition coefficients as a function of oxygen fugacity for experiments where the S content is low ( $X_S < 2$  wt%), we could see a change

of the valence of U in silicate melt from 4+ to 2+ around  $\Delta IW -2$  (Fig. 5). This behavior is consistent with the change of the oxidation state of Nb and Ta in silicate melts at reducing conditions (Cartier *et al.*, 2014). However, further experiments and X-ray absorption near edge structure analyses are required to confirm and better characterize the valence of uranium in silicate melts at the conditions of Earth's core formation.

### 3.2.3. Effects of silicate and metal compositions on $D_U$ and $D_{Th}$

The existing data on molten metal-silicate liquid partitioning of uranium show disagreement about the effect of silicate composition on  $D_U$ . Chidester *et al.* (2017) proposed that the  $SiO_2$  content of the silicate has a measurable effect on  $D_U$ . However, Blanchard *et al.* (2017) found that there is no effect of the  $SiO_2$  content nor the degree of polymerization of the silicate melt on  $D_U$ . By combining all existing data on molten metal – silicate liquid partitioning of U and Th we found that the effect of  $SiO_2$  has no significant impact on the partitioning of Th and U (see Appendix C).

The effect of carbon dissolved in the metallic phase on  $D_U$  and  $D_{Th}$  is estimated by comparing C-bearing and C-free experiments. As reported in Tables A1 and A2, the presence of carbon in the metallic phase has only a negligible impact on  $D_U$  and  $D_{Th}$  (Fig. 2). This is in good agreement with the C-U interaction parameter in a C-saturated iron alloy, listed as 0 at temperatures around 1600–1700 K in the Steelmaking Data Sourcebook (1988). Thus, since we do not observe any significant impact of carbon (up to 4.8 wt%) on  $D_U$  and  $D_{Th}$  (Fig. 2), we do thus not include a parameter for C in our parameterizations for U and Th.

We also found that varying the Si content of the metallic phase did not lead to significant variations of the Th/U ratio of the BSE nor concentrations of U and Th in the different reservoirs. For example, an accretion scenario with a Si-free core and a scenario using the parametrization taken from Fischer *et al.* (2015) (which propose a core with 8.5 wt% Si) lead to a 1% variation of

the Th/U ratio of the silicate reservoir when all other parameters are kept constant. So, we do not include a parameter for Si in our parameterizations.

The effect of sulfur in the metallic phase on  $D_U$  and  $D_{Th}$  seems to depend on S concentration and experimental pressure. For instance, we noticed a small dependence of  $D_U$  and  $D_{Th}$  on S content for concentrations  $<10 \pm 2$  wt%;  $D_U$  and  $D_{Th}$  increase by less than half an order of magnitude when the S content is increased from 2 to 10 wt%, consistent with low-pressure (Fig. 6) and high-pressure experimental data (e.g. Bouhifd *et al.*, 2013; Blanchard *et al.*, 2017; Chidester *et al.*, 2017). However, we observed a strong dependence of  $D_U$  and  $D_{Th}$  on S concentrations at  $>20$  wt% S. At low pressures ( $<20$  GPa) and  $\Delta IW -2$ , increasing the sulfur content from 2 to 35 wt% (corresponding to the FeS composition) results in an increase of  $D_U$  from  $8.4 \times 10^{-4}$  to  $4.4 \times 10^{-1}$  (roughly three orders of magnitude), and  $D_{Th}$  shows a smaller variation from  $8.4 \times 10^{-4}$  to  $8.3 \times 10^{-2}$ . At higher pressures (around 50 GPa), 3000 K, and  $\Delta IW -2$ , increasing the S content from 2 to 35 wt% led to an increase of  $D_U$  from about  $4.6 \times 10^{-3}$  to 2.4, making U a slightly siderophile element at these extreme conditions. At the same conditions, the same increase in S content increases  $D_{Th}$  from  $6.2 \times 10^{-3}$  to 0.6; Th thus remains a lithophile element at all investigated  $P$ ,  $T$ , and  $fO_2$  conditions and chemical compositions. We note that for sulfide-silicate partitioning at  $\Delta IW -2$ ,  $D_U$  is  $\sim 10$  times higher than  $D_{Th}$ . Similar conclusions were made by Wohlers and Wood (2017) from low-pressure and low-temperature data. However, at lower oxygen fugacities around  $IW -5$ , they differ by only a factor of 2.

By performing the parameterizations presented herein, we found the oxygen content of the metallic phase to exert the strongest influence on metal-silicate U and Th partitioning.  $D_{Th}$  is more sensitive than  $D_U$  to the oxygen content of the metal. For instance, at similar  $P$ - $T$  conditions and  $\Delta IW -2$ , an increase in the oxygen content of the metal from 2 to 5 wt% increases  $D_U$  by less than one order of magnitude (from  $\sim 5 \times 10^{-4}$  to  $3 \times 10^{-3}$ ) but  $D_{Th}$  by about two orders of magnitude (from

$\sim 2 \times 10^{-4}$  to  $1.7 \times 10^{-2}$ ). This difference will provide strong constraint on the composition of the Earth's core, as discussed in section 4.2.

Finally, we note that we were able to separate the effects of oxygen and sulfur on  $D_U$  and  $D_{Th}$  by compiling all existing data from S-rich systems at low pressures to S-free systems at high pressures, as S-rich and S-free metals are known to incorporate oxygen at low and high pressure, respectively. For example, whereas Blanchard *et al.* (2017) used only high-pressure experiments to constrain the impact of O on metal-silicate U partitioning, our parameterization incorporates data from S-rich experiments at low pressure (Wohlert and Wood, 2015, 2017) and S-free to S-rich experiments at high pressure (Blanchard *et al.*, 2017; Chidester *et al.*, 2017).

By taking into account all the features discussed above, the best-fit solutions of our parameterizations for molten metal – silicate liquid partitioning of uranium and thorium are reported in equations (6) and (7). These equations will be used to discuss the behavior of U and Th during the Earth's core segregation.

$$\log(D_U^{\text{met/sil}}) = (-0.72 \pm 0.07) \times \log(fO_2) + (-8346 \pm 1804) \times \frac{1}{T} + (-15.33 \pm 1.13) \times \log(1 - X_S^{\text{met}}) + (-51.55 \pm 7.86) \times \log(1 - X_O^{\text{met}}) + (-1.52 \pm 0.52) \quad (6)$$

$$\log(D_{Th}^{\text{met/sil}}) = (-0.96 \pm 0.10) \times \log(fO_2) + (-9967 \pm 2618) \times \frac{1}{T} + (-13.76 \pm 1.40) \times \log(1 - X_S^{\text{met}}) + (-137.82 \pm 26.63) \times \log(1 - X_O^{\text{met}}) + (0.77 \pm 1.12) \quad (7)$$

Where  $D_U^{\text{met/sil}}$  and  $D_{Th}^{\text{met/sil}}$  are molten metal – silicate liquid partition coefficients of uranium and thorium (on weight basis), respectively;  $fO_2$  is the oxygen fugacity relative to the iron-wüstite buffer; T is the temperature in K;  $X_S^{\text{met}}$  and  $X_O^{\text{met}}$  are the wt% contents of S and O in the metallic phase, respectively.

#### 4. Discussion

#### 4.1. U and Th concentrations and the Th/U ratio of the bulk silicate Earth

The U and Th contents of the BSE depend on the total amounts of both elements on Earth, which are directly connected to the nature of Earth's building blocks and their partitioning between silicate and metal reservoirs. Geochemical data from chondrites show that absolute U and Th concentrations both vary by about 23% among the different chondrite groups, whereas the Th/U ratio is relatively constant, varying by only 7% (Wasson and Kallemeyn, 1988). To reproduce the present-day mantle FeO content of about 8 wt%, the Earth must have been accreted from a large fraction (80–90%) of reduced bodies (EH or EL enstatite chondrites) with 10 to 20% of Earth's mass likely accreted from more oxidized bodies (*e.g.*, Clesi *et al.*, 2016; Rubie *et al.*, 2015). Furthermore, Dauphas *et al.* (2014) showed that the terrestrial  $^{17}\text{O}$ ,  $^{48}\text{Ca}$ ,  $^{50}\text{Ti}$ ,  $^{62}\text{Ni}$ , and  $^{92}\text{Mo}$  isotopic compositions can be reproduced by a mixture of 91% enstatite, 7% ordinary, and 2% carbonaceous chondrites. Indeed, this chondritic composition can explain the subchondritic Nb/Ta ratio of the BSE (Cartier *et al.*, 2014).

Similarly, we present here models of planetary accretion focusing on the evolution of the U and Th contents and the Th/U ratio of the BSE. We adopted continuous core formation models similar to those reported by Rubie *et al.* (2015) and Clesi *et al.* (2016). In our models, the Earth accreted from impactors of a given chemical composition, which then equilibrated (fully or partially) with the magma ocean of the proto-Earth until the planet obtained its final mass ( $M_E$ ). We assume that impactors were already differentiated into silicate mantles and metallic cores (Taylor and Norman, 1990). This differentiation is defined by a pressure and temperature of equilibrium, leading to the partitioning of their bulk compositions coherent with their masses  $M_I$  (from  $0.01 M_E$  to  $0.1 M_E$ ). This assumption only affects the results when the cores of impactors fail to completely equilibrate with the terrestrial magma ocean, which is predicted to have occurred only during the final few relatively large impacts (*e.g.* Deguen *et al.*, 2014) (see below).

At each step of accretion ( $1\% M_E$ ), the impactor's metal and silicate equilibrate within the proto-mantle, which accounts for 68% of the planet's mass. We tested various increments of accretion ( $0.1\%$ ,  $1\%$ , and  $10\% M_E$ ) and observed no impact on the final result as long as the ratio  $M_I/M_E$  is maintained. We set the equilibration pressure to 50% of the core-mantle boundary pressure at each step. This fraction is derived from previous studies on the partitioning of siderophile elements sensitive to pressure (e.g., Boujibar *et al.*, 2014; Fischer *et al.*, 2015), leading to a final pressure of equilibration of 60 GPa (Siebert *et al.*, 2012). Temperature is fixed at the liquidus of chondritic melts (Andrault *et al.*, 2011), which evolved from 1900 K at 1% accretion to 3500 K during the final stage of accretion. Oxygen fugacity is constrained by the building block composition and the amount of reduced / oxidized building block along accretion. Since a large amount of reduced bodies is required to meet Earth's isotopic composition (Dauphas *et al.*, 2014; Dauphas, 2017; Javoy, 2010; Boyet *et al.*, 2018), this model follows the  $fO_2$  paths defined in Clesi *et al.* (2016), *i.e.*, ranging from IW  $-5$  to IW  $-2$ . However, The  $fO_2$  path of Earth accretion has a negligible effect on the resulting  $(Th/U)_{BSE}$  which vary by less than 0.7% when considering an accretion at constant  $fO_2$  (IW-2 throughout accretion) instead of a reduced to oxidized accretion scenario. The  $fO_2$  path mainly affects the content of the metallic phase in light elements (see below). Partitioning is determined using our parameterizations for U and Th (Table 2). Following the approach of Deguen *et al.* (2014), we take into account the effect of partial metal-silicate equilibration on elemental partitioning, which mainly affects the last 40% of Earth's accretion. We consider that equilibration between the proto-Earth's mantle and the metal of the impactors becomes less efficient as accretion progresses (e.g., Deguen *et al.*, 2014; Rubie *et al.*, 2015). For the last giant impact that formed the Moon ( $M_I = 0.1 M_E$ ), we find that the impactor's core merges almost completely with the Earth's proto-core, with less than 5% of its mass equilibrating with the silicate mantle. However, we find that the impact of this equilibration on our parameterization is very limited, in agreement with Rudge *et al.* (2010). Since we consider two mostly lithophile

elements, disequilibrium models are as compatible with the geochemical observations as equilibrium models, and the elemental concentrations of the BSE remain within uncertainties in either case.

At each step of accretion, the O, Si, and Ni content of the metallic core is calculated using the parameterization of Fischer *et al.* (2015). The C content of the core remains constant at 0.2 wt% during accretion (Wood *et al.*, 2006), and a late addition of sulfur-rich material increases the S content of the core to 2 wt% to fit geophysical, geochemical, and experimental estimates (*e.g.*, Allègre *et al.*, 1995; Boujibar *et al.*, 2014; Dreibus and Palme, 1996; Palme and O'Neill, 2003). Variations of the O and Si contents in the metal are related to the proportion of reduced and oxidized building blocks, which influence the  $fO_2$  path. At the end of accretion model in which Earth is built from a major proportion (80%) of reduced materials, the Earth's core contains 0.2 wt% C, 2 wt% S,  $6.75 \pm 0.75$  wt% Si, and  $2.8 \pm 0.7$  wt% O. On the other hand, models in which Earth is built from more oxidized materials (following an accretion with constant  $fO_2$  at IW-2, Fischer *et al.* (2015) and references therein) propose Earth's core concentrations up to 5.85 wt% O and 2.04 wt% Si. To determine the viability of any accretion scenarios and the resulting U and Th concentrations in the different reservoirs, we also studied the evolution of Ni, Co, Nb, and Ta, elements that have well-constrained metal-silicate partitioning behavior in the literature. The parameterizations used to constrain the behaviors of these elements are those of Fischer *et al.* (2015) for Ni and Co and Cartier *et al.* (2014) for Nb and Ta. As a first test of validity, any accretion scenarios studied herein must reproduce the Ni/Co and Nb/Ta elemental ratios in the present-day mantle.

A major contribution of enstatite chondrites during Earth's accretion is supported by the strong similarities between mass-independent isotopic ratios measured in enstatite chondrite and terrestrial samples (*e.g.*, Javoy, 1995; Dauphas, 2017; Boyet *et al.*, 2018). However, the most recently published trace element measurements of enstatite chondrites (Barrat *et al.*, 2014;

Dauphas and Pourmand, 2015) reveal variable U and Th concentrations and significant differences relative to the compilation published by Wasson and Kallaymen (1988). As U and Th concentrations are low in enstatite chondrites, obtaining accurate measurements remains challenging. Thus, in our model, we consider the enstatite chondrite U and Th concentrations of Barrat *et al.* (2014) and Dauphas and Pourmand (2015) to represent the reduced end-members. We note here the significant effect of weathering on the Th/U ratios of samples reported in these studies. Under oxidizing surface conditions, these elements show contrasting behavior, with U behaving as a water-soluble hexavalent species, whereas Th remains in a tetravalent state (Kramers and Tolstikhin, 1997). Prolonged exposure to atmospheric conditions would therefore raise the Th/U ratio of extraterrestrial samples. For instance, the average Th/U ratios of enstatite chondrites (falls and finds) are  $4.23 \pm 0.81$  for EL chondrites and  $3.59 \pm 0.52$  for EH chondrites ( $1\sigma$  uncertainties), but these ratios are lowered to  $(\text{Th}/\text{U})_{\text{EL}} = 3.85 \pm 0.52$  and  $(\text{Th}/\text{U})_{\text{EH}} = 3.24 \pm 0.21$  when only chondrite falls are included. Therefore, we only took into account concentrations measured in chondrites fall (Table 3). Results published by Barrat *et al.* (2014) and Dauphas and Pourmand (2015) were obtained using classical ICPMS technique and isotope dilution by MC-ICPMS, respectively. Three samples (2 EL and 1 EH) are significantly different from the average Th/U values and have been removed from the dataset (see Appendix D). The average values are  $4.39 \pm 0.52$  and  $3.24 \pm 0.17$  for EL and EH groups, respectively. Identical values are obtained when only concentrations obtained by isotope dilution technique are considered.

We tested several scenarios involving different carbonaceous chondrites as the oxidized building blocks of the Earth. Scenarios 2, 6, 7, and 8 (Table 4) which involve different type of carbonaceous chondrites, show no significant differences in the final concentrations of the modeled reservoirs. Therefore, we henceforth use CI chondrite falls (Table 3) as a proxy for the

oxidized building blocks as they have the most precisely analyzed trace element concentrations (Barrat *et al.*, 2012).

Table 4 summarize the results of several scenarios of Earth accretion involving various building block mixing. All these scenarios reproduce the Nb/Ta and Ni/Co elemental ratios of the BSE, within uncertainties, as shown in Table 4. Our calculations produce a BSE with  $11.77 \pm 0.45$  ppb U,  $40.42 \pm 1.62$  ppb Th, and  $\text{Th/U} = 3.43 \pm 0.13$  when using only EH chondrites as the reduced material (scenario 1, Table 4), and  $11.42 \pm 0.45$  ppb U,  $43.20 \pm 1.73$  ppb Th, and  $\text{Th/U} = 3.78 \pm 0.15$  when using only EL chondrites as the reduced material (scenarios 2, Table 4).

The same calculations show the Earth's core to contain about 1.28 ppb U and 4.80 ppb Th using EH chondrites (scenario 1) or 1.24 ppb U and 5.22 ppb Th using EL chondrites (scenario 2). Such U and Th concentrations would produce much less than 1 TW of energy due to radioactive decay, compared to the estimated 5–15 TW heat flux escaping the core (Lay *et al.*, 2008). Thus, even for the highest  $D_U$  and  $D_{Th}$  values, the U and Th contents of the Earth's core represent a negligible contribution to the heat flow from the core to the mantle. These results are marginally affected by increasing the amount of the reduced materials from 80 to 90% (scenarios 1, 2 and 9, Table 4).

Our results are also in agreement, within uncertainties, with the Th/U concentrations reported by several authors (*e.g.*, Allègre *et al.*, 2001; McDonough and Sun, 1995; Kargel and Lewis, 1993; Lyubetskaya and Korenaga, 2007, and references therein). However, given the large uncertainties on the published Th/U value of the BSE (up to 35% of the reported value), it is not possible to discriminate between the different scenarios proposed here. Nevertheless, Wipperfurth *et al.* (2018) recently proposed  $\text{Th/U} = 3.776 \pm_{0.075}^{0.122}$  for the BSE, derived from the  $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  ratios (where the asterisks denote the radiogenic component) of various terrestrial rocks compared to the chondritic  $^{208}\text{Pb}^*/^{206}\text{Pb}^*$  value (Blichert-Toft *et al.*, 2010). Considering the errors on their result, our results using EL chondrites match the BSE Th/U value, whereas models using EH

chondrites produce Th/U ratios significantly different (at 95% confidence) from the estimated BSE value (Fig. 7). Although combinations of EL and EH chondrites are possible scenarios for Earth's accretion (scenarios 3, 4, and 5, Table 4), EL chondrites must represent the main portion of the mixture. This observation supports the notion that EL rather than EH chondrites represent the dominant fraction of Earth's building blocks (Boyet *et al.*, 2018).

#### 4.2. Th/U ratio of the BSE and the oxygen content of Earth's core

As discussed in section 3.2.3, our parameterizations of  $D_U$  and  $D_{Th}$  show that the oxygen content of the Earth's core had a major impact on the fractionation of Th and U during core segregation. Indeed, the most recent accretion models and high-pressure and high-temperature studies suggest that Earth's core contains at least some amount of oxygen (*e.g.*, Bouhifd and Jephcoat, 2011; Tsuno *et al.*, 2013; Siebert *et al.*, 2012; Badro *et al.*, 2014; Fischer *et al.*, 2015; Rubie *et al.*, 2015; and references therein). Existing models propose a large range of plausible oxygen contents in the Earth's core. Based on geochemical arguments, Allègre *et al.* (2001) concluded that the core contains  $5.0 \pm 0.5$  wt% O, whereas Javoy *et al.* (2010) reported  $2.55 \pm 1.39$  wt% O. By coupling geochemical and geophysical constraints, Badro *et al.* (2014; 2015) concluded that the core contains 2.7 to 5 wt% O. Fischer *et al.* (2015) estimated the oxygen content of the core by following similar accretion scenarios and found that the Earth's core contains 2.1–2.6 wt% O. Finally, to fit the present-day mantle concentrations of some moderately siderophile elements (Cr, V, and Mn), Siebert *et al.* (2013) suggested that the core should contain 2 to 5.5 wt% O. A general consensus of the literature can be found on a minimum content of oxygen in the core of 2 wt% O.

By tracing the evolution of the Th/U ratio of the BSE versus the oxygen content of the core (Fig. 8) using our parameterizations of  $D_U$  and  $D_{Th}$  (Eq. 4, Table 2), at 4.0 wt% O in the core, our modeled Th/U ratio of the BSE is beyond the 95% confidence level ( $2\sigma$ ) of the BSE value. In this

model, we equilibrate a CI-like chondritic composition with a proto-Earth (Barrat *et al.*, 2012), simulating the last stages of core segregation when the most oxygen was incorporated into the metallic phase. For these calculations, we use the BSE Th/U value ( $3.776^{+0.122}_{-0.075}$ ) given by Wipperfurth *et al.* (2018), which is in good agreement with several other studies (*e.g.*, Allègre *et al.*, 1995; Kargel and Lewis, 1993). By combining the geophysical and geochemical constraints reported above with the added constraint of the Th/U ratio of the BSE, the core must contain 2 to 4 wt% O.

### 4.3 Impact of a late sulfide addition on U and Th partitioning

Another process that could have fractionated the Th/U ratio of the BSE is the late addition of sulfide (FeS) to the segregating core (*e.g.*, Wohlers and Wood, 2017). The S content of the Earth's core is about 2 wt% (*e.g.*, Allègre *et al.*, 1995; Badro *et al.*, 2014; Boujibar *et al.*, 2014; Dreibus and Palme, 1996; Palme and O'Neill, 2003, and references therein), and different scenarios exist to explain how the Earth acquired sulfur during core segregation. If S was added throughout Earth's accretion, we find that the U and Th contents of the core and the BSE would have barely been affected. If S was added exclusively in the last 10–20% of Earth's accretion (*e.g.* Wood and Halliday, 2005), our continuous core formation calculations show that the U and Th concentrations of the BSE would be lowered by 3%, whereas the variation of the Th/U ratio of the BSE would be negligible. Furthermore, our parameterizations (Eq. 4, Table 2) suggest that the late addition of sulfur-rich bodies would have increased the U and Th concentrations in the core by less than 6%. Thus, the late addition of sulfide (10–20%) to the Earth should not have drastically affected the U and Th contents of the BSE and the core, which contribute no more than 1 TW of the energy required to sustain the geodynamo. Finally, the addition of sulfide to the core, at any time during Earth's accretion, would not be observable based on the Th/U ratio of the BSE.

## 5. Conclusion

In the present study, we presented new metal – silicate partition coefficients of Th in a fully liquid environment. Combined with literature data from previous studies, we developed new parametrizations of the behavior of U and Th in the context of a magma ocean, that demonstrate the dependence of  $D_U$  and  $D_{Th}$  on the metallic melt composition and the temperature.

The new parameterizations are then used to better constrain the conditions of core formation and the composition of the core, in a multi-stage core growth models, by comparing the resulting  $(Th/U)_{BSE}$  to the latest result by Wipperfurth *et al.* (2018). When considering building block mixing that reproduce the major isotopic and elementary features of the BSE, the calculated concentrations ( $U_{BSE} = 11.42 \pm 0.45$  ppb and  $Th_{BSE} = 43.20 \pm 1.73$  ppb) best reproduce  $(Th/U)_{BSE}$  when using reduced building blocks with an EL chondrites type composition rather than EH. This support the idea that EL chondrites (rather than EH) constitute a major part of Earth's reduced building blocks. In the meantime, the contents U and Th in the Earth's core remain negligible, and cannot be significantly affected by the addition of sulphur. Finally, we show that, in order to reproduce the latest Th/U ratio of the BSE within its uncertainties (Wipperfurth *et al.*, 2018), the oxygen content of the Earth's core cannot exceed 4wt%.

**Acknowledgments**

We thank Denis Andrault, Nathalie Bolfan-Casanova, and Tahar Hammouda for fruitful discussions. We also thank xx for editorial handling. Official reviews by the associate editor as well as well as anonymous reviewers were helpful to improve the clarity of the paper. This project has received funding from the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme (Grant Agreement No 682778 – ISOREE). The multi-anvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the CNRS (Instrument national de l'INSU). This work was also supported by the French Government Laboratory of Excellence Initiative N° ANR-10\_LABX-006, the Région Auvergne, and the European Regional Development Fund. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution N° 398.

**References**

- Achterberg, E. van, Ryan, C.G., Jackson, S., and Griffin, W. (2001). Data reduction software for LA-ICP-MS. In *Laser-Ablation- ICPMS in the Earth Sciences, Principles and Applications*, pp. 239–243.
- Allègre C., Poirier J.-P., Humler E. and Hofmann A. (1995) The chemical composition of Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **134**, 515–526.
- Allègre, C., Manhès, G., and Lewin, É. (2001). Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth Planet. Sci. Lett.* *185*, 49–69.
- Andersen, M.B., Elliott, T., Freymuth, H., Sims, K.W.W., Niu, Y., and Kelley, K.A. (2015). The terrestrial uranium isotope cycle. *Nature* *517*, 356–359.
- Andrault, 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*, 251–259.
- Badro, J., Brodholt, J.P., Piet, H., Siebert, J., and Ryerson, F.J. (2015). Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proc. Natl. Acad. Sci.* *112*, 12310–12314.
- Badro, J., Côté, A.S., and Brodholt, J.P. (2014) A seismologically consistent compositional model of Earth's core. *Proc. Natl. Acad. Sci.* *111*, 7542–7545.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Jambon, A., and Bollinger, C. (2014). The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *128*, 71–94.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., and Bayon, G. (2012). Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *83*, 79–92.
- Blanchard, I., Siebert, J., Borensztajn, S., and Badro, J. (2017). The solubility of heat-producing elements in Earth's core. *Geochem. Perspect. Lett.* 1–5.

- Blichert-Toft, J., Zanda, B., Ebel, D.S., and Albarède, F. (2010). The Solar System primordial lead. *Earth and Planetary Science Letters* 300, 152–163.
- Bouhifd, M.A., and Jephcoat, A.P. (2011). Convergence of Ni and Co metal–silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon–oxygen solubility in iron melts at high pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* 307, 341–348.
- 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.
- Bouhifd, M.A., 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 and Planetary Science Letters* 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. *et al.* (2019) U, Th, and K partitioning between metal, silicate, and sulfide and implications for Mercury’s structure, volatile content, and radioactive heat production. *Am. Mineral.* 104, 1221-1237.
- Boyet, M., Bouvier, A., Frossard, P., Hammouda, T., Garçon, M., Gannoun, A. (2018) Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over  $^{146}\text{Sm}$ - $^{142}\text{Nd}$  systematics. *Earth Planet. Sci. Lett.* 488, 68–78.
- Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Bouhifd, M.A., and Devidal, J.-L. (2014). Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nature Geoscience* 7, 573–576.

- Chidester, B.A., Rahman, Z., Richter, K., and Campbell, A.J. (2017). Metal–silicate partitioning of U: Implications for the heat budget of the core and evidence for reduced U in the mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 199, 1–12.
- Clesi, V., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Manthilake, G., Fabbrizio, A., and Andraut, D. (2016). Effect of H<sub>2</sub>O 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.
- Clesi, V., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Manthilake, G., Schiavi, F., Raepsaet, C., Bureau, H., Khodja, H., and Andraut D. (2018) Low hydrogen contents in the cores of terrestrial planets. *Science Advances* 4, e1701876.
- Corgne, A., Keshav, S., Wood, B.J., McDonough, W.F., and fei, Y. (2008) Metal-silicate partitioning and constraints on core composition and oxygen fugacity during Earth accretion. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72, 574–589.
- Dauphas, N. (2017). The isotopic nature of the Earth’s accreting material through time. *Nature* 541, 521–524.
- 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.
- Dauphas, N., and Pourmand, A. (2015). Thulium anomalies and rare earth element patterns in meteorites and Earth: Nebular fractionation and the nugget effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 163, 234–261.
- Deguen, R., Landeau, M., and Olson, P. (2014). Turbulent metal–silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* 391, 274–287.
- Dreibus, G., Palme, H., 1996. Cosmochemical constraints on the sulfur content of the Earth’s core. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 1125–1130.

- 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.
- Gagnon, J.E., Fryer, B.J., Samson, I.M., and Williams-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.
- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., and Schilling, J.-G. (2013). The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* *14*, 489–518.
- Holzheid, A., Palme, H., and Chakraborty, S. (1997). The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chem. Geol.* *139*, 21–38.
- Javoy, M. (1995). The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters* *22*, 2219–2222.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andraut, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., et al. (2010). The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* *293*, 259–268.
- Jenner, F. E. & O'Neill, H. S. C. Analysis of 60 elements in 616 ocean floor basaltic glasses. *Geochem. Geophys. Geosyst.* *13*, 1–11 (2012).13. Q02005, 10.1029/2011GC004009.
- Kargel, J.S., and Lewis, J.S. (1993). The composition and early evolution of earth. *Icarus* *105*.
- Kramers, J. D. & Tolstikhin, I. N. Two terrestrial lead isotope paradoxes, forward transport modelling, core formation and the history of the continental crust. *Chem. Geol.* *139*, 75–110 (1997).
- Lay, T., Hernlund, J., and Buffett, B.A. (2008). Core–mantle boundary heat flow. *Nat. Geosci.* *1*, 25.

- Li, J., and Agee, C.. (2001). The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: implications for the earth's core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 1821–1832.
- Lyubetskaya, T., and Korenaga, J. (2007). Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance. *J. Geophys. Res.* 112.
- Ma, Z. (2001). Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters. *Metall. Mater. Trans. B* 32, 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, 2637–2655.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7360–7386.
- McCubbin, F.M., Riner, M.A., Vander Kaaden, K.E., Burkemper, L.K. (2012) Is Mercury a volatile-rich planet? *Geophys. Res. Lett.* 39, L09202.
- McDonough, W.F., and Sun, S, (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223–253.
- Murrell, M.T., Burnett, D.S. (1986) Partitioning of K, U, and Th between sulfide and silicate liquids: implications for radioactive heating of planetary cores. *J. Geophys. Res.* 91, 8126–8136.
- O'Neill, H.S.C., and Eggins, S.M. (2002). The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in silicate melts. *Chem. Geol.* 186, 151–181.

- Palme H., and O'Neill H. S. C. (2003) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry, vol. 2* (eds. H. Holland and K. K. Turekian). Elsevier, New York. pp. 1–38.
- Palme, H., O'Neill, H.S.C. (2014) Cosmochemical estimates of mantle composition. In *Treatise on Geochemistry, vol. 2*, edited by H. Holland and K. K. Turekian, pp. 1 – 38, Elsevier, New York.
- Righter, K., and Drake, M.J. (2003). Partition coefficients at high pressure and temperature. In *The Mantle and Core*, pp. 425–449.
- Righter, K., Drake, M.J., and Yaxley, G., (1997) Prediction of siderophile element metal-silicate partition coefficients to 20 GPa and 2800 °C: the effect of pressure, temperature, oxygen fugacity, and silicate and metallic melt compositions. *Phys. Earth Planet. Int.* *100*, 115–134.
- Righter, K., Pando, K.M., 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*, 1–9.
- Rubie, D.C., Jacobson, S.A., Morbidelli, A., O'Brien, D.P., Young, E.D., de Vries, J., Nimmo, F., Palme, H., and Frost, D.J. (2015). Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water. *Icarus* *248*, 89–108.
- Rudge, J.F., Kleine, T., and Bourdon, B. (2010). Broad bounds on Earth's accretion and core formation constrained by geochemical models. *Nature Geoscience* *3*, 439–443.
- 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., 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, 1451–1489.
- Taylor, S.R., Norman, M.D., 1990. Accretion of differentiated planetesimals to the Earth. In: Newsom, H.E., Jones, J.H. (Eds.), *Origin of the Earth*. Oxford Univ. Press, New York, pp. 29–43.
- The Japan Society for the Promotion of Science and The Nineteenth Committee on Steelmaking (1988) Part 2: Recommended values of activity and activity coefficients, and interaction parameters of elements in iron alloys. In *Steelmaking Data Sourcebook*. Gordon and Breach Science Publishers, New York. pp. 273–297.
- 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. Mineral. Petrol.* 149, 22–39.
- 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: simultaneous partitioning of silicon and oxygen into earth’s core. *Geophysical Research Letters* 40, 66–71.
- Wade, J., and Wood, B.J. (2005). Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 236, 78–95.
- Wasson, J.T., and Kallemeyn, G.W. (1988). Compositions of Chondrites. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* 325, 535–544.
- Wheeler, K.T., Walker, D., Fei, Y., Minarik, W.G., and 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.

- Wipperfurth, S.A., Guo, M., Šrámek, O., and McDonough, W.F. (2018). Earth's chondritic Th/U: Negligible fractionation during accretion, core formation, and crust–mantle differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 498, 196–202.
- Wohlens, A., and Wood, B.J. (2015). A Mercury-like component of early Earth yields uranium in the core and high mantle  $^{142}\text{Nd}$ . *Nature* 520, 337–340.
- Wohlens, A., and Wood, B.J. (2017). Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* 205, 226–244.
- Wood, B.J., Halliday, A.N., 2005. Cooling of the Earth and core formation after giant impact. *Nature* 437, 1345–1348.
- Wood, B.J., Walter, M.J., and Wade, J. (2006). Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–833.

### Figure Captions

**Figure 1.** Backscattered electron image of sample #979 in its graphite capsule after polishing. This sample was prepared from a C1 chondrite model composition + FeNi as the starting material, and was recovered from 6 GPa and 2173 K.

**Figure 2.** Effect of the nature of the capsule (C or MgO) on U and Th partition coefficients. The experiments were performed at exactly the same conditions ( $\sim 2073$  K and 4 GPa or 2173 K and 6 GPa at IW  $-2$ ), and we changed only the nature of the capsule. Runs 975 (4 GPa) and 1022 (6 GPa) were performed in graphite capsules, and runs 979 (4 GPa) and 986 (6 GPa) in MgO single-crystal capsules (Table 1).

**Figure 3.** Comparison between (a) U and (b) Th metal-silicate partition coefficients ( $D_U$  and  $D_{Th}$ , respectively) determined experimentally and predicted by multi-variable linear regressions (Eqs. 6 and 7). Solid and dotted lines represent the 1:1 correspondence and  $1\sigma$  errors on our regression ( $\sigma_U = 0.69$ ,  $\sigma_{Th} = 0.85$ ), respectively.  $R^2$  is 0.85 for U and 0.82 for Th. Data references are reported in Appendix B.

**Figure 4.** Evolution of  $D_{Th}/D_U$  as a function of pressure in S-free metal-silicate partitioning experiments of this study and Wohlers & Wood (2017).

**Figure 5.** Molten metal – silicate liquid partition coefficients as a function of oxygen fugacity. The experimental data are taken from Blanchard *et al.* (2017); Bouhifd *et al.* (2013); Chidester *et al.* (2017); Malavergne *et al.* (2007); Wheeler *et al.*, (2006); Wohlers & Wood (2017). These experimental data are corrected from the effect of  $T$  and oxygen content of the metallic phase using the equations (6) and (7). In the present plot we excluded data involving

sulfide liquids, and only consider partitioning data between silicate melt (with S content < 5 wt%) and Fe-rich alloys. The solid lines of slope -1 or -0.5 represent uranium in valence 4+ or 2+, respectively.

**Figure 6.** Evolution of (a) U and (b) Th partition coefficients with the concentration of S in the metallic phase for experiments performed below 10 GPa, between 2050 and 2350 K, and at around IW -2.

**Figure 7.** Compilation of Th/U ratios estimated for the BSE compared with the results of this study. The grey line indicates the average BSE value of all studies shown (Th/U = 3.70). All error bars are  $1\sigma$ , except data from Wipperfurth et al. (2018) and this study, for which error bars represent  $2\sigma$  error propagations. Although our EL and EH scenarios match the global geochemical models within  $1\sigma$  uncertainties, only our EL chondrite-based model is in agreement with the recent isotopic lead analysis of the BSE Th/U value (Wipperfurth et al., 2018), suggesting EL chondrites as one of Earth's main building blocks.

**Figure 8.** Evolution of the Th/U ratio of the BSE with the O content of the Earth's core (black solid line). The calculations were made at 60 GPa and 3500 K. The grey solid line represents the Th/U ratio observed in the BSE (Wipperfurth et al., 2018). The black and grey dashed lines represent  $2\sigma$  errors on the model and the observed BSE Th/U value, respectively. The shaded area corresponds to unrealistic oxygen concentrations in the metallic phase, based on previous studies (see text for references). The maximum value of 3.95 wt% O varies little with modification of the final parameters of the model such as  $P$ ,  $T$ , and the chemical composition of the building blocks.

**Figure 1.**

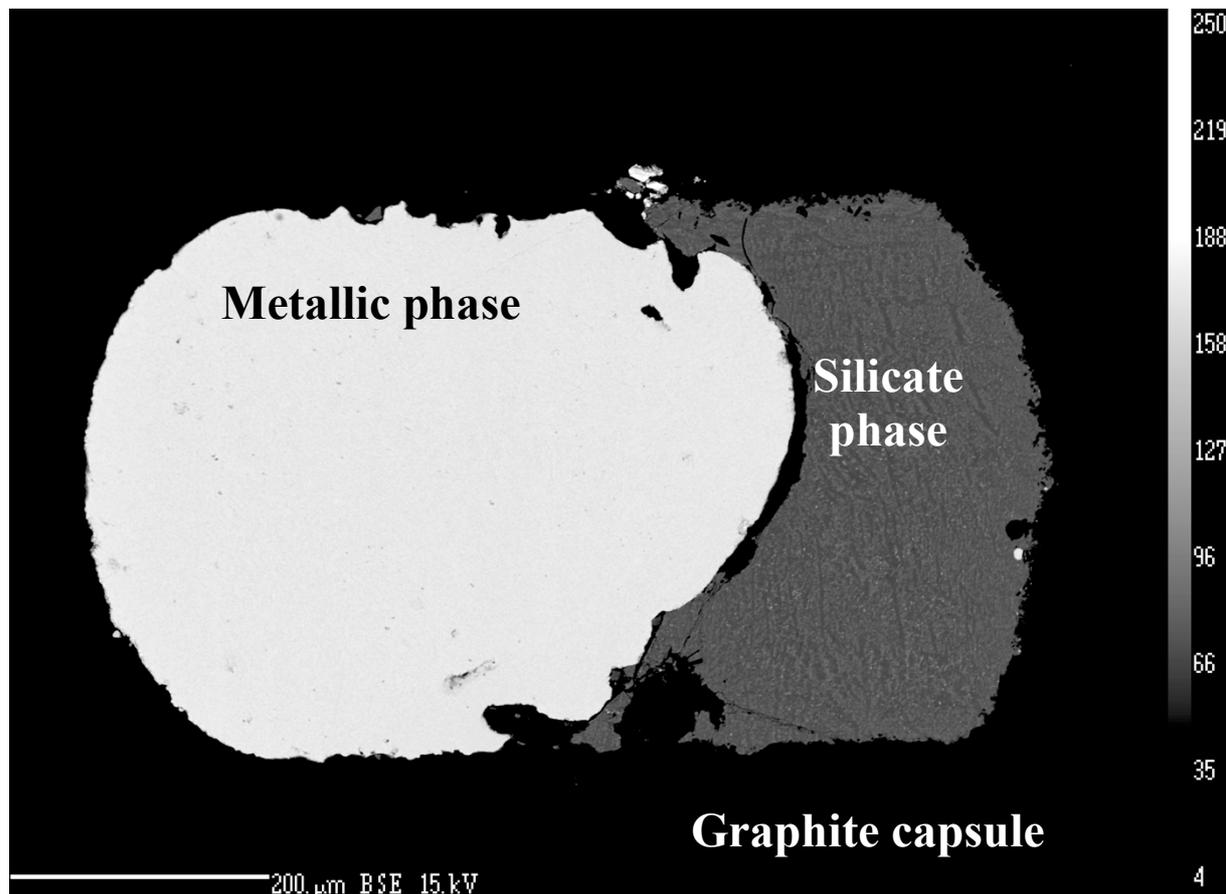


Figure 2.

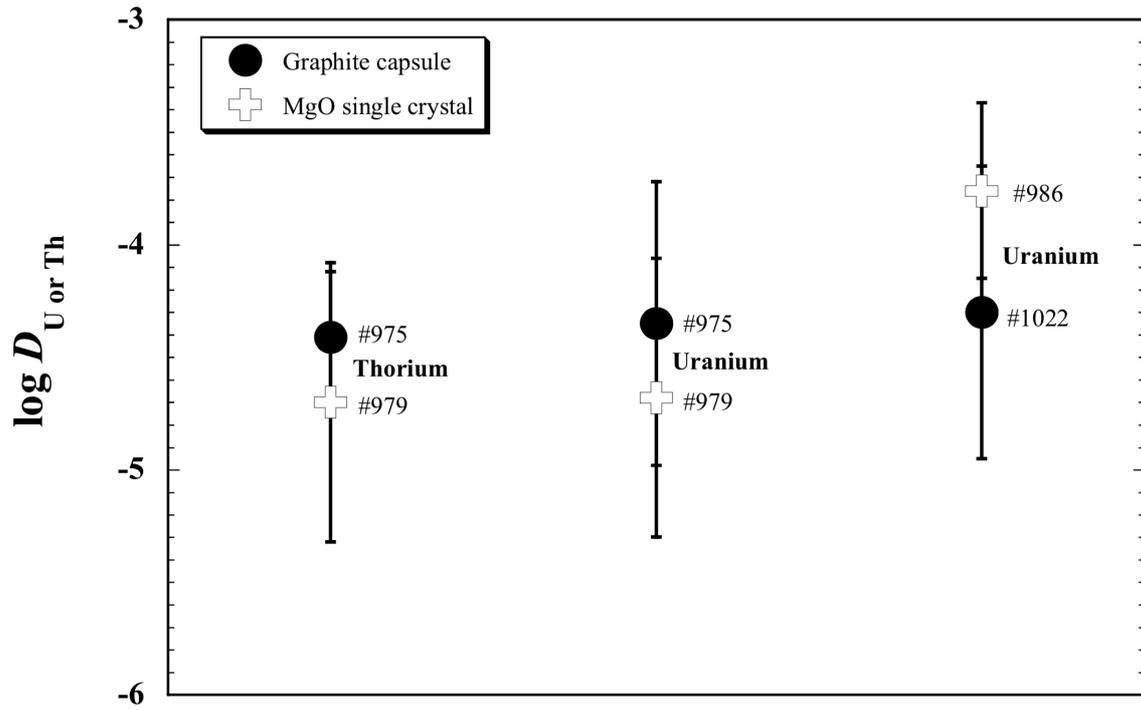


Figure 3a.

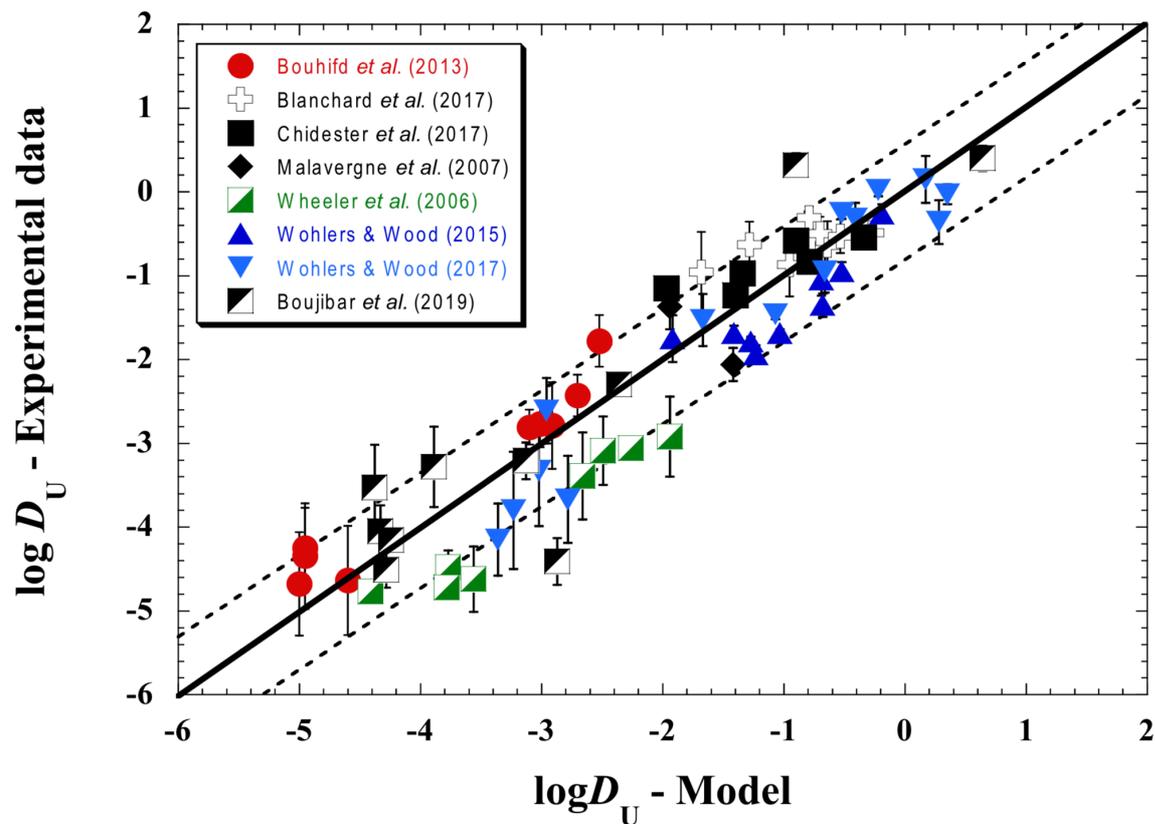


Figure 3b.

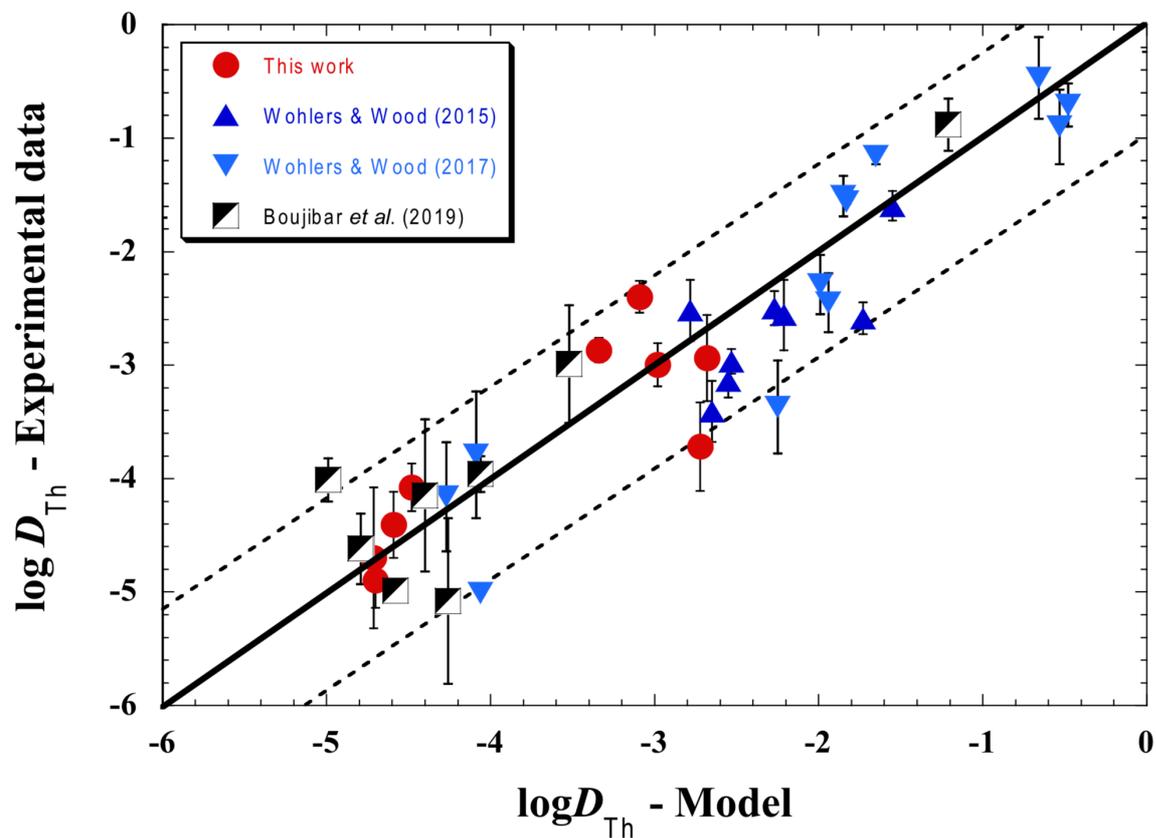


Figure 4.

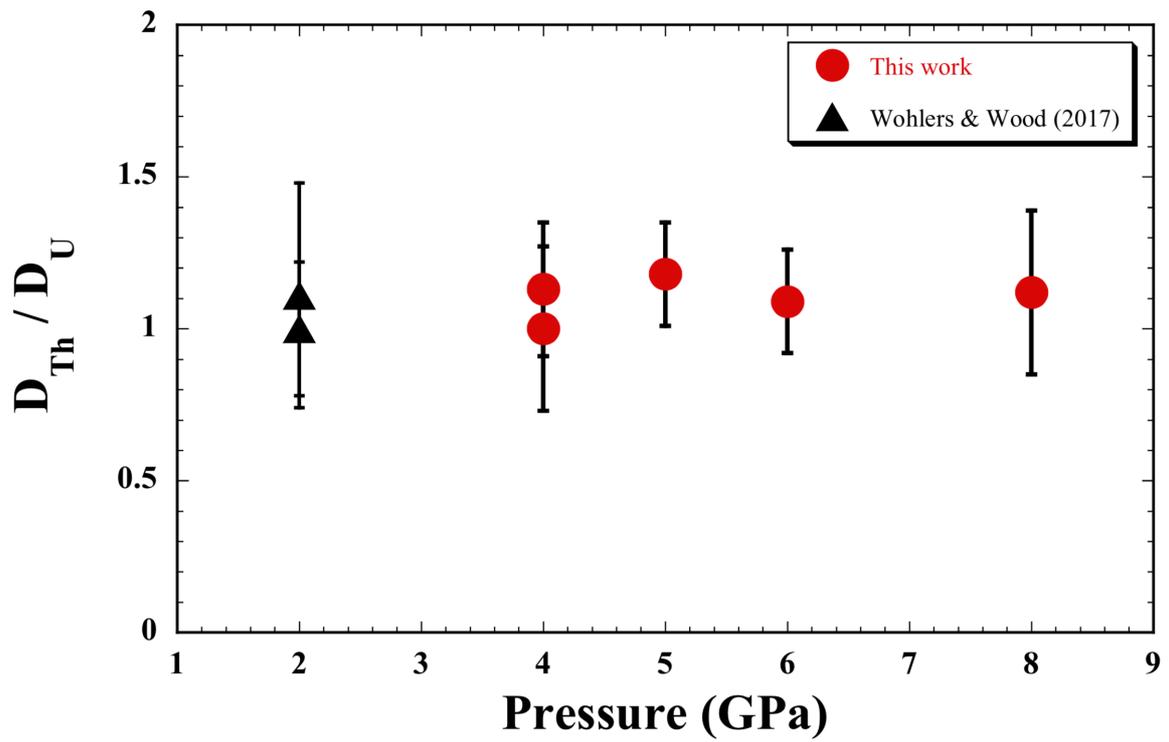


Figure 5.

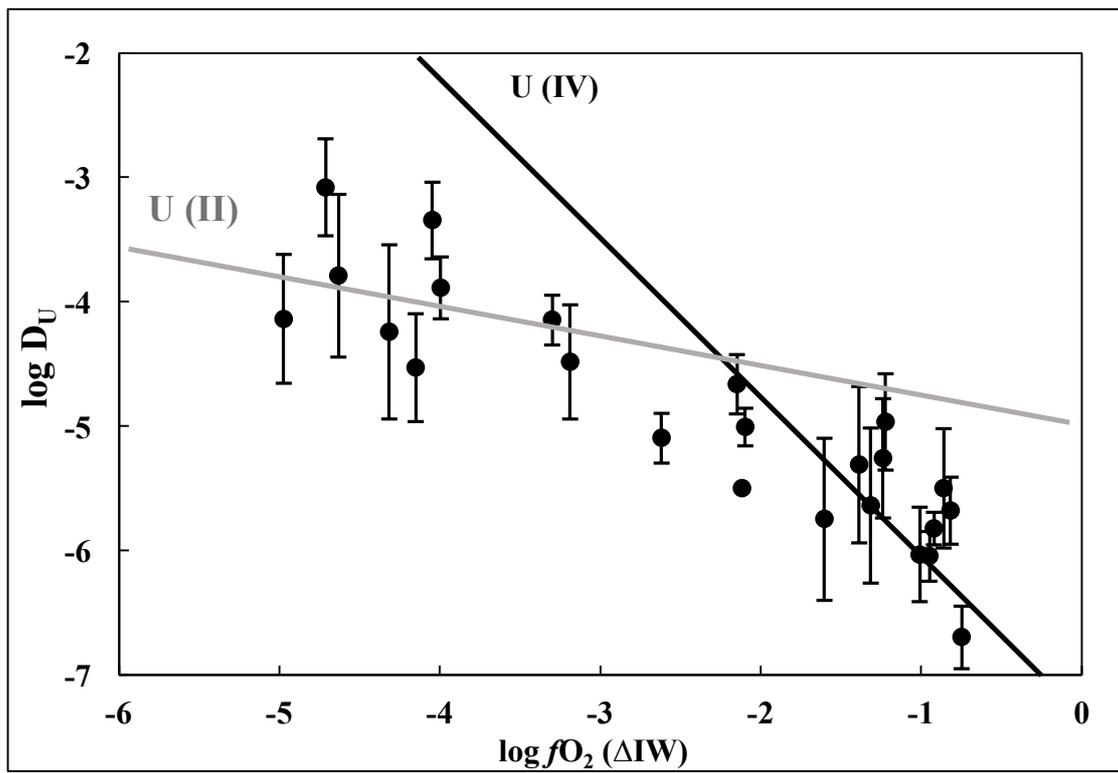


Figure 6a.

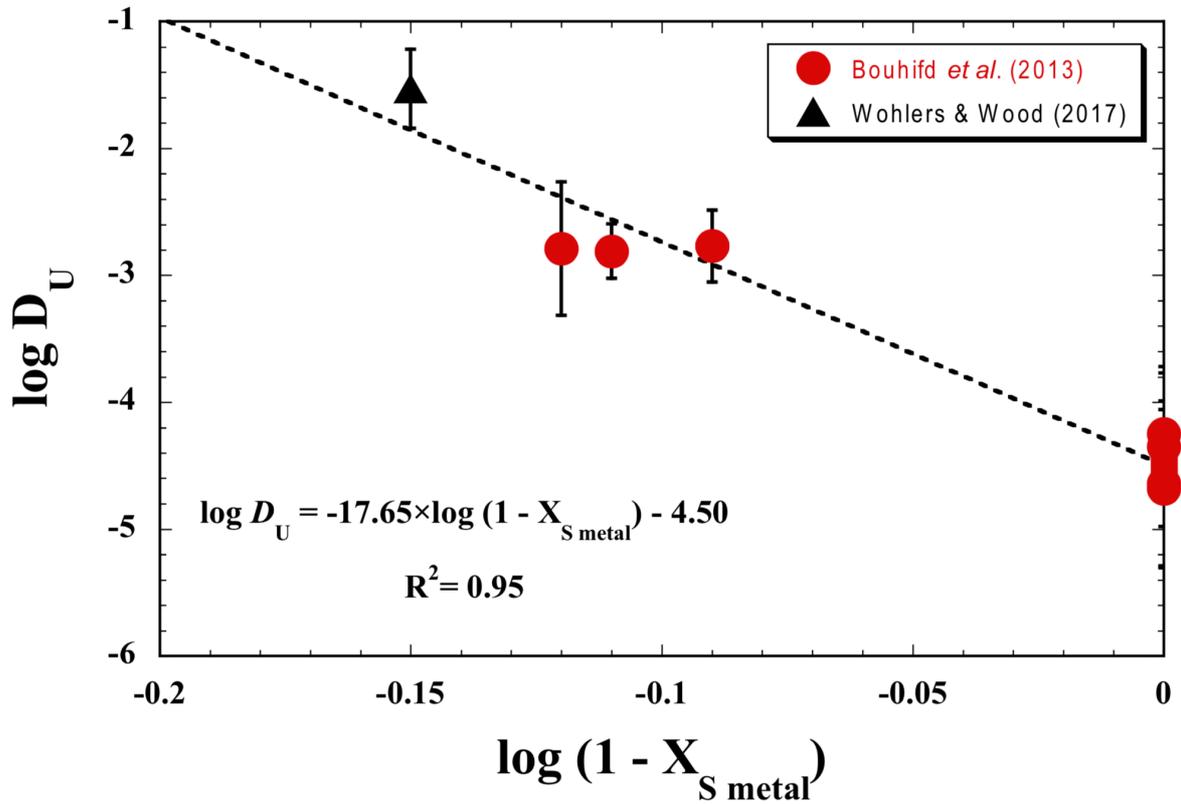


Figure 6b.

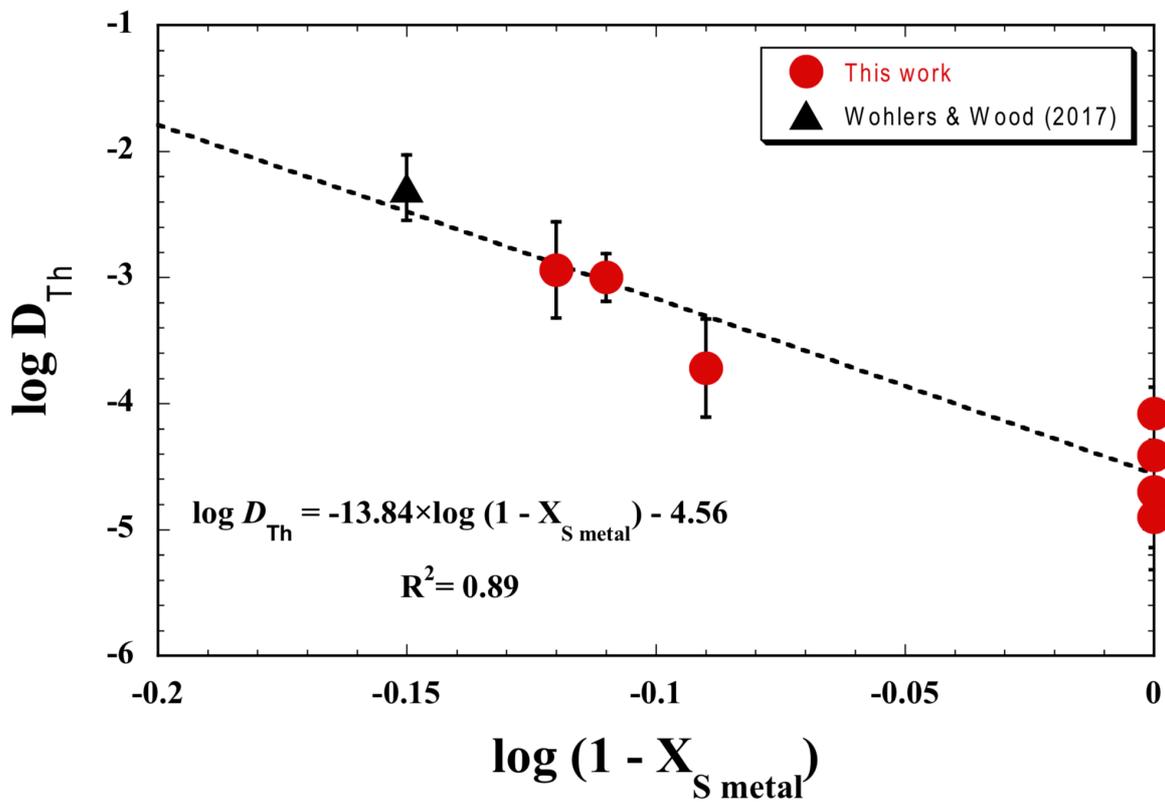


Figure 7.

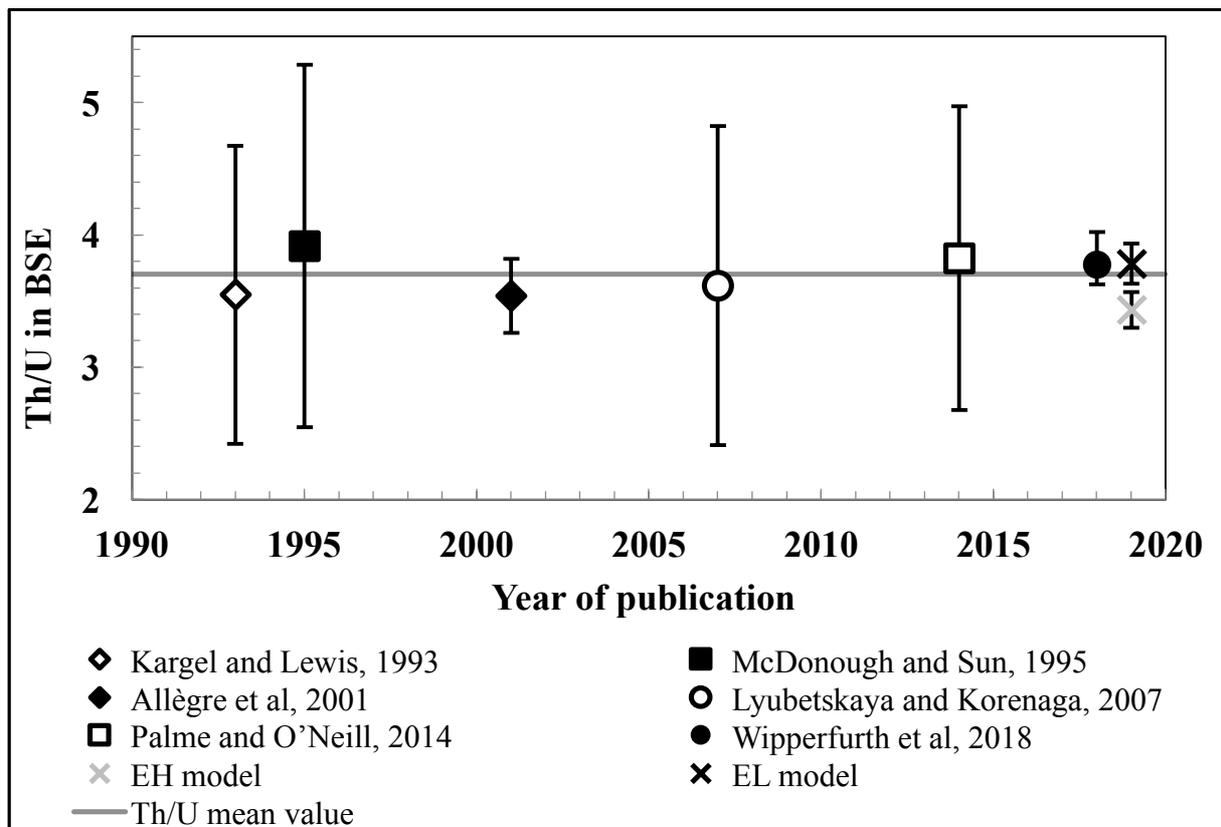
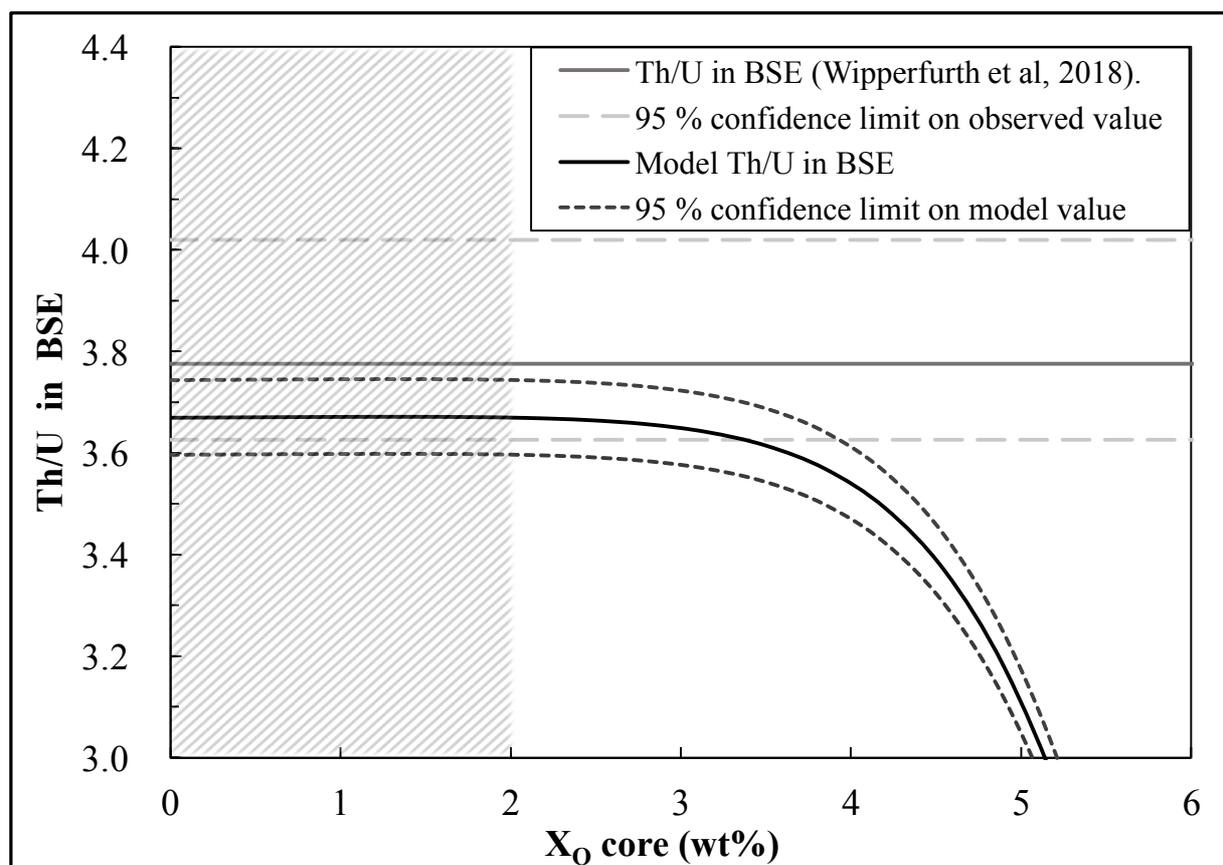


Figure 8.



**Table 1.** Experimental conditions (P, T,  $f_{O_2}$ ) and metal - silicate partitioning coefficients of U

Sample	Capsule	P (Gpa)	T (K)	$\log f_{O_2}$ ( $\Delta IW$ )	$D_U^*$	$D_{Th}$
#969	Graphite	4	2128	-1.43	$5.65 \times 10^{-5}$	$3.86 \times 10^{-5}$
#975	Graphite	4	2073	-1.56	$4.51 \times 10^{-5}$	$1.26 \times 10^{-5}$
#1026	Graphite	5	2273	-0.82	$1.64 \times 10^{-3}$	$1.14 \times 10^{-3}$
#1027	Graphite	5	2273	-4.42	$3.73 \times 10^{-3}$	$1.34 \times 10^{-3}$
#1022	Graphite	6	2173	-1.74	$2.30 \times 10^{-5}$	
#979	MgO	4	2075	-1.70	$2.07 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^{-5}$
#986	MgO	6	2173	-1.64	$1.76 \times 10^{-4}$	$8.22 \times 10^{-5}$
#1021	MgO	6	2173	-1.44	$1.54 \times 10^{-3}$	$9.92 \times 10^{-5}$
#1028	MgO	8	2373	-1.45	$1.71 \times 10^{-3}$	$1.89 \times 10^{-4}$
#1029	MgO	8	2373	-4.67	$1.64 \times 10^{-2}$	$4.00 \times 10^{-3}$

and Th for the different samples.

\* The partition coefficient values of U are taken from Bouhifd et al., 2013.

**Table 2.** Results of the multi-variable linear regression based on Equation 4 using our experimental data together with those listed in Appendix B.

<i>Elements</i>	<i>N<sup>o</sup>.</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>cst</i>
<b>U</b>	<b>74</b>	0.85	-0.72 ± 0.07	-8346 ± 1103	-15.33 ± 1.13	-51.55 ± 7.86	-1.53 ± 0.52
<b>Th</b>	<b>44</b>	0.82	-0.96 ± 0.10	-9967 ± 2618	-13.76 ± 1.40	-137.82 ± 26.63	0.77 ± 1.12

*N<sup>o</sup>.*: number of experiments; *R<sup>2</sup>*: correlation coefficient.

**Table 3.** U and Th abundances (in ppb) for CI and EC chondrites used in this work. Only samples which fall where observed have been selected here, taken from the most recent published trace element measurements on chondrites. The  $n$  value represents the number of

	$n$	U	$1\sigma$	Th	$1\sigma$	Th/U	$1\sigma$	<i>references</i>
<b>CI chondrites</b>	7	7.72	0.23	28.30	1.42	3.66	0.11	<i>Barrat et al, 2012</i>
<b>EL chondrites</b>	10	7.69	3.73	29.65	3.61	3.85	0.52	<i>Barrat et al, 2014;</i> <i>Dauphas and Pourmand,</i>
<b>EH chondrites</b>	8	8.04	1.04	27.21	1.58	3.24	0.21	<i>2015</i>

samples the U and Th concentration are based on.

**Table 4.** Different scenarios of Earth's accretion involving reducing chondrites (EH or EL type) and more oxidized ones (CI, CO, CV or CM) in various proportions. CI, EH and EL concentrations are presented in Table 3. Other chondrite compositions are taken from Wasson and Kallemeyn (1988), but scenarios 5,6 and 7 show that recent CI chondrites U and Th concentrations can be used as a proxy for carbonaceous chondrites. The uncertainties presented here are all  $2\sigma$ . Nb/Ta and Ni/Co ratios of the resulting BSE as well as the Si and O content of the associated core are calculated for each scenario. Each scenario presented here reproduce, within  $2\sigma$  uncertainties, the Nb/Ta and Ni/Co of the BSE, presented for comparison in the last row of this table. Nb/Ta, Ni/Co and Th/U of the BSE, are taken from Münker et al. (2003), Lyubetskaya and Korenaga (2007) and Wipperfurth et al. (2018), respectively. Scenarios 9 and 10 are building block mixing proposed by Dauphas et al. (2014) and Dauphas, (2017), respectively. For these scenarios, since no precision is given considering the EC type used in these scenarios, we used the average of the EH and EL values given in Table 3, CI chondrites were considered as representative of carbonaceous chondrites (CC) chondrites and ordinary chondrites (OC) concentrations is an average of L LL and H chondrites concentration taken from Wasson and Kallemeyn (1988).

Scenario	Reduced material %		Oxidized material %		BSE (ppb)					Core (ppb)	
					Nb/Ta	Ni/Co	U	Th	Th/U	U (ppm)	Th (ppm)
1	EH	80	CI	20	13.75 ±0.55	19.1 ±0.80	11.77 ±0.45	40.42 ±1.62	3.43 ±0.13	1.28 ±0.05	4.80 ±0.20
2	EL	80	CI	20	14.68 ±0.59	18.7 ±0.76	11.42 ±0.48	43.20 ±1.73	3.78 ±0.15	1.24 ±0.07	5.22 ±0.21
3	EH-EL	40-40	CI	20	13.76 ±0.56	19.1 ±0.78	11.61 ±0.46	41.88 ±1.67	3.60 ±0.14	1.24 ±0.05	4.82 ±0.20
4	EH-EL	20-60	CI	20	14.03 ±0.57	19.1 ±0.77	11.51 ±0.46	42.52 ±1.70	3.69 ±0.15	1.25 ±0.06	5.05 ±0.20
5	EH-EL	60-20	CI	20	13.75 ±0.56	19.1 ±0.79	11.68 ±0.47	41.16 ±1.64	3.52 ±0.14	1.28 ±0.05	4.83 ±0.20
6	EL	80	CM	20	13.08 ±0.60	19.45 ±0.81	11.49 ±0.46	43.20 ±2.20	3.76 ±0.25	1.24 ±0.12	5.23 ±0.42
7	EL	80	CO	20	14.46 ±0.55	19.23 ±0.84	11.46 ±0.63	42.40 ±2.06	3.70 ±0.23	1.24 ±0.11	5.23 ±0.41
8	EL	80	CV	20	13.88 ±0.54	19.27 ±0.82	11.40 ±0.72	42.18 ±2.51	3.70 ±0.30	1.25 ±0.16	5.24 ±0.56
9	EC	91	OC-CC	7-2	11.28 ±0.66	18.75 ±0.89	11.39 ±0.85	42.82 ±2.02	3.76 ±0.32	1.25 ±0.13	5.29 ±0.51
10	EC	71	OC-CO	5-24	12.23 ±0.61	19.73 ±0.88	11.80 ±0.83	43.66 ±2.06	3.70 ±0.32	1.20 ±0.13	5.15 ±0.50
<b>BSE</b>					<b>14.00 ±0.60</b>	<b>18.90 ±0.32</b>			<b>3.78 ±0.24</b>		

# CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE

## Appendix A. Chemical analysis of all the run products.

**Table A1.** Chemical analysis of the run products using graphite capsules (wt%).

P (GPa) <sup>1</sup>	4	4	5	5	6
T (K) <sup>2</sup>	2128	2073	2273	2273	2173
Run	969	975	1026	1027	1022
<b>Silicate</b>					
EPMA (wt%)					
SiO <sub>2</sub>	48.93±0.57	48.20±0.43	43.00±0.89	54.05±0.39	50.37±0.42
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.33±0.31	3.72±0.22	3.59±0.42	3.83±0.10	2.60±0.12
FeO	8.44±0.13	7.54±0.17	13.83±0.63	0.32±0.04	7.50±0.45
MgO	33.29±0.77	36.39±0.55	33.93±0.82	35.76±0.49	34.86±0.53
CaO	2.87±0.11	2.77±0.13	2.60±0.21	3.05±0.05	2.88±0.12
K <sub>2</sub> O	0.47±0.02	0.44±0.03	2.25±0.22	2.47±0.03	0.30±0.03
NiO	0.13±0.01	0.19±0.02	0.14±0.02	n.d.	0.13±0.02
PbO	0.16±0.01	0.14±0.01	n.d.	n.d.	0.09±0.01
UO <sub>2</sub>	0.54±0.03	0.52±0.03	0.21±0.02	0.17±0.01	0.48±0.03
<b>Total</b>	99.16	99.91	99.56	100.13	99.21
LA-ICP-MS (ppm)					
U	3896±100	3769±156	905±108	1126±22	4353±220
Th	3881±72	3957±163	879±71	1100±12	4120±140
<b>Metal</b>					
EPMA (wt%)					
Fe	58.73±0.59	61.03±1.10	54.01±1.20	83.30±0.32	74.61±0.68
Ni	36.55±0.76	35.42±0.99	19.60±1.10	0.07±0.04	20.25±0.69
S	--	--	23.28±0.82	--	--
Si	--	--	--	15.76±0.65	--
Pb	0.73±0.10	0.33±0.14	0.11±0.01	n.d.	0.10±0.02
<sup>3</sup> O	0.03±0.01	0.05±0.04	0.75±0.13	0.16±0.02	0.03±0.02
<b>Total</b>	96.32	97.06	97.86	99.51	95.20
LA-ICP-MS (ppm)					
U	0.22±0.10	0.17±0.10	1.48±0.60	4.2±0.96	0.10±0.06
Th	0.15±0.04	0.05±0.01	1.00±0.30	1.47±0.15	n.d.
<sup>3</sup> log <i>f</i> <sub>O<sub>2</sub></sub> (ΔIW)	-1.81	-1.95	-1.25	-4.95	-2.07
<sup>4</sup> log <i>f</i> <sub>O<sub>2</sub></sub> (ΔIW)	-1.43	-1.56	-0.82	-4.42	-1.74
<i>D</i> <sub>U</sub>	5.6 × 10 <sup>-5</sup>	4.5 × 10 <sup>-5</sup>	1.6 × 10 <sup>-3</sup>	3.7 × 10 <sup>-3</sup>	2.3 × 10 <sup>-5</sup>
	±2.7 × 10 <sup>-5</sup>	±2.8 × 10 <sup>-5</sup>	±0.8 × 10 <sup>-3</sup>	±0.9 × 10 <sup>-3</sup>	±1.5 × 10 <sup>-5</sup>
<i>D</i> <sub>Th</sub>	3.9 × 10 <sup>-5</sup>	1.3 × 10 <sup>-5</sup>	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	
	±1.1 × 10 <sup>-5</sup>	±0.3 × 10 <sup>-5</sup>	±0.4 × 10 <sup>-3</sup>	±0.15 × 10 <sup>-3</sup>	

# CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE

**Table A2.** Chemical analyses of run products using MgO-single crystal capsules (wt%).

P (GPa) <sup>1</sup>	4	6	6	8	8
T (K) <sup>2</sup>	2075	2173	2173	2373	2373
Run	979	986	1021	1028	<sup>4</sup> 1029
<b>Silicate</b>					
EPMA (wt%)					
SiO <sub>2</sub>	48.20±0.85	47.00±0.76	49.75±1.20	47.84±0.82	47.41±0.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.14±0.46	5.80±0.42	2.60±0.25	4.06±0.39	4.31±0.24
FeO	8.86±0.55	8.00±0.51	9.50±0.62	9.12±0.53	0.31±0.02
MgO	35.41±0.77	34.45±0.85	33.86±0.85	34.41±0.78	37.73±0.95
CaO	2.57±0.38	2.55±0.32	1.90±0.21	2.45±0.24	2.55±0.15
K <sub>2</sub> O	0.35±0.02	0.37±0.03	0.18±0.04	1.25±0.46	3.15±0.17
NiO	0.14±0.01	0.14±0.01	0.13±0.01	0.10±0.01	n.d.
PbO	0.05±0.02	n.d.	n.d.	n.d.	0.10±0.01
UO <sub>2</sub>	0.36±0.05	0.35±0.05	0.11±0.01	0.10±0.02	0.28±0.02
<b>Total</b>	100.08	98.66	98.03	99.33	95.84
LA-ICPMS (ppm)					
U	3858±478	3300±424	846±76	850±130	859±51
Th	3969±491	3162±67	1008±95	899±190	851±41
<b>Metal</b>					
EPMA (wt%)					
Fe	66.91±0.54	56.11±0.90	61.39±1.53	60.34±0.9	84.64±0.59
Ni	30.02±0.22	40.52±0.58	17.97±0.81	18.24±0.57	0.26±0.07
S	--	--	20.03±0.82	19.69±0.33	--
Si	--	--	--	--	13.81±0.31
Pb	0.38±0.06	0.23±0.03	0.12±0.01	0.19±0.02	0.27±0.10
<sup>3</sup> O	0.05±0.02	0.06±0.02	0.33±0.04	0.42±0.04	0.05±0.03
<b>Total</b>	97.57	97.12	99.94	98.9	99.24
LA-ICPMS (ppm)					
U	0.08±0.04	0.58±0.15	1.30±0.16	1.45±0.36	14.1±3.5
Th	0.08±0.04	0.26±0.05	0.10±0.01	0.17±0.05	3.4±0.3
<sup>5</sup> log f <sub>O<sub>2</sub></sub> (ΔIW)	-2.05	-1.99	-1.76	-1.80	-5.02
<sup>6</sup> log f <sub>O<sub>2</sub></sub> (ΔIW)	-1.70	-1.64	-1.44	-1.45	-4.67
D <sub>U</sub>	2.1 × 10 <sup>-5</sup>	1.8 × 10 <sup>-4</sup>	1.5 × 10 <sup>-3</sup>	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	1.6 × 10 <sup>-2</sup>
	±1.3 × 10 <sup>-5</sup>	±0.7 × 10 <sup>-4</sup>	±0.3 × 10 <sup>-3</sup>	±0.7 × 10 <sup>-3</sup>	±0.5 × 10 <sup>-2</sup>
D <sub>Th</sub>	6.05 × 10 <sup>-5</sup>	8.2 × 10 <sup>-5</sup>	9.9 × 10 <sup>-5</sup>	1.9 × 10 <sup>-4</sup>	4.0 × 10 <sup>-3</sup>
	±2.00 × 10 <sup>-5</sup>	±1.8 × 10 <sup>-5</sup>	±1.9 × 10 <sup>-5</sup>	±1.0 × 10 <sup>-4</sup>	±0.5 × 10 <sup>-3</sup>

*n.d. not analysed.*

<sup>1</sup>Pressure uncertainties are estimated to be ± 0.5 GPa of the reported values.

<sup>2</sup>Temperature uncertainties are within ± 100 K.

<sup>3</sup>Oxygen concentration in metal is the result of microprobe analysis in samples subtracted of the concentration analyzed in pure Fe sample Nist665 ( $X_{O_{Nist665}}=0.21±0.01$  wt%).

<sup>4</sup>Oxygen fugacities relative to Iron-Wüstite buffer assuming that the activities of Fe and FeO were equal to their mole fraction.

<sup>5</sup>Oxygen fugacities relative to Iron-Wüstite buffer assuming that  $\gamma_{FeO} = 1.5$ . and  $\gamma_{Fe}$  is calculated using the formula of Ma, 2001

CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE

**Appendix B.** Compilation of the experimental data used to derive the coefficients of Equation (4) for U and Th. The uncertainties on the reported data can be found in the original papers.

$D_U$	$D_{Th}$	$\log(f_{O_2})$ ( $\Delta IW$ )	$P$ (Gpa)	$T$ (K)	$X_{S\ metal}$ (wt.%)	$X_{C\ metal}$ (wt.%)	$X_{Si\ metal}$ (wt.%)	$X_{O\ metal}$ (wt.%)
<i>This work ( *Data presented in Bouhifd et al, 2013)</i>								
* $2.30 \times 10^{-5}$		-1.74	6	2173	0.00	4.8	0.00	0.03
* $4.51 \times 10^{-5}$	$1.26 \times 10^{-5}$	-1.56	4	2073	0.00	2.94	0.00	0.05
* $2.07 \times 10^{-5}$	$2.02 \times 10^{-5}$	-1.70	4	2075	0.00	0.00	0.00	0.05
* $1.64 \times 10^{-3}$	$4.00 \times 10^{-3}$	-0.82	5	2273	23.28	2.14	0.00	0.75
* $5.65 \times 10^{-5}$	$3.86 \times 10^{-5}$	-1.43	4	2128	0.00	3.68	0.00	0.03
* $1.76 \times 10^{-4}$	$8.22 \times 10^{-5}$	-1.64	6	2173	0.00	0.00	0.00	0.06
* $1.64 \times 10^{-2}$	$1.14 \times 10^{-3}$	-4.67	8	2373	0.00	0.00	13.81	0.05
* $1.71 \times 10^{-3}$	$1.89 \times 10^{-4}$	-1.45	8	2373	19.69	0.00	0.00	0.42
* $3.73 \times 10^{-3}$	$1.34 \times 10^{-3}$	-4.42	5	2273	0.00	0.49	15.76	0.16
* $1.54 \times 10^{-3}$	$9.92 \times 10^{-5}$	-1.44	6	2173	20.03	0.00	0.00	0.33
<i>Malavergne et al., 2007</i>								
$4.70 \times 10^{-2}$		-4.80	20	2673	33.30	0.00	1.50	0.00
$4.30 \times 10^{-2}$		-5.40	5	2173	0.00	0.00	9.10	0.00
$8.65 \times 10^{-3}$		-4.80	20	2673	2.30	2.10	26.60	0.00
<i>Wheeler et al., 2006</i>								
$3.30 \times 10^{-5}$		-2.06	2	2373	2.40	0.00	0.00	0.00
$1.70 \times 10^{-5}$		-2.02	2	2123	0.10	0.00	0.00	0.00
$4.10 \times 10^{-4}$		-2.23	2	2123	21.40	0.00	0.00	0.00
$2.40 \times 10^{-5}$		-2.31	3	2123	9.30	0.00	0.00	0.00
$1.20 \times 10^{-3}$		-1.92	10	2273	28.80	0.00	0.00	0.00
$8.70 \times 10^{-4}$		-1.80	10	2123	29.30	0.00	0.00	0.00
$1.90 \times 10^{-5}$		-1.98	10	2223	6.80	0.00	0.00	0.00
$8.20 \times 10^{-4}$		-1.83	10	2073	27.70	0.00	0.00	0.00
<i>Wohlens and Wood, 2015</i>								

CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE

---

1.14×10 <sup>-2</sup>	3.88×10 <sup>-4</sup>	-2.57	2	1673	36.85	0.00	0.00	0.92
2.05×10 <sup>-2</sup>	7.24×10 <sup>-4</sup>	-3.42	2	1673	36.00	0.00	0.00	0.36
1.13×10 <sup>-1</sup>	3.15×10 <sup>-3</sup>	-4.09	2	1673	36.86	0.00	0.00	0.21
1.53×10 <sup>+1</sup>	7.29×10 <sup>-1</sup>	-4.19	2	1673	35.63	0.00	0.00	0.20
1.79×10 <sup>-2</sup>	3.69×10 <sup>-3</sup>	-1.16	2	1673	33.24	0.00	0.00	3.06
4.45×10 <sup>-2</sup>	2.55×10 <sup>-3</sup>	-2.99	2	1923	36.68	0.00	0.00	0.37
5.52×10 <sup>-1</sup>	2.52×10 <sup>-2</sup>	-4.03	2	1923	35.55	0.00	0.00	0.21
5.83	2.58×10 <sup>-1</sup>	-4.20	2	1923	32.92	0.00	0.00	0.21
7.05	2.44×10 <sup>-1</sup>	-4.24	2	1923	33.82	0.00	0.00	0.16
8.86×10 <sup>-2</sup>	2.74×10 <sup>-3</sup>	-4.03	2	1773	33.89	0.00	0.00	0.24
3.17	1.28×10 <sup>-1</sup>	-4.39	2	1773	32.18	0.00	0.00	0.51
1.64×10 <sup>-2</sup>	1.07×10 <sup>-3</sup>	-1.81	2	1773	35.46	0.00	0.00	1.98
2.03×10 <sup>-2</sup>	3.03×10 <sup>-3</sup>	-1.45	2	1773	33.40	0.00	0.00	3.18

Wohlens and Wood, 2017

3.46×10 <sup>-2</sup>	4.26×10 <sup>-4</sup>	-4.07	2	1908	29.31	2.45	0.00	0.15
1.13×10 <sup>-1</sup>	3.57×10 <sup>-3</sup>	-4.15	2	1908	32.17	2.44	0.02	0.07
5.67×10 <sup>-1</sup>	3.10×10 <sup>-2</sup>	-4.20	2	1908	32.83	2.92	0.02	0.14
4.83×10 <sup>-1</sup>	2.76×10 <sup>-2</sup>	-4.21	2	1908	32.56	4.28	0.02	0.39
1.04	6.97×10 <sup>-2</sup>	-4.27	2	1908	34.23	3.90	0.01	0.18
4.42×10 <sup>-1</sup>	1.25×10 <sup>-1</sup>	-3.93	2	2373	35.49	2.51	0.01	0.01
3.57×10 <sup>-3</sup>	1.95×10 <sup>-1</sup>	-3.98	2	2373	35.73	2.87	0.01	0.05
1.42	3.41×10 <sup>-1</sup>	-3.83	2	2373	34.50	2.96	0.80	0.47
4.63×10 <sup>-2</sup>	5.14×10 <sup>-3</sup>	-0.78	2	2373	28.94	1.62	0.08	3.91
7.12×10 <sup>-5</sup>	6.92×10 <sup>-5</sup>	-4.62	2	1923	0.00	0.00	1.79	0.00
1.11×10 <sup>-4</sup>	4.47×10 <sup>-6</sup>	-4.96	2	1923	0.00	0.00	3.42	0.00
2.02×10 <sup>-4</sup>	9.82×10 <sup>-6</sup>	-5.41	2	1923	0.00	0.00	8.25	0.00
2.11×10 <sup>-4</sup>	8.31×10 <sup>-5</sup>	-5.66	2	1923	0.00	0.00	10.94	0.00
3.04×10 <sup>-4</sup>	7.69×10 <sup>-5</sup>	-4.60	2	1923	0.00	4.43	2.61	0.03
1.59×10 <sup>-4</sup>	7.84×10 <sup>-4</sup>	-4.97	2	1923	0.00	4.43	6.08	0.09
8.41×10 <sup>-4</sup>	8.53×10 <sup>-5</sup>	-5.01	2	1923	0.00	4.43	4.32	0.08
4.63×10 <sup>-4</sup>	0.00	-5.39	2	1923	0.00	4.43	9.39	0.03
2.44×10 <sup>-3</sup>	1.63×10 <sup>-4</sup>	-5.53	2	1923	0.00	4.43	11.31	0.01

Chidester et al., 2017

1.08×10 <sup>-1</sup>		-2.91	67	4700	0.00	0.00	20.25	2.90
1.49×10 <sup>-1</sup>		-3.46	61	5000	0.00	0.00	27.54	3.19

CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE

---

$7.02 \times 10^{-2}$	-2.44	57	3800	0.00	0.00	29.91	2.01
$9.74 \times 10^{-1}$	-1.63	55	5400	15.01	0.00	12.14	8.03
$2.66 \times 10^{-1}$	-3.31	57	4800	0.00	0.00	23.29	0.91
$5.82 \times 10^{-2}$	-3.25	41	4000	0.00	0.00	31.50	0.73
$2.87 \times 10^{-1}$	-2.08	54	4400	2.74	0.00	5.13	6.86

Blanchard et al., 2017

$2.27 \times 10^{-1}$	-0.66	62	3600	8.76	0.00	1.43	10.17
$1.10 \times 10^{-1}$	-0.84	49	3500	4.13	0.00	1.10	6.79
$2.99 \times 10^{-1}$	-0.66	70	3700	8.08	0.00	1.23	10.41
$3.18 \times 10^{-1}$	-0.74	81	4000	10.39	0.00	2.71	12.11
$2.34 \times 10^{-1}$	-0.96	49	3700	0.00	0.00	5.78	9.14
$3.20 \times 10^{-1}$	-0.95	71	4000	4.12	0.00	1.60	9.20
$1.34 \times 10^{-1}$	-0.83	54	4000	5.19	0.00	1.74	7.73
$4.84 \times 10^{-1}$	-0.93	60	3800	0.00	0.00	3.12	10.54
$3.25 \times 10^{-1}$	-0.85	71	4100	0.00	0.00	3.45	12.38

Boujibar et al 2019

$3.09 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-5}$	-2.58	1	1973	0.61	4.09	2.91	0.12
$8.91 \times 10^{-5}$	$2.40 \times 10^{-5}$	-2.65	1	1853	3.21	0.76	3.79	0.23
$2.95 \times 10^{-4}$	$1.70 \times 10^{-4}$	-2.80	1	1823	2.31	0.62	4.20	0.19
$5.25 \times 10^{-4}$	$7.08 \times 10^{-5}$	-3.16	1	1973	0.50	1.88	12.02	0.06
2.09	$1.48 \times 10^{-1}$	-3.16	1	1973	32.79	1.77	0.16	0.46
$6.92 \times 10^{-5}$	$9.77 \times 10^{-5}$	-3.20	1	1773	2.08	0.74	4.00	0.25
$3.31 \times 10^{-5}$	$8.32 \times 10^{-6}$	-3.59	1	1973	0.50	1.61	11.56	0.11
2.09	$1.38 \times 10^{-1}$	-3.59	1	1973	33.32	1.82	0.13	0.16
$3.89 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-3}$	-3.90	5	2173	1.68	1.90	14.43	0.06
2.51	$1.32 \times 10^{-1}$	-3.90	5	2173	31.53	0.00	1.54	4.85
$6.17 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$	-4.29	1	1973	0.12	2.70	10.33	0.02
$5.01 \times 10^{-3}$	$8.32 \times 10^{-6}$	-5.23	1	1973	0.04	--	25.42	0.55

**Appendix C. Calculation of coefficients from equation 4 for U and Th.**

To determine the best parameterization of the behavior of Uranium and Thorium considering the database available, we performed a stepwise regression to determine the most pertinent variables to include in our parameterization and their best-fit parameters.

We first listed all the variables with a potential influence on the U and Th partition coefficients. In addition to the variables present in the final parameterization (Table 2), we also tested the metallic C, Ni and Si concentration and the SiO<sub>2</sub> concentration in the silicate. These parameters are available for all experiments in Appendix B.

Prior to each regression, we ran a correlation analysis to avoid using redundant variables. We calculated the Pearson correlation coefficient ( $r$ ) for each pair of variables described here. The Pearson correlation coefficients of all variables used in the final parameterizations are listed in Table C.1. We also calculated the determination coefficient ( $r^2$ ), presented in Table C.2, which quantify the proportion of linear variance of one variable that can be explained by the other variable. In our dataset, only a few noticeable correlations can be found between the variables used in the parameterizations. The most important correlation was found between SiO<sub>2</sub> in the silicate and Si in the metal ( $r = 0.82$ ,  $r^2 = 0.67$ ). We therefore decided to test these variables in separate regressions. For the rest of the variables, the fact that no correlations were found in our database can be explain by the diversity of the experimental conditions ( $P$ ,  $T$ ,  $fO_2$ ) and the variety of starting compositions used by the different authors, which renders variables that are usually correlated in natural systems uncorrelated here.

a)

$\log(D_U)$	$\log(fO_2)$	$1/T$	$\log(1-X_S)$	$\log(1-X_O)$
$\log(fO_2)$	1.00			
$1/T$	-0.27	1.00		
$\log(1-X_S)$	0.38	-0.29	1.00	
$\log(1-X_O)$	-0.31	0.19	-0.29	1.00

b)

$\log(D_{Th})$	$\log(fO_2)$	$1/T$	$\log(1-X_S)$	$\log(1-X_O)$
$\log(fO_2)$	1.00			
$1/T$	-0.29	1.00		
$\log(1-X_S)$	0.29	-0.35	1.00	
$\log(1-X_O)$	-0.31	-0.04	0.30	1.00

**Table C.1.** Pearson correlation coefficients ( $r$ ) for each pair of variables used in the final parameterization of a)  $D_U$  and b)  $D_{Th}$ .

a)

$\log(D_U)$	$\log(fO_2)$	$1/T$	$\log(1-X_S)$	$\log(1-X_O)$
$\log(fO_2)$	1.00			
$1/T$	0.08	1.00		
$\log(1-X_S)$	0.14	0.08	1.00	
$\log(1-X_O)$	0.09	0.04	0.08	1.00

b)

$\log(D_{Th})$	$\log(fO_2)$	$1/T$	$\log(1-X_S)$	$\log(1-X_O)$
$\log(fO_2)$	1.00			
$1/T$	0.08	1.00		
$\log(1-X_S)$	0.09	0.13	1.00	
$\log(1-X_O)$	0.10	0.00	0.09	1.00

**Table C.2.** Determination coefficients ( $r^2$ ) for each pair of variables used in the final regressions for a) U and b) Th.  $r^2$  is the square product of the Pearson correlation coefficient,  $r$ , which quantifies the proportion of linear variance of one variable that is explained by the other variable. The low  $r^2$  values presented here suggest the absence of multi-collinearity in our model.

Regressions were performed for every non-redundant variable. For each regression, the overall model significance was determined with a Fisher-Snedecor test ( $F$  value and associated  $p$ -value), and a Student's  $t$ -test was run for every single variable ( $t$ -stat and associated  $p$ -value). We used a significance level of  $\alpha = 5\%$ , meaning that any value associated with a  $p$ -value  $< 0.05$  and a  $t$ -stat  $> 1.96$  is considered to be of statistical significance, at the 95% confidence level. Every variable found to be statistically insignificant was set to 0 and the remaining variables were regressed another time. For each new regression, potential correlations of the remaining variables were checked before calculation. In the end, we obtained a regression with six statistically significant and uncorrelated variables (other than  $cst$ ) to constrain the evolution of  $D_{Th}$  and  $D_U$ .

We first ruled out of the parameterization terms related to  $SiO_2$  in the silicate and Ni in the metal, which were found to be of no statistical significance. We then removed the variables

related to C and Si in the metal from the regression process: although they are found to be significant variable while having a weak effect, we realized parameterization with and without these parameters and the overall model robustness increased for both U and Th parameterizations when these parameters are not taking into account. The coefficients of other variables remained unchanged. Furthermore, considering the absence of any major effect on samples within graphite capsules and our qualitative analyses of metallic C in samples (obtained from the deviation of microprobe totals from 100%), we removed C in the metal from the final parameterizations.

The effect of pressure on  $D_{Th}$  is poorly constrained by the available dataset ( $c_{Th} = 276 \pm 289$ , with a  $p$ -value of 0.54 and  $t$ -stat = 1.02 in the first parameterization), and, while the value of  $c_u$  is shown to be of statistical significance ( $c_U = 15.6 \pm 45.2$ , with a  $p$ -value of 0.04 and  $t$ -stat = -2.52) it remains fairly negligible and overlaps with 0, within the error bar. By plotting the  $D_{Th}/D_U$  ratio versus pressure (Fig. 4), we found that this ratio is constant within uncertainties. We therefore decided to fix the parameter  $c_{Th}$  and  $c_U$  equal to 0, reducing the number of variables in the two parameterizations (other than  $cst$ ) to four, without any effect on the other variables.

The final parameterizations of  $\log D_U$  and  $\log D_{Th}$  present fairly robust overall model significance. 85% and 82% ( $R^2$ ) of the respective variations of  $\log D_U$  and  $\log D_{Th}$  observed within the data are accounted for by the variables included in the final parameterization. The Fisher-Snedecor test values of each model (96.76 for U and 35.65 for Th) associated to its  $p$ -value (significance  $F$ ) confirm the overall pertinence of these parameterizations. The significance of each variable used in these models is also confirmed by their calculated  $p$ -values.

CHAPITRE 4. COMPORTEMENTS DES ELEMENTS URANIUM ET THORIUM DANS LE CONTEXTE D'OCEAN MAGMATIQUE

<b>Final parameterization of <math>\log D_U</math></b>					
<b><i>Regression Statistics</i></b>					
Multiple <i>R</i>	0.92				
$R^2$	0.85				
Adjusted $R^2$	0.83				
Standard error	0.67				
Observations	74				
<b><i>Variance Analysis</i></b>					
	<i>degrees of freedom</i>	<i>Square Sum</i>	<i>Mean Sum</i>	<i>F-value</i>	<i>Significance F</i>
Regression	4	182.46	45.61	96.76	$9.24 \cdot 10^{-28}$
Residual	70	32.99	0.47		
Total	74	215.45			
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard errors</i>	<i>t-Stat</i>	<i>p-value</i>	
<i>cst</i>	-1.52	0.05	-2.94	0.004	
<i>a</i>	-0.72	0.10	-9.69	$1.44 \cdot 10^{-14}$	
<i>b</i>	-8346	1103	-8.29	$5.26 \cdot 10^{-12}$	
<i>d</i>	-15.3	1.10	-13.50	$3.61 \cdot 10^{-21}$	
<i>f</i>	-51.5	7.80	-6.55	$7.85 \cdot 10^{-9}$	

<b>Final parameterization of <math>\log D_{Th}</math></b>					
<b>Regression Statistics</b>					
Multiple $R$	0.88				
$R^2$	0.82				
Adjusted $R^2$	0.76				
Standard error	0.71				
Observations	44				
<b>Variance Analysis</b>					
	<i>degrees of freedom</i>	<i>Square Sum</i>	<i>Mean Sum</i>	<i>F-value</i>	<i>Significance F</i>
Regression	4	72.87	18.21	35.65	$1.53 \cdot 10^{-12}$
Residual	39	19.92	0.51		
Total	43	92.79			
	<i>Coefficients</i>	<i>Standard errors</i>	<i>t-Stat</i>	<i>p-value</i>	
<i>cst</i>	0.77	1.10	0.24	0.80	
<i>a</i>	-0.96	0.10	-3.20	0.002	
<i>b</i>	-9967	2618	-5.01	$7.22 \cdot 10^{-6}$	
<i>d</i>	-13.7	1.40	-9.79	$4.60 \cdot 10^{-12}$	
<i>f</i>	-137.8	26.6	-6.15	$2.12 \cdot 10^{-5}$	

**Table C.3.** Details of the regressions of equation (4) and associated significance tests.

Appendix D. (Th/U) value in EH and EL Chondrites.

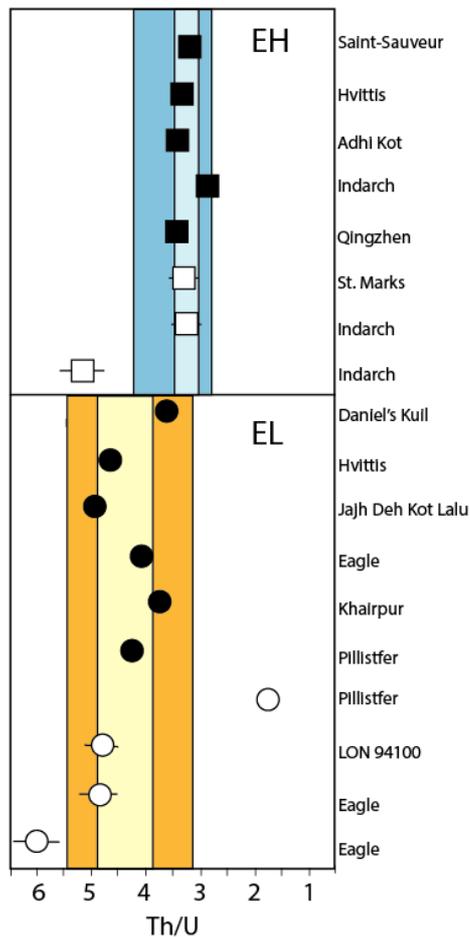


Figure S1: Th/U measured in fall EH and EL chondrites. Data from Dauphas and Pourmand (2015) (plain symbol) and Barrat et al. (2014) (open symbol). U and Th concentrations are obtained using isotope dilution measurements in Dauphas and Pourmand (2015) and classical ICPMS technique measurements in Barrat et al., (2012), with a precision on U/Th ratio of 2.4% and 7.15% (2stdev), respectively. To determine these errors, we have considered the replicate measurements published for chondrites using the same analytical techniques. Seven measurements of the carbonaceous chondrite Allende were published in Pourmand and Dauphas (2010). They obtain a precision of 2.4% (2stdev) on Th/U ( $3.77 \pm 0.09$ ). Barrat et al. (2012) published 6 measurements on Orgueil (carbonaceous chondrite). They obtained precision of 7.15% (2stdev) on Th/U ( $3.57 \pm 0.25$ ). These error bars are represented in the figure. They are always smaller than the symbol size for data published by Dauphas and Pourmand (2015). Among the data represented in this plot, 3 samples are significantly outside the error bar (dark blue and orange rectangle, for EH and EL chondrites, respectively), which have been removed from the dataset. The resulting Th/U average values are significantly different:  $(Th/U)_{EH} = 3.24 \pm 0.17$  and  $(Th/U)_{EL} = 4.39 \pm 0.52$  (light blue and orange fields, respectively).

Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., and Bayon, G. (2012). Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 83, 79–92.

Barrat, J.A., Zanda, B., Jambon, A., and Bollinger, C. (2014). The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* 128, 71–94.

Dauphas, N., and Pourmand, A. (2015). Thulium anomalies and rare earth element patterns in meteorites and Earth: Nebular fractionation and the nugget effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 163, 234–261.

Pourmand, A., and Dauphas, N. (2010). Distribution coefficients of 60 elements on TODGA resin: Application to Ca, Lu, Hf, U and Th isotope geochemistry. *Talanta* 81, 741–753.

### 3 Perspectives

Dans cette étude, nous avons développé une paramétrisation permettant de quantifier le comportement de U et Th dans l'ensemble des conditions de l'océan magmatique. Ceci nous a permis de quantifier les faibles proportions de ces éléments rentrant dans le noyau, avec ou sans apport de soufre, ce qui exclut leur participation à la genèse de la géodynamo terrestre.

En plus d'apporter de nouvelles contraintes sur la composition du noyau terrestre en éléments légers, ces paramétrisations nous renseignent également sur les configurations de U et Th dans le contexte de l'océan magmatique.

Pour rappel, la constante " $a$ " utilisée dans cette étude (équation 4 de l'article) est définie comme étant égale au quart de la valeur de la valence de l'élément étudié (*cf.* Chapitre 3, paragraphe 3). Nous pouvons donc extrapoler la valence d'un élément chimique à partir de sa paramétrisation. Il est possible de visualiser cette relation en traçant l'évolution du logarithme du coefficient de partage ( $\log D$ ) des expériences étudiées, en fonction du logarithme de la fugacité d'oxygène ( $\log f_{O_2}$ ) de ces dernières, une fois corrigées des autres paramètres (P, T,  $X_S$ ... ramenés à une valeur standard). L'ensemble des points expérimentaux doivent en théorie s'aligner sur une droite de pente de valeur  $-\frac{n}{4}$ . Si plusieurs droites sont nécessaires pour expliquer la répartition des points expérimentaux, la rupture de pente peut alors être associée à un changement de valence de l'élément étudié dans le champ de fugacité d'oxygène correspondant.

La valeur obtenue lors de la paramétrisation de Th ( $a_{Th} = -0.96 \pm 0.1$ ) est cohérente avec l'idée d'un Thorium quadrivalent ( $Th^{+4}$ ) ne changeant pas d'état d'oxydation dans la gamme de fugacité d'oxygène étudiée.

La valeur de la constante " $a$ " obtenue pour Uranium ( $a_U = -0.72 \pm 0.1$ ) est plus complexe à interpréter.

L'Uranium est un élément pouvant exister sous différents états stables : +3, +4 et +6 (Kosog et al., 2012). Des formes +2 et +5 de l'Uranium ont déjà été synthétisées dans des verres ou composés organiques mais ce révèlent très instables. Les conditions les plus réduites dans lesquelles a été étudié l'état d'oxydation de l'Uranium correspondent environ au tampon IW. Ces études ont été réalisées dans le cadre des développements des verres de confinement des déchets radioactifs, afin de contraindre la stabilité de l'uranium dans cet environnement atomique. Ces verres dans lesquels sont fondus les déchets radioactifs sont eux-mêmes coulés

dans des conteneurs standard de verre (CSDV) en acier inoxydable réfractaire qui, en plus de stopper les rayonnements bêta, jouent le rôle de tampon redox en générant un milieu réducteur. Dans ce contexte, l'uranium se trouve majoritairement sous forme tétravalente, mais peut également être stabilisé sous forme trivalente dans des verres borosilicatés (Schreiber and Balazs, 1982). En contexte géologique, l'Uranium est observé sous deux formes :  $U^{+6}$  en condition oxydante et  $U^{+4}$  en condition réduite (Andersen et al., 2015)

Bien qu'évoqué par la plupart des précédentes études (Bouhifd et al., 2013; Malavergne et al., 2007; Wohlers and Wood, 2017), un état d'oxydation +4 ne permet pas d'expliquer la répartition des données expérimentales utilisé dans cette étude (Figure 57). L'interprétation la plus simple serait de considérer un état d'oxydation +3 de l'uranium correspondant à  $4.a_U$  (avec  $a_U=0.73$  dans la présente étude). Cependant, cette configuration de l'Uranium n'a jamais été observée dans des échantillons naturels, bien que théoriquement stable (Farges et al., 1992). En 2017, Chidester et al. proposèrent la formation de  $U^{+2}$  en conditions réduites pour expliquer leurs données obtenues en cellules à enclumes de diamants (jusqu'à 67 GPa et 5400 K). Blanchard et al., (2017) validèrent l'hypothèse d'un Uranium divalent dans leur étude menée dans des conditions similaires (jusqu'à 81 GPa et 4100 K). Pourtant, une fois corrigé de la pression et de la température, l'ensemble des données de la littérature recueilli ici s'aligne difficilement sur une pente de valeur -0.5 (Figure 57). De plus, l'Uranium divalent reste un état d'oxydation rarement observé, uniquement dans quelques composés organiques instables (MacDonald et al., 2013).

En résumé, les deux hypothèses expliquant le mieux la répartition des données expérimentales correspondent à un état trivalent de l'Uranium dans l'ensemble des échantillons expérimentaux, ou bien la coexistence de deux valences au sein de l'échantillon statistique étudié ici : +2 pour les échantillons réduits et +4 pour les plus oxydés, ce qui expliquerait l'obtention d'une valeur de  $a_U$  "entre deux". (Figure 57)

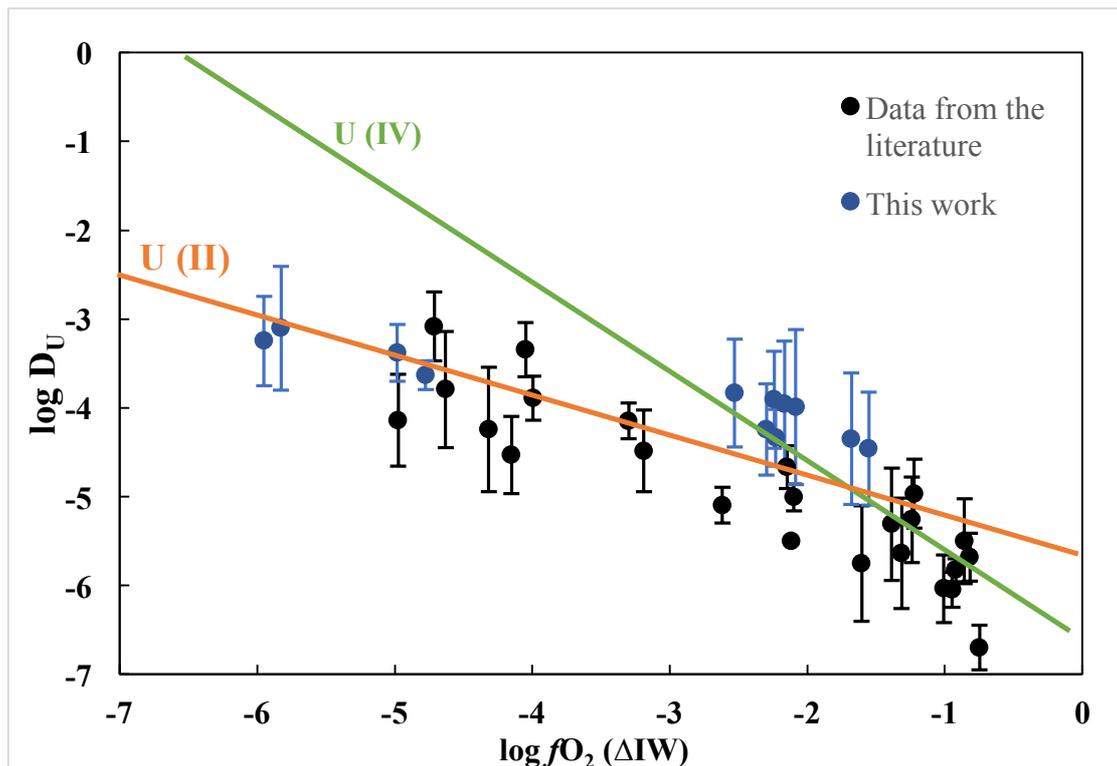


Figure 57. Evolution du coefficient de partage de l'Uranium en fonction de la fugacité d'oxygène dans les échantillons expérimentaux, corrigé de la pression et de la température. Les données de la littérature sont extraites de Blanchard et al., 2017; Bouhifd et al., 2013; Chidester et al., 2017; Malavergne et al., 2007; Wheeler et al., 2006; Wohlers and Wood, 2017. Sont ici exclus les données de partage sulfure-silicate. Les droites U(II) et U(IV), respectivement de pente 0.5 et 1, représentent l'évolution théorique du coefficient de partage d'un Uranium divalent ou tétravalent en fonction de la  $fO_2$ .

Afin de clairement quantifier la valence de l'Uranium et du Thorium dans les conditions de l'océan magmatique ( $<IW$ ), nous avons réalisé des expériences de partage métal-silicate de l'Uranium et du Thorium en piston-cylindre, à 1 GPa et 1773 K, où seule varie la fugacité d'oxygène. Nous avons mené des analyses XANES, réalisées à l'ESRF (Grenoble, France), dans les verres des échantillons les plus oxydés et les plus réduits (Figure 57), afin de mesurer la valence de l'uranium et du thorium. Nous observons un décalage de 1.7 eV des pics des spectres normalisés d'uranium entre les échantillons les plus réduits et les plus oxydés. A l'inverse, les pics des spectres normalisés du Thorium ne présentent aucun décalage pour les mêmes échantillons (Figure 58), ce qui confirme le fait que le Thorium reste tétravalent dans l'ensemble des conditions oxydo-réductrices étudiés ici. Nous mettons ainsi clairement en évidence l'existence de l'uranium sous deux états de valences entre  $IW$  et  $IW-5$ . L'absence de standard de verre d'uranium et de thorium à notre disposition lors des analyses ne permet pas de clairement quantifier la valence de ces éléments dans nos échantillons. De nouvelles

analyses des échantillons, associées à l'analyse de standard de verre, permettrons de clairement identifier les valences de l'uranium en conditions réductrices.

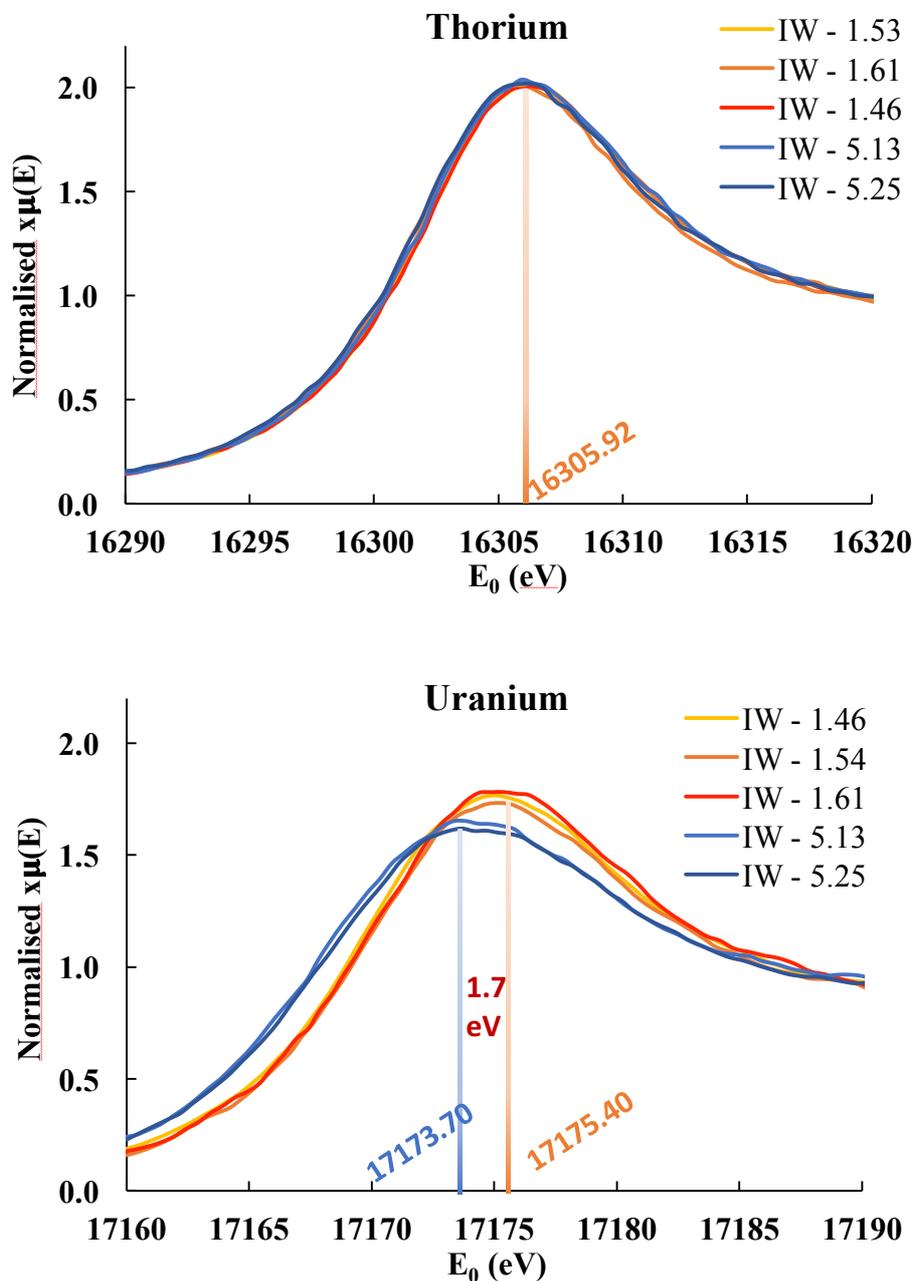


Figure 58 Décalages des pics des spectres XANES normalisés de l'uranium et du thorium au sein de verres silicatés synthétisés dans des conditions de fugacités d'oxygène évoluant de IW-1.5 à IW- 5.3. Alors qu'aucun décalage n'est visible dans le cas du thorium, ce qui confirme son état tétravalent dans l'ensemble des échantillons, un décalage de 1.7 eV dans le cas de l'uranium est observable entre les échantillons synthétisés à IW-1.5 et les échantillons synthétisés à IW-5. Ce décalage est révélateur d'un changement de valence de l'uranium entre ces différents échantillons.



# CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

## 1 Contexte et objectif de l'étude

Nous les avons évoqués précédemment, les éléments terres rares (REE pour Rare Earth Elements) sont des éléments réfractaires ( $T_{50\%condensation}$  compris entre 1356 et 1659 K (Lodders, 2003)), classiquement considéré comme des éléments lithophiles. Les rapports élémentaires de ces éléments sont donc, en théorie, les mêmes entre la BSE et les chondrites. La plupart des chondrites montrent un motif d'abondances en REE identiques à celui des chondrites CI, mais avec des concentrations variables (voir Appendix C de ce chapitre pour plus de détail). Une exception à cela sont les EL6, dont les fractionnements mesurés par rapport au CI sont imputés au processus de fusion partielle et métamorphismes en système ouvert subi par les échantillons (Boyet et al., 2018). La plupart des modèles s'attachant à définir la composition de la Terre considèrent donc que les REE sont présents dans la BSE en abondance chondritique (composition CI) moyennant un facteur d'enrichissement des concentrations de la BSE par rapport au CI. Ce facteur d'enrichissement des éléments réfractaires variant d'une étude à l'autre, il en résulte des concentrations terrestres en REE présentant des variations de près de 25% d'une étude à l'autre.

Toutefois cette vision d'une Terre silicatée présentant une absence de fractionnement des Terres Rares par rapport à son matériel d'origine fut remis en cause en 2005 lorsque Boyet et Carlson (2005) mirent en évidence que la Terre est enrichie en  $^{142}\text{Nd}$  par rapport aux chondrites.

Le Néodyme est un éléments terre rare présentant plusieurs isotopes dont les abondances relatives sont le résultat de divers processus nucléosynthétiques et/ou radiogéniques.  $^{142}\text{Nd}$  est un isotope résultant de processus nucléosynthétique de type "s" ainsi que de la décroissance du  $^{146}\text{Sm}$ , isotope radioactif aujourd'hui éteint possédant une demi-vie de 103 Ma.

Cet enrichissement s'exprime par un rapport  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ( $^{144}\text{Nd}$  étant un isotope stable) plus élevé de  $18 \pm 5$  ppm par rapport à la valeur chondritique moyenne (Boyet and Carlson, 2005). Cet écart diminue lorsque l'on s'intéresse uniquement aux chondrites à enstatite, qui présente un appauvrissement moyen de 10 ppm par rapport aux roches terrestres (Boyet et al., 2018).

Face à ces observations, deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ce décalage entre la Terre et les chondrites :

- Un fractionnement entre Sm et Nd lors de la différenciation précoce de la Terre. Ce dernier entraînerait un enrichissement relatif de la BSE en Sm par rapport à Nd (cette différenciation ayant lieu à haute température, elle n'entraînerait aucun fractionnement isotopique), ce qui génère une BSE enrichie en  $^{142}\text{Nd}$  par rapport à ses constituants de départ. Cette hypothèse implique l'existence d'un réservoir complémentaire enrichi en éléments incompatibles, encore jamais échantillonné.
- Une anomalie nucléosynthétique présente dans la nébuleuse solaire résultat de différents processus stellaires entraînant une hétérogénéité spatiale / temporelle échantillonnée par différents objets du Système Solaire

Ces deux hypothèses ne sont pas mutuellement exclusives et peuvent toutes les deux contribuer au fractionnement observé sur Terre aujourd'hui.

Dans cet article, nous étudions la première hypothèse. Pour obtenir la différence observée entre le rapport  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  des roches terrestres et la valeur moyenne des chondrites, une augmentation du rapport Sm/Nd de la BSE de 6% par rapport à sa valeur chondritique est nécessaire. Plusieurs modèles ont été proposés afin de définir ce potentiel réservoir caché.

Les premières hypothèses se sont portées sur une différenciation ayant lieu au sein même de la Terre silicatée, en proposant l'existence d'un réservoir enrichi en éléments incompatibles à la base du manteau (Boyet and Carlson, 2005), dernière trace d'un océan magmatique basal (Labrosse et al., 2007). Toutefois, comme nous l'avons évoqué dans le chapitre 1, paragraphe 5.3, ce scénario pose plusieurs problèmes géodynamiques et il est difficilement concevable qu'un tel réservoir soit resté isolé lors de l'impact de Théia (Campbell and O'Neill, 2012).

Une autre option est de considérer la formation d'une croûte précoce qui concentrerait les éléments incompatibles en surface de la Terre, avant que des impacts géants n'éjectent cette croûte laissant la Terre fractionnée en éléments incompatibles (O'Neill and Palme, 2008). Toutefois, l'érosion de la Terre par impacts est encore sujet à débat, car contradictoire avec plusieurs observations isotopiques (Albarède, 2009). De plus, un tel appauvrissement en éléments incompatibles, implique une perte de près 50% du budget de la Terre en éléments radioactifs (U, Th) ce qui entraînerait une vitesse de refroidissement de la Terre trop rapide (Campbell and St C. O'Neill, 2012).

Un autre possible réservoir caché pour expliquer un fractionnement du Sm et du Nd sur Terre reste le noyau. Alors que Bouhifd et al. (2015) démontrèrent que ces éléments restent

lithophiles et ne sont pas fractionnés dans le contexte d'accrétion terrestre, Wohlers and Wood (2015) proposèrent que l'ajout tardif d'un matériel riche en soufre à la fin de l'accrétion terrestre puisse fractionner Sm et Nd de façon à reproduire le rapport superchondritique  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ . Toutefois, cette proposition est fondée sur des expériences de partage réalisées en dessous du liquidus chondritique et donc difficilement applicables au contexte d'océan magmatique. Ce modèle fut désavoué par la même équipe, à partir d'expériences réalisées à plus haute température, toujours en milieu riche en soufre (Wohlers and Wood, 2017). La concentration des REE dans les oldhamites au sein des chondrites à enstatite (EC) montre que ces derniers ne sont pas strictement lithophiles en conditions réduite.

Afin de mieux contraindre le potentiel fractionnement de ces éléments dans le contexte d'océan magmatique, nous élargissons l'étude expérimentale menée jusqu'à présent aux REE voisins (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd). Alors que la plupart de ces éléments sont classiquement considérés comme trivalents, Eu est connue pour exister à l'état divalent dans des conditions redox inférieures au IW (Burnham et al., 2015), Ce existe en valence +4 pour des conditions oxydées qui ne s'appliquent pas à notre étude (Burnham and Berry, 2014). Il a également été démontré que Sm possède un état divalent dans les conditions redox de la nébuleuse solaire (Ingrao et al., 2019). Ces différents états d'oxydation entre des éléments possédant des structures atomiques similaires peuvent générer des comportements différents lors d'un épisode de partage entre phase métallique (ou sulfure) et une phase silicatée. Le fractionnement de Eu par rapport aux autres REE a déjà été mis en évidence dans le contexte de la nébuleuse solaire lors de la formation de sulfure (CaS et FeS) (Lodders, 1996).

Afin de clairement contraindre le comportement des élément terres rares légers (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd) dans le contexte de l'accrétion terrestre, nous avons réalisé de nouvelles expériences de partage métal (sulfure) - silicate en presse multi-enclumes dans des conditions de pressions (de 6 à 14 GPa), températures (de 2300 à 2560 K) et de fugacité d'oxygène ( de IW à IW-4) cohérentes avec l'étude de la formation d'un noyau métallique au sein d'un océan magmatique. Nous présentons ici les premiers coefficients de partage métal – silicate obtenus expérimentalement pour La, Ce, Pr, Eu et Gd. En combinant nos résultats aux données de partages des précédentes études, il nous est possible d'affirmer que la pression joue un rôle négligeable sur le comportement de ces éléments, nos données étant cohérentes avec celles obtenues à basses pressions (Ingrao et al., 2019). Les principaux paramètres influençant le

comportement des terres rares sont la  $f_{O_2}$  du système et la concentration en soufre dans le métal. Toutefois, nous démontrons ici que la formation du noyau ne peut générer un fractionnement significatif entre REE, ni appauvrir la BSE en ces éléments de façon significative. Nous démontrons également que l'accrétion terrestre, lorsque modélisée à partir de briques élémentaires ayant une composition compatible avec les observations isotopiques (cf chapitre 1, paragraphe 3), ne peut produire des concentrations en éléments réfractaires dans la BSE compatibles avec des facteurs d'enrichissement supérieur à 2.10. Enfin nous montrons dans cet article que la ségrégation d'une phase riche en soufre ne peut générer les fractionnements isotopiques en REE observés dans la BSE par rapport aux chondrites, et ne peut altérer le rapport Sm/Nd du réservoir silicaté de n'importe quelle planète du Système Solaire avant sa différenciation.

**2 "Determination of the refractory enrichment factor from metal-silicate experiments on Rare Earth Elements" Article prochainement soumis dans Earth and Planetary Science Letters.**







CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET TERRES  
RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

---

- 24 does not fractionate REE and cannot be responsible for the  $^{142}\text{Nd}$  excess measured in modern  
25 terrestrial samples relative to chondrites.

26 **Introduction**

27 The planets of our Solar System result from the accretion of smaller objects including  
28 differentiated protoplanetary bodies and primitive objects formed in the early Sun's  
29 protoplanetary disk. The global chemical composition of differentiated objects, which are  
30 composed of a metallic core surrounding by a silicate reservoir, is commonly estimated from  
31 the measurements of primitive "chondritic" meteorites, which escaped planetary  
32 differentiation. Core-mantle differentiation processes concentrate siderophile elements in the  
33 metallic core and lithophile elements in the silicate portions relative to the core/mantle mass  
34 ratio. In addition, planetary bodies are depleted in volatile elements compared to chondrites  
35 but should possess chondritic refractory lithophile elements (RLE). Ratios between  
36 elements characterized by high condensation temperature (e.g. Ca, Al, rare earth elements) are  
37 similar in the different groups of chondrites (Wasson and Kalleyman, 1988). This observation  
38 is at the foundation of many geochemical models used for reconstructing the composition of  
39 the bulk silicate Earth (BSE). They find a BSE enriched in refractory lithophile elements  
40 (RLE) compared to CI, by a factor varying from 2.1 to 2.8, while all their ratios remain  
41 chondritic (Lyubetskaya and Korenaga, 2007; McDonough and Sun, 1995; Palme and  
42 O'Neill, 2014). This theory has been challenged with the measurement of a small excess in  
43  $^{142}\text{Nd}$  in modern terrestrial samples relative to chondrites (between 30 to 10 part per million  
44 excess on the  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio depending of the chondrite group; Boyet and Carlson, 2005;  
45 Gannoun and Boyet 2011). Variation of the  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  ratio measured between the different  
46 groups of chondrites reflects nucleosynthetic heterogeneities in the protoplanetary disk during  
47 accretion stage. Variations between these groups are also measured in Nd mass independent  
48 stable isotope ratios ( $^{145}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ,  $^{148}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  and  $^{150}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ). The smallest difference in  
49  $^{142}\text{Nd}$  between chondrite and terrestrial samples is for the enstatite chondrite group (average

50 value -10 ppm) and the analytical precision does not allowed to detect significant variation in  
51 other Nd isotope ratios relative to the terrestrial reference (Boyet et al., 2018). Since  $^{142}\text{Nd}$  is  
52 also produced by the radioactive decay of  $^{146}\text{Sm}$ , the small excess of  $^{142}\text{Nd}$  in modern  
53 terrestrial samples could be the result of silicate differentiation processes producing Sm/Nd  
54 fraction during the lifetime of the parent isotope ( $T_{1/2}^{146}\text{Sm}=103$  Ma). The first option is a  
55 hidden enriched reservoir (low Sm/Nd) located at the base of the mantle where it would have  
56 escaped homogenization during the giant impact forming the Moon and mantle convection  
57 (Boyet and Carlson, 2005). Alternatively, this early-enriched reservoir could have been lost  
58 during accretion leaving the Bulk Earth depleted in incompatible elements and with a higher  
59 Sm/Nd. During collision of embryos, the crusts are preferentially lost (O'Neill and Palme,  
60 2008, Caro et al 2008, Carter et al., 2018). This it would also imply a depletion of the Earth in  
61 heat producing elements by 20-50% of their chondritic values, leading to unlikely cooling  
62 rates of Earth over time (Campbell and O'Neill, 2012, Carter et al., 2018).

63 Alternatively, it has been proposed that the core may be the complementary enriched reservoir  
64 (Andreasen et al., 2008). While experimental data suggest that Sm and Nd remain lithophile  
65 and behave in a similar fashion during liquid metal – liquid silicate partitioning (Bouhifd et  
66 al., 2015), it has been proposed that the addition of a significant amount of S entering the core  
67 would fractionate Sm and Nd enough to explain the small  $^{142}\text{Nd}$  excess in modern terrestrial  
68 samples relative to chondrites (Wohlens and Wood, 2015). A small number of recent  
69 experiments performed at higher temperature (2100°C), more compatible with core  
70 segregation, seems to refute elemental fractionation between Sm and Nd in sulphur-rich  
71 environment (Wohlens and Wood, 2017). To definitely constrain the behavior of REE during  
72 core-mantle differentiation processes, we report metal-silicate partitioning coefficients  
73 determined from 24 multi-anvil experiments. We extend the range of pressure to 14 GPa  
74 whereas previous measurements were done between 1.5 to 8 GPa. Experiments were

75 performed between 2300 to 2560 K, and for oxygen fugacities ranging from the IW (Iron-  
76 Wustite buffer) to IW – 4. We bring here new partition coefficients for REE from La to Gd  
77 liquid metal-liquid silicate system with various amounts of S. Our new data set combined  
78 with all existing experimental results give a coherent parameterization of the behavior of  
79 these REE during magma ocean episodes for planetary bodies of different size and  
80 composition. These results provide an opportunity to predict a potential Sm/Nd fractionation  
81 in primitive mantle after core formation for a large range of parent bodies, a mandatory  
82 information to have for estimating silicate differentiation ages using the short lived  $^{146}\text{Sm}$ -  
83  $^{142}\text{Nd}$  systematics.

## 84 **2. Experimental methods**

### 85 **2.1. Starting materials**

86 Starting silicate consists of a natural equilibrated EC (Hvittis EL6, composition given by  
87 Rubin, 1983) grounded and subsequently doped with trace elements, at the level ranging from  
88 1500 ppm to 1 wt% per REE. To avoid possible Henry's law violations, especially for high  
89 concentration doping, different types of doping solutions are synthesized from AAS standard  
90 solutions. La, Ce, Pr, Nd and Sm compose type A solutions, while type B solutions contain  
91 Nd, Sm, Eu and Gd. For sulphur-rich experiments, which require the less doping due to their  
92 higher partition coefficients, a type C solution containing all 7 REE from La to Gd at a level  
93 of 1500 ppm each is synthesized. All solutions contain Nd and Sm in order to compare our  
94 experiments with previous studies (Bouhifd et al., 2015; Wohlers and Wood, 2017).  
95 Various amounts of Fe-rich alloys (in the Fe–Ni–Si–S system) are then added at 50:50  
96 proportions. The control of the  $f_{\text{O}_2}$  between IW to IW-5 is performed by addition of metallic  
97 Si to the starting material, resulting in the reduction of the FeO present in the silicate phase

98 from about 20 wt% to ~0.2 wt% in some run-products. Each mixture was mixed and grounded  
99 under ethanol, before drying and stored in vacuum sealed apparatus for at least 48 h.

## 100 **2.2. High pressure and high temperature syntheses**

101 High-pressure and high-temperature experiments have been carried out by using the French  
102 national 1000-ton and 1500-ton multi-anvil facilities in the Laboratoire Magmas et Volcans  
103 (LMV) in Clermont-Ferrand. Experimental conditions are summarized in Table 1 and  
104 pressure calibrations are similar to those already described in Boujibar et al., (2014) and  
105 Hammouda (2003). The pressure assembly consists of Cr-doped MgO octahedron, 18 or 14  
106 mm edge length, containing graphite or LaCrO<sub>3</sub> heater, respectively. The octahedron is  
107 compressed using 32 mm tungsten carbide anvils with truncation edge lengths of 11 and 8  
108 mm (with 18 and 14 mm octahedra, respectively) and pyrophyllite gaskets. The samples are  
109 contained either in graphite for 6 GPa experiments or in MgO single crystal capsules for 14  
110 GPa experiments. The assembled octahedra are dried in an oven at 500 K overnight before  
111 each experiment. The samples are first compressed to the desired pressure at room  
112 temperature and then heated to the target temperature for durations of 2 to 4 min. These  
113 durations are sufficient to achieve equilibrium between silicate melt and metallic liquid (e.g.  
114 Thilbault and Walter, 1995) and to prevent excessive reaction between the capsule and the  
115 silicate or metallic phases. Textural and chemical criteria confirmed achievement of  
116 equilibrium in the sample. Temperatures are monitored with a thin axial W<sub>5</sub>Re/W<sub>26</sub>Re  
117 thermocouple whose junction is in direct contact with the top of the capsule. In case  
118 thermocouple is lost, temperature is determined using power/temperature relation determined  
119 in previous experiments. The pressure and temperature uncertainties are estimated to be ±1  
120 GPa and ± 100 K respectively, since no pressure correction was made for the emf of the  
121 thermocouple (e.g. Li et al., 2003). The samples were quenched by shutting off the power,

122 which resulted in a quench of approximately 800 K/s. The samples were then decompressed  
123 over about 12h. After the completion of each experiment, the run-product was mounted in  
124 epoxy, polished and carbon coated for the chemical analyses.

### 125 **2.3. Electron Microprobe**

126 Major and minor elements in the metal and silicate phases were analyzed with the LMV  
127 CAMECA SX100 electron microprobe with a 20 kV accelerating voltage. Major elements  
128 analyses in the silicate phase were performed at 50 nA with a 5-20  $\mu\text{m}$  defocused beam,  
129 counting times on the peak ranging from 5 to 80 seconds depending on element concentrations  
130 and detection limit requirements. The standards were natural minerals and synthetic oxides for  
131 silicates (Si, Ca: wollastonite; Mg: forsterite; Al:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; Fe: fayalite; Na: albite; K: orthoclase;  
132 Ti, Mn:  $\text{MnTiO}_3$ ; Cr:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ; Ni: NiO), pyrite for Fe and S in sulfides, pure metal (Fe, Mn, Si,  
133 Mg, Ni, Cr) for metallic alloys. For metallic phases analyses, we used a defocused beam (10–20  
134  $\mu\text{m}$ ), beam currents of 15 nA for the major elements (Fe, Ni, S and Si) or 150 nA for the trace  
135 elements, and counting times on the peak ranging from 5 to 60 s. Pure Ni, Si and Fe metals were  
136 used as standards. For samples embedded in graphite capsules, we estimated the carbon contents  
137 in Fe-alloys from the deviation to 100% of the analyses totals.

### 138 **2.4. Laser Ablation ICP-MS**

139 Trace elements concentrations are determined using the LMV Elements XR laser induced  
140 coupled plasma-mass spectrometer (LA ICP-MS) coupled with a 193 nm ArF excimer type  
141 laser (Resonetics M-50). The laser is fired on selected sample regions at a repetition rate of 2  
142 to 4 Hz with 4 mJ output energy beam, with a spot size diameter of 15–44  $\mu\text{m}$  in the silicate,  
143 and 80-130  $\mu\text{m}$  in the metal. Ablation duration last usually around 80 s and is done in a pure  
144 He atmosphere. Reference material glasses NIST SRM 610, NIST 612 and BCR2-G were

145 used for external calibration (Gagnon et al., 2008), and  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{60}\text{Ni}$  were used as  
 146 internal calibrator. All data were processed using the GLITTER software package  
 147 (Achterberg et al., 2001). Ca signal was monitored during metal analyses and Fe and Ni  
 148 signals during silicate analyses. Any sudden variation of their contents was indicative of  
 149 phase contamination (metal contamination during the silicate phase analysis, or the opposite)  
 150 and data are rejected.

## 151 **2.5 Oxygen fugacity determination**

152 Oxygen fugacity is calculated based on the Fe and FeO contents of the metal and silicate  
 153 quenched phases, considering the equilibrium reaction:



156  
 157 The  $f\text{O}_2$  can thus be estimated relative to the Iron-Wüstite buffer (IW) from the activities of  
 158 Fe and FeO in the metal and silicate following the equation:

$$160 \log f_{\text{O}_2}(\Delta\text{IW}) = 2 \times \log \left( \frac{a_{\text{FeO}}^{\text{sil}}}{a_{\text{Fe}}^{\text{met}}} \right) \quad (2)$$

161 where  $a_{\text{FeO}}^{\text{sil}} = \gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}} \times X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $a_{\text{Fe}}^{\text{met}} = \gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}} \times X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  represent the activity of FeO in the silicate  
 162 liquid and Fe in the metal phase, respectively.  $X_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  and  $X_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  are the molar fractions of in the  
 163 metallic phase and FeO in the silicate liquid.  $\gamma_{\text{FeO}}^{\text{sil}}$  and  $\gamma_{\text{Fe}}^{\text{met}}$  represent the activity coefficient of  
 164 FeO in the silicate liquid, and the activity of Fe in the metallic phase, respectively.

165 We calculate the activity coefficient of Fe in Fe-rich alloys based on the formula of Ma, 2001,  
 166 using the interaction parameters  $\epsilon$  defined in the Steelmaking Data Sourcebook (Siebert et al.,

167 2011; Wade and Wood, 2005). We use the following formula (equation 3) for activity  
 168 coefficients in metallic solutions containing  $N$  components:

169

$$\begin{aligned}
 170 \quad \ln \gamma_{Fe} &= \sum_{i=1}^{N-1} \varepsilon_i^i (\chi_i + \ln(1 - \chi_i)) \\
 171 \quad &- \sum_{j=1}^{N-2} \sum_{k=j+1}^{N-1} \varepsilon_j^k \chi_j \chi_k \left( 1 + \frac{\ln(1 - \chi_j)}{\chi_j} + \frac{\ln(1 - \chi_k)}{\chi_k} \right) \\
 172 \quad &+ \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1(k \neq i)}^{N-1} \varepsilon_i^k \chi_i \chi_k \left( 1 + \frac{\ln(1 - \chi_k)}{\chi_k} - \frac{1}{1 - \chi_i} \right) \\
 173 \quad &+ \frac{1}{2} \sum_{j=1}^{N-2} \sum_{k=j+1}^{N-1} \varepsilon_j^k \chi_j^2 \chi_k^2 \left( \frac{1}{1 - \chi_j} + \frac{1}{1 - \chi_k} - 1 \right) \\
 174 \quad &- \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{k=1(k \neq i)}^{N-1} \varepsilon_i^k \chi_i^2 \chi_k^2 \left( \frac{1}{1 - \chi_i} + \frac{1}{1 - \chi_k} + \frac{\chi_i}{2(1 - \chi_k)^2} - 1 \right) \tag{3}
 \end{aligned}$$

175

176 This treatment is available using the activity calculator  
 177 (<http://www.earth.ox.ac.uk/~expet/metalact/>) provided by the university of Oxford (Wade and  
 178 Wood, 2005).

179 We used the average value ( $\gamma_{FeO}^{sil} = 1.5 \pm 0.5$ ) derived from studies at 1 bar by O'Neill and  
 180 Eggins (2002) for several melt compositions in the CaO-MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, and by  
 181 (Holzheid et al., 1997) for melts in the anorthite-diopside system and komatiitic basalt,  
 182 assuming no pressure effect on the activity coefficients in silicate melts (Toplis, 2004). The  
 183 calculated  $fO_2$  for our experiments are in the range of 4 log unit below IW. Values are reported  
 184 in Table 1, alongside experimental conditions and resulting partition coefficients.

185

186 **3. Results**

187 **3.1. Phase assemblages and compositions**

188 Measured chemical compositions of the quenched silicate and metallic melts from our multi-  
189 anvil experiments are reported in Appendix A. Typical run products consist of quenched  
190 silicate melts and liquid metal blobs (Figure 1). The run-products microstructures show that  
191 both phases have been fully molten during the high pressure and high temperature  
192 experiments. The metallic phase forms most of the time a large “core” at the center or on a  
193 side of the capsule, or some large drops, distributed throughout the sample. In some cases, we  
194 observed dendritic microstructures in the silicate, requiring a defocused beam for chemical  
195 analyses to average the heterogeneous quenched textures. We used several criteria to control  
196 the thermodynamic equilibrium of these experimental samples: (i) multiple analyses in the  
197 silicate phase show that it is homogeneous with no evidence of chemical zoning and (ii) all  
198 metal blobs embedded in the silicate matrix show similar composition. We observe a good  
199 agreement for the metal–silicate partition coefficient of Sm and Nd, between the present  
200 experiments and those determined by Bouhifd et al. (2015) in similar conditions.

201 Since no material can be inert to both silicate and metal liquids, the effect of the nature of the  
202 capsule (graphite vs. MgO single crystal) on the partitioning of REE have to be considered.  
203 Using graphite capsules, we usually observe low analytical totals for the metallic phases  
204 (Appendix A), which points out the significant amount of C dissolved in the metal (from 0.21  
205 to 4.99 wt%). On the other hand, MgO single crystal capsule tend to saturate the silicate phase  
206 in Mg, leading to the formation of olivine quenched crystals instead of enstatite in these  
207 samples. However, previous studies based on multi-anvil experiments (Bouhifd et al., 2015)  
208 and piston-cylinder experiments (Wohlert and Wood, 2017) show that these interactions lead  
209 to no visible effect on the partitioning behavior REE. As well, we observe no noticeable

210 differences between 14 GPa experiments (MgO single crystal capsule) and 6 GPa (graphite  
211 capsule) for a similar range of temperature,  $fO_2$  and chemical composition, which indicate the  
212 absence of effect of pressure as well as no impact of the nature of the capsule on the REE  
213 metal-silicate partitioning coefficients.

### 214 **3.2. Experimental partition coefficients**

215 Overall, 24 experiments were performed, resulting in 24 new partition coefficients for Sm and  
216 Nd and 15 for La, Ce, Pr, Eu and Gd (Table 1). Metal-silicate partitioning are always low,  
217 ranging from  $10^{-3}$  to  $10^{-6}$ , in agreement with results obtained in previous studies for  
218 experiments performed in similar conditions (see Appendix B reporting data from Bouhifd et  
219 al., 2015 and Wohlers and Wood, 2017). The two main parameters influencing liquid metal -  
220 liquid silicate partitioning coefficients are the oxygen fugacity and the sulphur content of the  
221 metallic phase. Changing the oxygen fugacity conditions from IW-4 to IW-1 lead to a  
222 decrease of the partition coefficient from two to three order of magnitude (Figure 2) while the  
223 transition from pure Fe metal to pure FeS increases the partition coefficient of all REE up to  
224 three order of magnitude (Figure 3).

225 Europium behaves slightly differently from other studied REE in all samples doped in FeS  
226 instead of pure metallic Fe. The sulphide phase shows a significantly higher concentration in  
227 Eu, leading to a mean  $D_{Eu}$  2.5 times higher than other REE partition coefficients (Figure 4).  
228 This is explained by the +2 valence state of Eu in these redox conditions. Around the Iron-  
229 Wustite buffer, more than 50 % Eu is divalent in a basaltic melt (Burnham et al., 2015;  
230 Cicconi et al., 2012), making it more stable into the sulphide phase than other trivalent REE.  
231 Similar results shown in Figure 4 were obtained from experiments performed in evacuated  
232 silica tubes at temperature comprised between 1200 and 1400 °C (Ingrao et al., 2019;  
233 Lodders, 1996). Pressure has a negligible effect on partitioning of studied REE.

234 By including experiments of previous studies, it is also possible to analyze the impact of the  
 235 nature of the silicate phase on the behavior of REE (La to Gd), usually expressed as NBO/T  
 236 (Non Bridging Oxygen per tetrahedral cations). The NBO/T values are a guide to melt  
 237 polymerization, with a zero corresponding to a completely polymerized melt (such as SiO<sub>2</sub>  
 238 melt) and a value of 4 corresponding to a completely depolymerized melt (such as Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>  
 239 melt) (Mysen and Richet, 2005). We calculated the NBO/T value for all experiments  
 240 available (Appendix A and B). For roughly similar experimental composition and metallic  
 241 composition, and for a large difference in silicate composition (NBO/T from 0.5 to 3.7), the  
 242  $D_{\text{REE}}$  coefficients are not distinguishable within the experimental uncertainties. Therefore, we  
 243 rule out any influence of the silicate melt composition on the behavior of LREE.

### 244 3.3. Parameterization of the results

245 One can consider partitioning of an element between metal and silicate as an exchange  
 246 reaction involving Fe, FeO and the oxidized and reduced components of element M, of  
 247 valence  $n$  :



249 By considering the equilibrium of this exchange reaction, it is possible to write a linear  
 250 relationship between  $\log(D_M)$ ,  $\Delta G^\circ$  and  $f_{\text{O}_2}$  :

$$251 \quad \log(D_M) = \frac{\Delta G^\circ}{RT} - \frac{n}{4}\log(f_{\text{O}_2}) \quad (5)$$

252 It is therefore possible to link the partitioning coefficient to a number of thermodynamic  
 253 variables ( $P$ ,  $T$ ,  $f_{\text{O}_2}$ ) via the following relationship (Righter et al., 2010):

254

$$255 \quad \log(D_M) = a \log(f_{\text{O}_2}) + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d \log(1 - X_{S_{\text{metal}}}) + e \quad (6)$$

256

257 The  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , and  $e$  terms relate to valence  $n$  ( $a = -\frac{n}{4}$ ) enthalpy ( $\frac{\Delta H^\circ}{RT}$ ), volume ( $\frac{P\Delta V^\circ}{RT}$ ), and  
258 entropy ( $\frac{\Delta S^\circ}{R}$ ), respectively. We also added the term  $d$  to take into account the effect of  
259 sulphur in metallic liquid, previously observed.

260 Due to the small number of available data for the studied REE (with the exception of Nd and  
261 Sm), we choose to simplify the equation above by setting parameters  $b$  and  $c$  to 0, based on  
262 our preliminary observations, considering thereby no effect of T and P on  $D_{REE}$ . We used all  
263 existing data sets for which the partitioning behavior of La, Ce, Nd, Sm and Eu for which  
264 temperature, pressure, oxygen fugacity, and silicate and metal compositions are well  
265 characterized. We rule out data involving liquid-metal, solid-silicate equilibrium, and only  
266 considered data involving liquid-metal, liquid-silicate partitioning. The references as well as  
267 the range of conditions available for each element are listed in Appendix A and B. We then  
268 refined values of  $a$  and  $d$  and for these elements by multiple linear regression (approach used  
269 by Bouhifd et al., 2013; Righter et al., 2010). For every regression, the robustness of each  
270 overall model significance was determined with a Fisher-Snedecor test, and a Student test was  
271 run to assert the significance of every single variables. Considering the small number of data  
272 available and the weak effect of pressure and temperature, the parameters  $b$  and  $c$  are found of  
273 no statistical significance and are therefore removed from the parametrization. Results of the  
274 two-variable parametrization for La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd are summarized in Table 2  
275 with their respective standard deviation and determination coefficient. The p-value found for  
276 each variable are also presented.

277 The value of the parameter  $a$  being proportional to the valence of one element (equations 5  
278 and 6), the parametrization proposed here are coherent with all REE being in +3 valence state  
279 in the oxygen fugacity range of a magma ocean episode, with the exception of Eu being  
280 essentially +2 below the IW buffer. In a S-free system, an oxidation from IW-5 to IW-2 will

281 lead to a decrease of the  $D_{Nd}$  from  $2.32 \times 10^{-3}$  to  $3.764 \times 10^{-5}$  and a decrease of  $D_{Eu}$  from  
282  $3.71 \times 10^{-4}$  to  $2.34 \times 10^{-5}$ .

283 The effect of the sulphur content of the metal is also noticeable in our parametrization,  
284 leading to an increase of about three order of magnitude of all REE's partition coefficients  
285 when the S content in the metallic phase increases from 0 to ~35 wt%. At constant oxygen  
286 fugacity (IW-2),  $D_{Eu}$  increases from  $2.34 \times 10^{-5}$  to  $2.45 \times 10^{-2}$  and  $D_{Nd}$  increases from  $3.31 \times 10^{-5}$   
287 to  $2.56 \times 10^{-2}$ . No noticeable difference is visible between Eu and other REE regarding the  
288 impact of the sulphur content in metal.

## 289 **4. Discussion**

### 290 **4.1. Sm-Nd fractionation during planetary core formation**

291 Previous experiments led to different conclusions concerning the role of core formation on the  
292 fractionation of Sm/Nd ratio in the BSE. Elemental fractionation between Sm and Nd was  
293 reported by Wohlers and Wood in 2015 from sulphide-silicate partitioning data in  
294 experiments performed at 1.5 GPa and temperature between 1400 and 1650°C. However  
295 when the liquidus temperature is reached, this fractionation is no more observed. This is  
296 shown from the dataset published by Lodders (2003), Bouhifd et al. (2015), Wohlers and  
297 Wood (2017), Ingrao et al. (2019) and from our new experiments (Appendix B). Sulfide-  
298 silicate and metal-silicate partition coefficients of Sm and Nd change with two parameters,  $f_{O_2}$   
299 conditions and the sulfur content, but none of them produce a significant change between the  
300 behaviour of these two elements and the Sm/Nd ratio measured in the experimental silicate  
301 phase remains constant (Figure 5). A late addition of sulphide (FeS) to the segregating core  
302 could actually change the final REE concentration of the bulk silicate earth since the partition  
303 coefficient of all REE increase to three orders of magnitude from pure Fe metal to pure FeS

304 but this will not change the Sm/Nd ratio in the bulk silicate Earth. This conclusion can be  
305 extended to all planetary bodies from embryos to planets. The impact of  $f_{O_2}$  and sulfur content  
306 must be taken into account for calculating the REE concentration in the bulk silicate reservoir  
307 of planetary bodies as we will discuss in the next section.

308 Coupled  $^{146,147}\text{Sm}$ - $^{142,143}\text{Nd}$  systematic is a powerful tool to constrain the timescale of  
309 differentiation of silicate reservoirs and this age is commonly obtained using the “planetary  
310 isochron” approach: i.e. from the slope of the regression line in a  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  vs Sm/Nd  
311 diagram. Sm/Nd ratios are not those measured in the samples but instead those calculated in  
312 their respective source reservoirs (Boyet et al., 2003). The calculated Sm/Nd ratio of the  
313 mantle source reservoir depends on the initial Sm/Nd ratio assumed before the differentiation  
314 event. This effect has been discussed in detail in the case of lunar samples for defining the age  
315 of the giant impact forming the Moon (Borg et al., 2019; Boyet and Carlson, 2007). Our study  
316 shows that core formation has not impact on the Sm/Nd of the bulk silicate parts.

#### 317 **4.2. Refractory Lithophile Element factor for the Earth calculated from** 318 **metal/silicate experiments**

319 Concentrations of refractory lithophile elements in the BSE are conventionally estimated from  
320 the chemical composition of the most pristine peridotites (xenoliths and peridotite massifs)  
321 representative of the upper mantle and using cosmochemical data. The least depleted  
322 peridotite samples should be the closest in composition to the primitive mantle. However,  
323 they may have been enriched latter by metasomatism and this effect remains sometimes  
324 difficult to recognize from bulk chemical analyses (reference). In several studies rare earth  
325 element concentrations are defined using the RLE enrichment factor, a factor applied to  
326 refractory lithophile elements that should be present in the BSE (similar to primitive mantle)  
327 in chondritic proportions. This factor is obtained either from compositional trends in upper

328 mantle peridotites (McDonough and Sun, 1995) or mass balance calculation (O'Neil and  
329 Palme 1998). When expressed relative to the concentration measured in CI chondrites, this  
330 RLE factor is within a range of 1.8 to 2.8 (Table 3). This factor is constant for all REE except  
331 in the study of Allègre et al., 2001 in which the differences are correlated to the condensation  
332 temperatures reported for these elements (Lodders, 2003). Here we develop a different  
333 approach based on our experimental results obtained on REE. This model integrates the entire  
334 accretional history of the Earth. The measurement of nucleosynthetic anomalies gives the real  
335 opportunity to probe the genetic relationship between the different planetesimals and planets.  
336 Models that best meet isotopic constraints for the Earth are all based on a large part of  
337 accreting material similar to enstatite chondrites with a smaller contribution of carbonaceous  
338 chondrites and/or ordinary chondrites (Dauphas et al., 2014; Dauphas 2017; Warren 2011).  
339 We developed a model of planetary accretion taking into account the composition of various  
340 building block compositions and metal/silicate partitioning data evolving with core formation  
341 conditions ( $f_{O_2}$ , pressure, temperature, composition). This model and its input are detailed in  
342 Appendix C. The lowest concentrations in REE among the different groups of chondrites are  
343 measured in CI and enstatite chondrites whereas the most enriched are those of the CV group  
344 (factor 2). To control the viability of any accretion scenarios and their resulting REE  
345 concentration in the different reservoirs, we also studied the evolution of elements that have  
346 well-constrained metal-silicate partitioning behavior in the literature: Ni, Co, Nb, Ta, U and  
347 Th. The parametrization used to constrain these elements behavior are taken from Fischer et  
348 al. (2015) for Ni and Co, Cartier et al. (2014) for Nb and Ta and Faure et al. (Under review)  
349 for U and Th. All accretion scenarios presented here reproduce their elemental ratios, within  
350 uncertainties, in the primitive mantle reservoir ( $Nb/Ta=14.0\pm 0.60$ ;  $Th/U=3.78\pm 0.12$ ;  
351  $Ni/Co=18.90\pm 0.30$ ; with  $2\sigma$  uncertainties )

352 Results obtained for the 4 tested models are presented in Table 3. The main observation is that  
353 the formation of the core leads to no visible fractionation between studied REE from La to  
354 Gd. Its only effect is to concentrate the REE in the BSE by a factor of  $1.85 \pm 0.25$  compared to  
355 CI. When compared with the concentration given by several authors (Table 3.b), we find that  
356 all the valid scenarios presented here are in good agreement, within error, with two studies  
357 based on different approaches and assumptions. Allègre et al., (2001) proposed RLE factors  
358 for light REE enriched comprised between 1.74 to 1.84 compared to CI. The RLE enrichment  
359 factor calculated in Lyubetskaya and Korenaga (2007) is slightly higher and equal to 2.16.  
360 Our calculation give REE concentration in the BSE significantly lower than those proposed in  
361 McDonough and Sun, (1995) and Palme and O'Neill, (2014) with enrichment factor of 2.75  
362 and 2.83, respectively. The enrichment factor must be constant for all REE even if our study  
363 investigates only the behavior of elements from La to Gd. Data on all heavier REE are  
364 available in the study of Ingrao et al (2019) and Wohlers and Wood (2017) present data on  
365 Yb. Yb fractionation is observed in very reduced conditions ( $\Delta IW$  -5 to -7) and the partial  
366 reduction to 2+ valence state has been identified using X-ray Absorption Near Edge Structure  
367 measurements (Ingrao et al., 2019). Core formation does not produce any Yb anomaly on the  
368 calculated BSE REE pattern. Europium is even more sensitive to a valence change under  
369 reduced conditions and we do not observe any fractionation between Eu and other studied  
370 REE.

371 The S content of the Earth's core is considered to be about 2 wt% from geophysical,  
372 geochemical and cosmochemical estimates (e.g. Allègre et al., 2001; Boujibar et al., 2014;  
373 Dreibus and Palme, 1996; Suer et al., 2017). How did the Earth's core acquire its sulfur  
374 signature is still debated, over the entire accretion history or exclusively in the last 10-20 % of  
375 Earth's accretion (e.g. Wood and Halliday, 2005). In order to consider the impact of an  
376 accretion of sulphur-rich bodies over the concentration of REE in the different reservoirs, we

377 ran several scenarios involving impactors containing iron sulphide instead of metallic iron, in  
378 various proportions. No significant variation of REE concentrations or ratio within the BSE is  
379 observed. We can thus conclude that the addition of sulfide to the Earth's core, at any time of  
380 Earth's accretion, would leave no noticeable trace on the resulting light REE concentrations  
381 of the BSE.

#### 382 **4.3 REE pattern in sulfur rich body, the extreme case of Mercury**

383 We apply these parameterizations in a multi-stage accretion model fitting the characteristics  
384 of Mercury's evolution. With these specific characteristics (large core size, sulfur content,  
385 low  $f_{O_2}$  conditions, etc) Mercury can be seen as an end-member of our Solar System (Charlier  
386 and Namur, 2019). In this case we considered through the entire accretion the participation of  
387 reduced bodies similar to enstatite chondrites (Malavergne et al., 2010, value detailed in  
388 Appendix C). The pressure increases up to 5 GPa (Namur et al., 2016) and the temperature  
389 follows the chondritic liquidus from 1940 K up to 2100 K (Andrault et al., 2011). The  $f_{O_2}$   
390 estimated for Mercury evolve steadily from IW-6 to IW-4 during accretion (McCubbin et al.,  
391 2012). Under these pressure conditions, there is a large miscibility gap in the Fe-Si-S liquid  
392 system (Morard and Katsura, 2010). While S behave as a lithophile element that dissolves in  
393 the magma ocean under such reduced conditions, there is still enough metallic S to form a  
394 separate FeS phase (Namur et al., 2016b). This may explain the presence of an intermediate  
395 density layer of sulfide above the metallic core of about 90 km thick (Cartier and Wood,  
396 2019). We therefore only consider, during all of Mercury accretion, the partitioning of REE  
397 between the silicate and pure FeS. We also consider full equilibration of impactors with the  
398 Magma ocean during Mercury accretion . The final results show a decrease of the  
399 concentration of REE in the Bulk Silicate Mercury (BSM) by about 40% ( $La_{BSM}=0.29$  ppm;  
400  $Ce_{BSM}=0.76$  ppm;  $Pr_{BSM}=0.18$  ppm;  $Nd_{BSM}=0.60$  ppm;  $Sm_{BSM}=0.19$  ppm;  $Gd_{BSM}=0.27$  ppm)

401 compared to the BSE. Only Eu shows a decrease of only 27% in the BSM compared to the  
402 BSE ( $Eu_{BSM}=0.68$  ppm). This difference is explained by the value of parameter  $a$  in Table 2  
403 ( $a_{Eu}=0.40$  instead of  $=0.60$ ) due to its +2 oxidation state, making it less influenced by low  $f_{O_2}$ .

## 404 **5. Conclusion**

405 Metal-silicate partitioning data have been obtained from multi-anvil experiments on rare earth  
406 elements from La to Gd. Metal-silicate partition coefficients are always low, ranging from  
407  $10^{-2}$  to  $10^{-6}$  showing the lithophile character of these elements. Their behavior is mainly  
408 constrained by the oxygen fugacity and the S concentration in the metallic phase of the  
409 system. Using our data and results published in previous publication, we obtain a two-variable  
410 parametrization for La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd. Our results show that Sm/Nd are not  
411 fractionated by core formation under a large range of condition even in the presence of a large  
412 quantity of sulfur. The impact of oxygen fugacity is coherent with the valence state of these  
413 elements being trivalent during Earth's accretion, with the exception of Eu, which is divalent.  
414 When using building block mixing supported by isotopic observation, the main impact of core  
415 formation is to concentrate the REE within the Earth's mantle by an enrichment factor of  
416  $1.85\pm 0.25$  compared to CI. This value is in the lower range of values proposed in the  
417 literature. Higher RLE enrichment factors require building blocks mixing that fail at  
418 reproducing the Earth's main isotopic signature and/or other BSE elemental ratios (Nb/Ta,  
419 Ni/Co). This enrichment factor can be extended to other elements remaining strictly lithophile  
420 during Earth's core formation. The formation of the core, with or without segregation of a  
421 sulfide phase, cannot be responsible for the  $^{142}\text{Nd}$  excess measured in modern terrestrial  
422 samples relative to chondrites. If this excess is not related to an enrichment in s-process Nd in  
423 the Earth, other processes must be involved. Fractionation between Sm and Nd occur during

424 magmatic processes due to a small difference of incompatibility (affinity for liquid silicate)  
425 and the deep burial of an enriched reservoir or its loss into space by collisional erosion  
426 fractionated are two potential scenarios.  
427

428           **Acknowledgments**

429

430   The research leading to these results has received funding from the European Research  
431   Council under the European Community's Seventh Framework Programme to M.B. The  
432   multi-anvil apparatus of Laboratoire Magmas et Volcans is financially supported by the  
433   CNRS (Instrument national) de l'INSU). This is also the French Government Laboratory of  
434   Excellence Initiative N° ANR-10\_LABX-006, the Région Auvergne and the European  
435   Regional Development Fund. This is Laboratory of Excellence ClerVolc contribution N° xxx.  
436

437           **References**

438

439           Achterberg, E. van, Ryan, C.G., Jackson, S., and Griffin, W.L. (2001). Data reduction  
440 software for LA-ICP-MS. In *Laser-Ablation- ICPMS in the Earth Sciences, Principles and*  
441 *Applications*, pp. 239–243.

442           Allègre, C., Manhès, G., and Lewin, É. (2001). Chemical composition of the Earth and  
443 the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters* 185, 49–69.

444           Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Nigro, G.L., Bouhifd, M.A., Garbarino, G., and  
445 Mezouar, M. (2011). Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for  
446 melting of the Earth across its history. *Earth and Planetary Science Letters* 304, 251–259.

447           Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K.V., and Viladkar, S.G. (2008). Where on  
448 Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth and Planetary Science Letters* 266, 14–28.

449           Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., and Bayon, G. (2012).  
450 Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes.  
451 *Geochimica et Cosmochimica Acta* 83, 79–92.

452           Barrat, J.A., Zanda, B., Jambon, A., and Bollinger, C. (2014). The lithophile trace  
453 elements in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 128, 71–94.

454           Borg, L.E., Gaffney, A.M., Kruijjer, T.S., Marks, N.A., Sio, C.K., and Wimpenny, J.  
455 (2019). Isotopic evidence for a young lunar magma ocean. *Earth and Planetary Science*  
456 *Letters* 523, 115706.

457           Bouhifd, M.A., Andrault, D., Bolfan-Casanova, N., Hammouda, T., and Devidal, J.L.  
458 (2013). Metal–silicate partitioning of Pb and U: Effects of metal composition and oxygen  
459 fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 114, 13–28.

460           Bouhifd, M.A., Boyet, M., Cartier, C., Hammouda, T., Bolfan-Casanova, N., Devidal,  
461 J.L., and Andrault, D. (2015). Superchondritic Sm/Nd ratio of the Earth: Impact of Earth's

462 core formation. *Earth and Planetary Science Letters* 413, 158–166.

463 Boujibar, A., Andraut, D., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Devidal, J.-L., and  
464 Trcera, N. (2014). Metal–silicate partitioning of sulphur, new experimental and  
465 thermodynamic constraints on planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters* 391,  
466 42–54.

467 Boyet, M., and Carlson, R. (2007). A highly depleted Moon or a non-magma origin  
468 for the lunar crust? *Earth and Planetary Science Letters* 262, 505–516.

469 Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., and Albarède, F.  
470 (2003). <sup>142</sup>Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters*  
471 214, 427–442.

472 Boyet, M., Bouvier, A., Frossard, P., Hammouda, T., Garçon, M., and Gannoun, A.  
473 (2018). Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the <sup>146</sup>  
474 Sm– <sup>142</sup> Nd systematics. *Earth and Planetary Science Letters* 488, 68–78.

475 Braukmüller, N., Wombacher, F., Hezel, D.C., Escoube, R., and Münker, C. (2018).  
476 The chemical composition of carbonaceous chondrites: Implications for volatile element  
477 depletion, complementarity and alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 17–48.

478 Burnham, A.D., Berry, A.J., Halse, H.R., Schofield, P.F., Cibir, G., and Mosselmans,  
479 J.F.W. (2015). The oxidation state of europium in silicate melts as a function of oxygen  
480 fugacity, composition and temperature. *Chemical Geology* 411, 248–259.

481 Campbell, I.H., and St C. O’Neill, H. (2012). Evidence against a chondritic Earth.  
482 *Nature* 483, 553–558.

483 Cartier, C., and Wood, B.J. (2019). The Role of Reducing Conditions in Building  
484 Mercury. *Elements* 15, 39–45.

485 Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Bouhifd, M.A., and Devidal, J.-L. (2014).  
486 Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and

- 487 core formation. *Nature Geoscience* 7, 573–576.
- 488 Charlier, B., and Namur, O. (2019). The Origin and Differentiation of Planet Mercury.  
489 *Elements* 15, 9–14.
- 490 Cicconi, M.R., Giuli, G., Paris, E., Ertel-Ingrisch, W., Ulmer, P., and Dingwell, D.B.  
491 (2012). Europium oxidation state and local structure in silicate glasses. *American*  
492 *Mineralogist* 97, 918–929.
- 493 Dauphas, N., and Pourmand, A. (2015). Thulium anomalies and rare earth element  
494 patterns in meteorites and Earth: Nebular fractionation and the nugget effect. *Geochimica et*  
495 *Cosmochimica Acta* 163, 234–261.
- 496 Deguen, R., Landeau, M., and Olson, P. (2014). Turbulent metal–silicate mixing,  
497 fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth and Planetary Science Letters* 391,  
498 274–287.
- 499 Dreibus, G., and Palme, H. (1996). Cosmochemical constraints on the sulfur content  
500 in the Earth’s core. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 1125–1130.
- 501 Fischer, R.A., Nakajima, Y., Campbell, A.J., Frost, D.J., Harries, D., Langenhorst, F.,  
502 Miyajima, N., Pollok, K., and Rubie, D.C. (2015). High pressure metal–silicate partitioning of  
503 Ni, Co, V, Cr, Si, and O. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 167, 177–194.
- 504 Gagnon, J.E., Fryer, B.J., Samson, I.M., and Williams-Jones, A.E. (2008).  
505 Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without  
506 an internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, 1529.
- 507 Hammouda, T. (2003). High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental  
508 constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters*  
509 214, 357–368.
- 510 Holzheid, A., Palme, H., and Chakraborty, S. (1997). The activities of NiO, CoO and  
511 FeO in silicate melts. *Chemical Geology* 139, 21–38.

512           Ingrao, N.J., Hammouda, T., Boyet, M., Gaborieau, M., Moine, B.N., Vlastelic, I.,  
513 Bouhifd, M.A., Devidal, J.-L., Mathon, O., Testemale, D., et al. (2019). Rare Earth Element  
514 Partitioning Between Sulphides and Melt: Evidence for Yb<sup>2+</sup> and Sm<sup>2+</sup> in EH Chondrites.  
515 *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

516           Li, J., Hadidiacos, C., Mao, H.-K., Fei, Y., and Hemley, R.J. (2003). Behavior of  
517 thermocouples under high pressure in a multi-anvil apparatus. *High Pressure Research* 23,  
518 389–401.

519           Lodders, K. (1996). An experimental and theoretical study of rare earth element  
520 partitioning between sulfides (FeS, CaS) and silicate and application to enstatite achondrites.  
521 *Meteoritics and Planetary Science* 31, 749–766.

522           Lodders, K. (2003). Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the  
523 Elements. *The Astrophysical Journal* 591, 1220–1247.

524           Lyubetskaya, T., and Korenaga, J. (2007). Chemical composition of Earth's primitive  
525 mantle and its variance. *Journal of Geophysical Research* 112.

526           Ma, Z. (2001). Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using  
527 interaction parameters. *Metallurgical and Materials Transactions B* 32, 87–103.

528           Malavergne, V., Toplis, M.J., Berthet, S., and Jones, J. (2010). Highly reducing  
529 conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the  
530 origin of a magnetic field. *Icarus* 206, 199–209.

531           McCubbin, F.M., Riner, M.A., Vander Kaaden, K.E., and Burkemper, L.K. (2012). Is  
532 Mercury a volatile-rich planet?. *Geophysical Research Letters* 39, n/a-n/a.

533           McDonough, W.F., and Sun, S. -s (1995). The composition of the Earth. *Chemical*  
534 *Geology* 120, 223–253.

535           Morard, G., and Katsura, T. (2010). Pressure–temperature cartography of Fe–S–Si  
536 immiscible system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3659–3667.

537 Mysen, B.O., and Richet, P. (2005). Silicate glasses and melts, properties and  
538 structure.

539 Namur, O., Collinet, M., Charlier, B., Grove, T.L., Holtz, F., and McCammon, C.  
540 (2016). Melting processes and mantle sources of lavas on Mercury. *Earth and Planetary*  
541 *Science Letters* 439, 117–128.

542 Palme, H., and O'Neill, H.St.C. (2014). Cosmochemical Estimates of Mantle  
543 Composition. In *Treatise on Geochemistry*, (Elsevier), pp. 1–39.

544 Pourmand, A., Dauphas, N., and Ireland, T.J. (2012). A novel extraction  
545 chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising  
546 CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology*  
547 291, 38–54.

548 Righter, K., Pando, K.M., Danielson, L., and Lee, C.-T. (2010). Partitioning of Mo, P  
549 and other siderophile elements (Cu, Ga, Sn, Ni, Co, Cr, Mn, V, and W) between metal and  
550 silicate melt as a function of temperature and silicate melt composition. *Earth and Planetary*  
551 *Science Letters* 291, 1–9.

552 Rubie, D.C., Jacobson, S.A., Morbidelli, A., O'Brien, D.P., Young, E.D., de Vries, J.,  
553 Nimmo, F., Palme, H., and Frost, D.J. (2015). Accretion and differentiation of the terrestrial  
554 planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and  
555 accretion of water. *Icarus* 248, 89–108.

556 Rubin, A.E. (1983). Impact melt-rock clasts in the Hvittis enstatite chondrite breccia-  
557 Implications for a genetic relationship between EL chondrites and aubrites. In *Lunar and*  
558 *Planetary Science Conference Proceedings*, pp. B293–B300.

559 Siebert, J., Corgne, A., and Ryerson, F.J. (2011). Systematics of metal–silicate  
560 partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. *Geochimica et*  
561 *Cosmochimica Acta* 75, 1451–1489.

562 Suer, T.-A., Siebert, J., Remusat, L., Menguy, N., and Fiquet, G. (2017). A sulfur-poor  
563 terrestrial core inferred from metal–silicate partitioning experiments. *Earth and Planetary  
564 Science Letters* 469, 84–97.

565 Thilbault, Y., and Walter, M.J. (1995). The influence of pressure and temperature on  
566 the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model CI chondrite and  
567 implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52,  
568 991–1002.

569 Toplis, M.J. (2004). The thermodynamics of iron and magnesium partitioning between  
570 olivine and liquid: criteria for assessing and predicting equilibrium in natural and  
571 experimental systems. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149, 22–39.

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

574 Wohlers, A., and Wood, B.J. (2015). A Mercury-like component of early Earth yields  
575 uranium in the core and high mantle  $^{142}\text{Nd}$ . *Nature* 520, 337–340.

576 Wohlers, A., and Wood, B.J. (2017). Uranium, thorium and REE partitioning into  
577 sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*  
578 205, 226–244.

579 Wood, B.J., and Halliday, A.N. (2005). Cooling of the Earth and core formation after  
580 the giant impact. *Nature* 437, 1345–1348.

581

582 **Figure Captions**

583

584 **Figure 1.** Backscattered electron image of the sample #1322 after polishing, in a graphite  
585 capsule, recovered from 6 GPa and 2503 K.

586

587 **Figure 2.** Evolution of  $D_{\text{REE}}$  with  $\log f\text{O}_2$ . All the experiments presented here are taken from  
588 this work (Appendix A) and previous works (Appendix B) and corrected from the effect of  
589 metallic sulphur, using the parametrization presented in equation 6 and Table 2.a.

590

591 **Figure 3.** Evolution of  $D_{\text{REE}}$  with the S concentration in the metal. All the experiments  
592 presented here are taken from this work (Appendix A) and previous studies (Appendix B)  
593 and corrected from the effect of oxygen fugacity, using the parametrization presented in  
594 equation 6 and Table 2.a.

595

596 **Figure 4.** Partition coefficients of REE (normalized to  $D_{\text{Nd}}$ ) of all S-rich experiments  
597 presented in this work. Are also displayed the average partition coefficients from Ingrao et al.  
598 (2019) and Lodders (1996). Error bars are not shown for clarity but can be found in App  
599 original paper.

600

601 **Figure 5.** Sm/Nd in the silicate phase of all experiments presented in this work. Error bars are  
602 based on  $2\sigma$  uncertainties. Samples displayed here present  $f\text{O}_2$  values ranging from IW to IW  
603 -4 and S content in the metallic phase ranging from 0 to 35 wt%.

Figure 1.

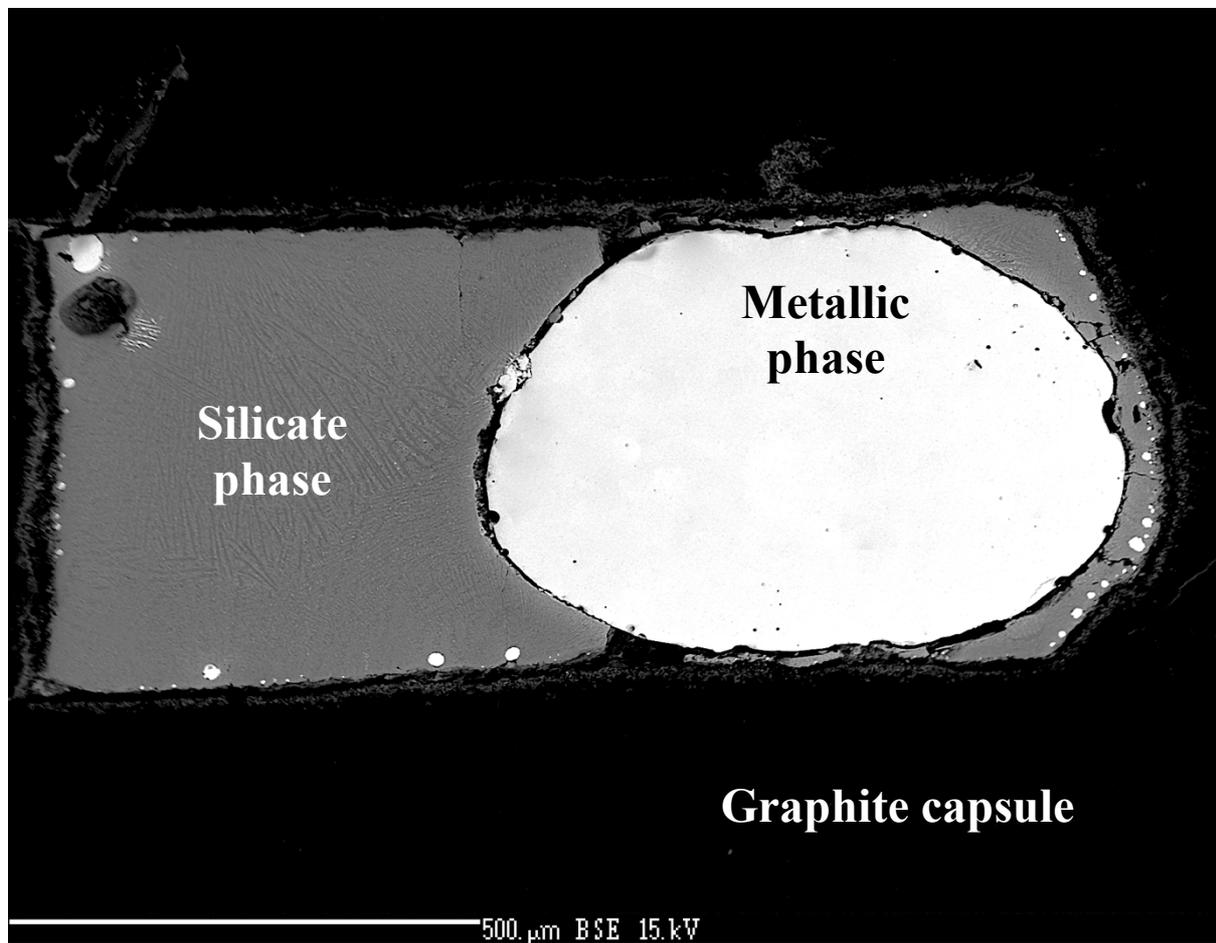


Figure 2.

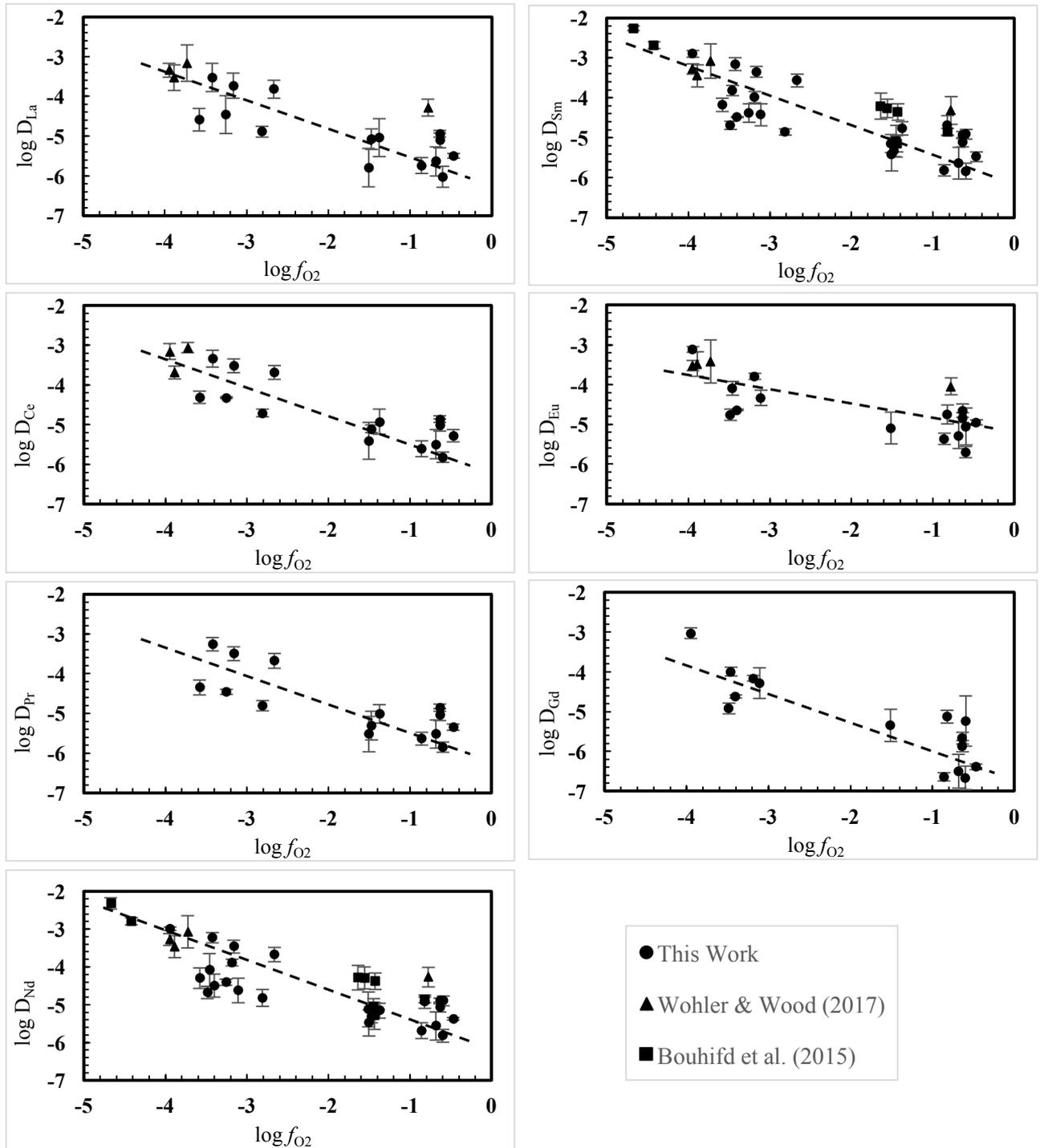


Figure 3.

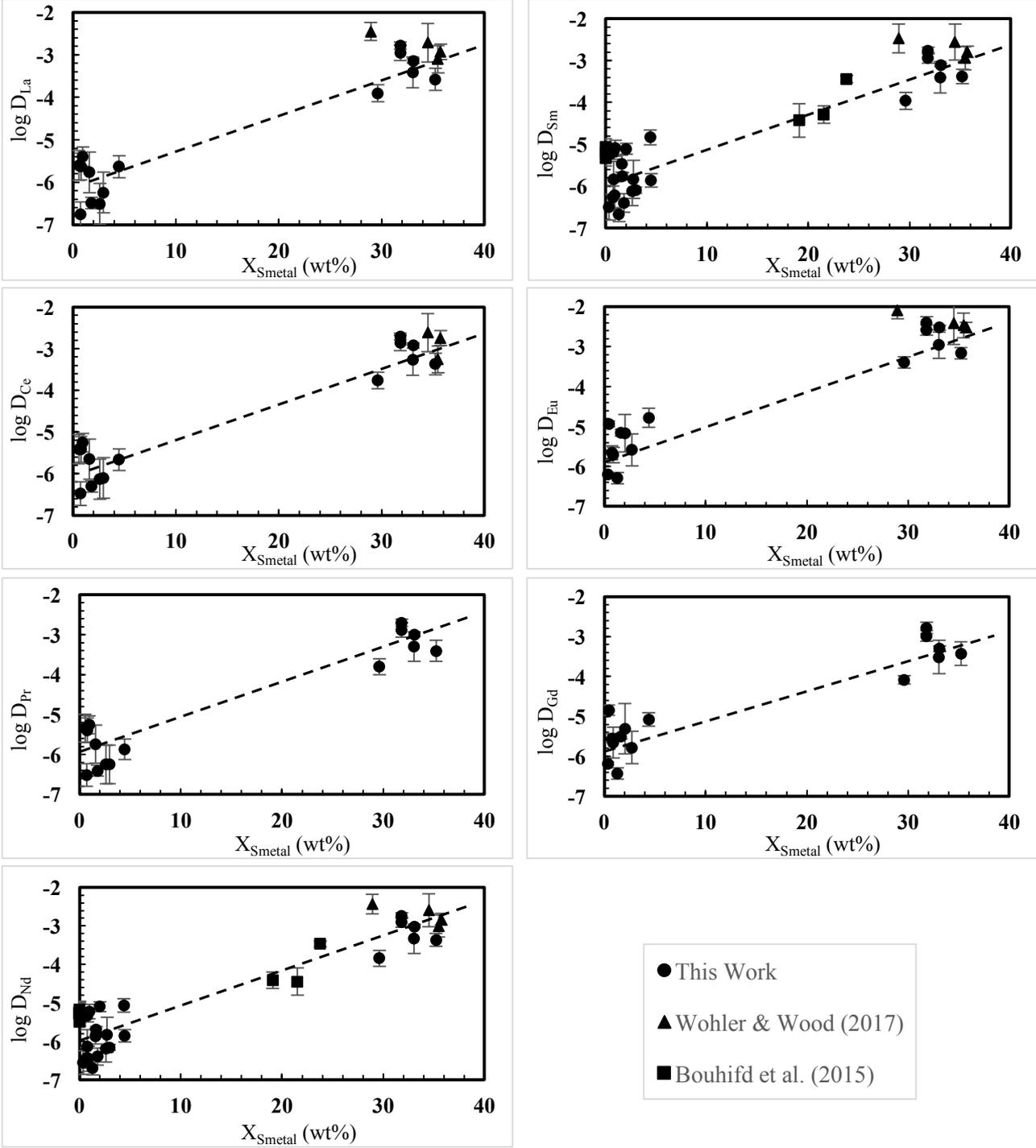


Figure 4.

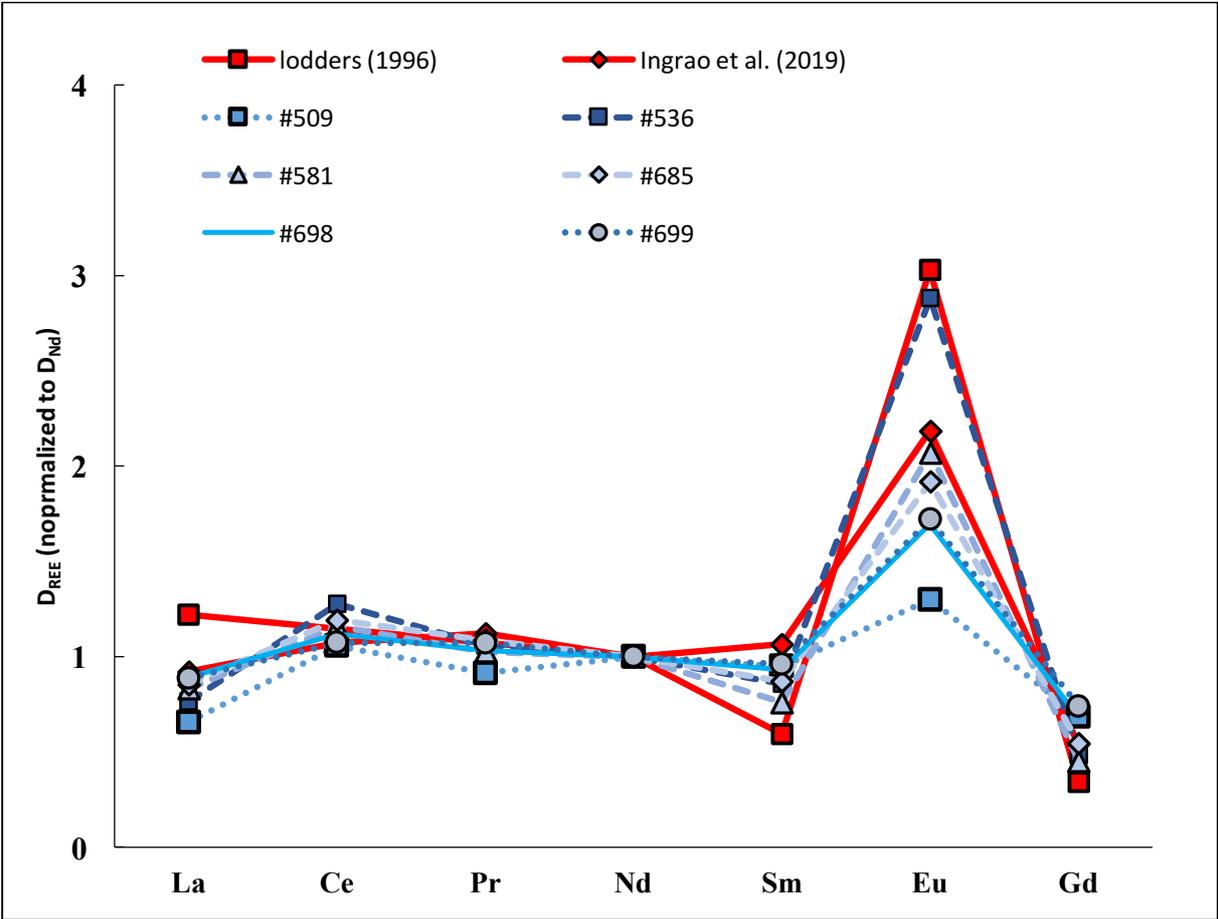
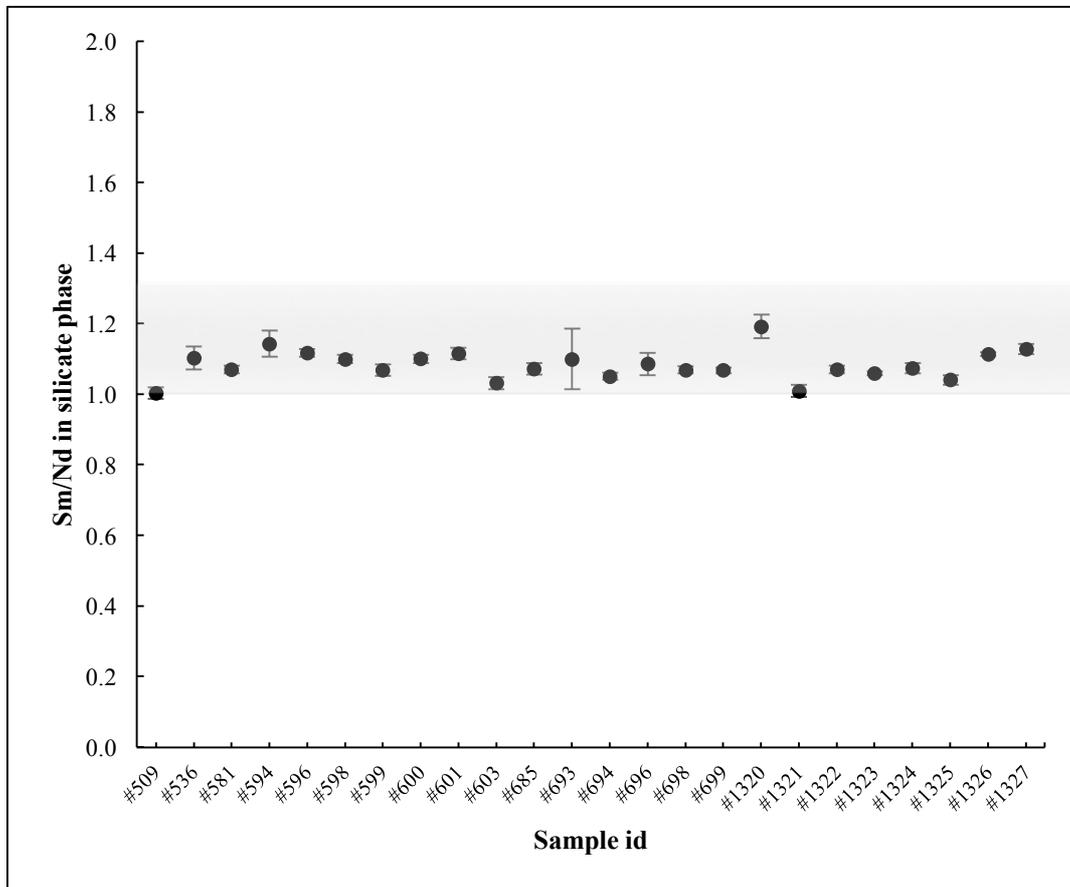


Figure 5.



CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

Run	Capsule	Doping solution	P (Gpa)	T (K)	log f <sub>02</sub> (ΔIW)	D <sub>La</sub>	D <sub>Ce</sub>	D <sub>Pr</sub>	D <sub>Nd</sub>	D <sub>Sm</sub>	D <sub>Eu</sub>	D <sub>Ga</sub>
509	Graphite	C	6	2361	-0.60	6.19×10 <sup>-4</sup> ± 1.63×10 <sup>-4</sup>	1.01×10 <sup>-3</sup> ±1.33×10 <sup>-4</sup>	9.28×10 <sup>-4</sup> ±1.23×10 <sup>-4</sup>	9.98×10 <sup>-4</sup> ±1.67×10 <sup>-4</sup>	9.49×10 <sup>-4</sup> ±1.88×10 <sup>-4</sup>	1.31×10 <sup>-3</sup> ±1.86×10 <sup>-4</sup>	7.16×10 <sup>-4</sup> ±2.09×10 <sup>-4</sup>
536	Graphite	C	6	2386	-0.47	1.40×10 <sup>-3</sup> ±8.24×10 <sup>-5</sup>	2.35×10 <sup>-3</sup> ±3.70×10 <sup>-4</sup>	1.98×10 <sup>-3</sup> ±1.55×10 <sup>-4</sup>	1.86×10 <sup>-3</sup> ±5.95×10 <sup>-5</sup>	1.49×10 <sup>-3</sup> ±1.85×10 <sup>-4</sup>	4.95×10 <sup>-3</sup> ±3.14×10 <sup>-4</sup>	8.33×10 <sup>-4</sup> ±5.88×10 <sup>-5</sup>
581	Graphite	C	6	2563	-0.86	4.24×10 <sup>-4</sup> ±8.44×10 <sup>-5</sup>	5.86×10 <sup>-4</sup> ±1.16×10 <sup>-4</sup>	5.41×10 <sup>-4</sup> ±8.95×10 <sup>-5</sup>	4.81×10 <sup>-4</sup> ±9.93×10 <sup>-5</sup>	3.56×10 <sup>-4</sup> ±5.16×10 <sup>-5</sup>	1.01×10 <sup>-3</sup> ±1.44×10 <sup>-4</sup>	2.10×10 <sup>-4</sup> ±2.16×10 <sup>-4</sup>
594	Graphite	B	6	2388	-3.18				1.76×10 <sup>-4</sup> ±1.48×10 <sup>-5</sup>	1.40×10 <sup>-4</sup> ±1.99×10 <sup>-5</sup>	2.19×10 <sup>-4</sup> ±1.77×10 <sup>-5</sup>	1.00×10 <sup>-4</sup> ±6.96×10 <sup>-6</sup>
596	Graphite	B	6	2499	-3.40				3.38×10 <sup>-5</sup> ±1.04×10 <sup>-5</sup>	3.50×10 <sup>-5</sup> ±5.11×10 <sup>-7</sup>	2.46×10 <sup>-5</sup> ±5.02×10 <sup>-7</sup>	2.61×10 <sup>-5</sup> ±9.61×10 <sup>-7</sup>
598	Graphite	A	6	2543	-1.47	1.92×10 <sup>-5</sup> ±4.96×10 <sup>-6</sup>	1.79×10 <sup>-5</sup> ±1.71×10 <sup>-6</sup>	1.11×10 <sup>-5</sup> ±4.01×10 <sup>-6</sup>	1.10×10 <sup>-5</sup> ±1.77×10 <sup>-6</sup>	1.07×10 <sup>-5</sup> ±1.55×10 <sup>-6</sup>		
599	Graphite	A	6	2532	-3.26	5.99×10 <sup>-5</sup> ±2.89×10 <sup>-5</sup>	8.24×10 <sup>-5</sup> ±1.42×10 <sup>-6</sup>	5.97×10 <sup>-5</sup> ±3.95×10 <sup>-6</sup>	6.76×10 <sup>-5</sup> ±5.17×10 <sup>-6</sup>	7.22×10 <sup>-5</sup> ±1.66×10 <sup>-5</sup>		
600	Graphite	A	6	2536	-2.81	1.25×10 <sup>-5</sup> ±9.85×10 <sup>-6</sup>	2.22×10 <sup>-5</sup> ±9.56×10 <sup>-6</sup>	1.39×10 <sup>-5</sup> ±3.47×10 <sup>-6</sup>	2.09×10 <sup>-5</sup> ±4.65×10 <sup>-6</sup>	1.94×10 <sup>-5</sup> ±1.53×10 <sup>-6</sup>		
601	Graphite	A	6	2517	-3.58	2.19×10 <sup>-5</sup> ±1.44×10 <sup>-5</sup>	4.87×10 <sup>-5</sup> ±1.82×10 <sup>-5</sup>	4.40×10 <sup>-5</sup> ±1.23×10 <sup>-5</sup>	5.00×10 <sup>-5</sup> ±1.70×10 <sup>-5</sup>	6.96×10 <sup>-5</sup> ±1.43×10 <sup>-5</sup>		
603	Graphite	B	6	2500	-3.48				2.66×10 <sup>-5</sup> ±4.41×10 <sup>-6</sup>	2.62×10 <sup>-5</sup> ±2.69×10 <sup>-6</sup>	2.21×10 <sup>-5</sup> ±3.12×10 <sup>-6</sup>	1.61×10 <sup>-5</sup> ±2.22×10 <sup>-6</sup>
685	Graphite	C	6	2529	-0.68	1.02×10 <sup>-3</sup> ±3.73×10 <sup>-4</sup>	1.42×10 <sup>-3</sup> ±5.23×10 <sup>-4</sup>	1.33×10 <sup>-3</sup> ±4.68×10 <sup>-4</sup>	1.21×10 <sup>-3</sup> ±4.54×10 <sup>-4</sup>	1.02×10 <sup>-3</sup> ±4.01×10 <sup>-4</sup>	2.30×10 <sup>-3</sup> ±7.54×10 <sup>-4</sup>	6.40×10 <sup>-4</sup> ±2.70×10 <sup>-4</sup>
693	MgO single cristal	B	14	2560	-1.51				1.25×10 <sup>-5</sup> ±5.70×10 <sup>-6</sup>	1.18×10 <sup>-5</sup> ±2.64×10 <sup>-6</sup>	1.34×10 <sup>-5</sup> ±5.31×10 <sup>-6</sup>	8.47×10 <sup>-6</sup> ±3.43×10 <sup>-6</sup>
694	Graphite	B	6	2365	-0.59				1.83×10 <sup>-5</sup> ±2.35×10 <sup>-6</sup>	1.77×10 <sup>-5</sup> ±2.22×10 <sup>-6</sup>	1.29×10 <sup>-5</sup> ±6.03×10 <sup>-6</sup>	4.59×10 <sup>-5</sup> ±3.79×10 <sup>-5</sup>
696	MgO single cristal	A	14	2560	-1.51	2.61×10 <sup>-6</sup> ±1.26×10 <sup>-6</sup>	6.30×10 <sup>-6</sup> ±2.91×10 <sup>-6</sup>	4.88×10 <sup>-6</sup> ±2.17×10 <sup>-6</sup>	5.36×10 <sup>-6</sup> ±1.84×10 <sup>-6</sup>	6.17×10 <sup>-6</sup> ±2.57×10 <sup>-6</sup>		
698	Graphite	C	6	2429	-0.63	2.74×10 <sup>-3</sup> ±5.05×10 <sup>-4</sup>	3.44×10 <sup>-3</sup> ±5. 44×10 <sup>-4</sup>	3.24×10 <sup>-3</sup> ±4.87×10 <sup>-4</sup>	3.04×10 <sup>-3</sup> ±3.76×10 <sup>-4</sup>	2.74×10 <sup>-3</sup> ±3.12×10 <sup>-4</sup>	5.21×10 <sup>-3</sup> ±6.54×10 <sup>-4</sup>	2.06×10 <sup>-3</sup> ±2.80×10 <sup>-4</sup>

CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

699	Graphite	C	6	2439	-0.20	$4.01 \times 10^{-3}$ $\pm 3.42 \times 10^{-4}$	$4.85 \times 10^{-3}$ $\pm 4.24 \times 10^{-4}$	$4.93 \times 10^{-3}$ $\pm 4.49 \times 10^{-4}$	$4.46 \times 10^{-3}$ $\pm 3.34 \times 10^{-4}$	$4.15 \times 10^{-3}$ $\pm 3.69 \times 10^{-4}$	$7.75 \times 10^{-3}$ $\pm 1.28 \times 10^{-3}$	$3.27 \times 10^{-3}$ $\pm 4.72 \times 10^{-4}$
1320	Graphite	A	6	2450	-1.38	$8.09 \times 10^{-5}$ $\pm 1.12 \times 10^{-4}$	$1.89 \times 10^{-5}$ $\pm 9.66 \times 10^{-6}$	$1.31 \times 10^{-5}$ $\pm 3.09 \times 10^{-6}$	$9.36 \times 10^{-6}$ $\pm 1.85 \times 10^{-6}$	$2.31 \times 10^{-5}$ $\pm 3.75 \times 10^{-6}$		
1321	Graphite	A	6	2543	-2.67	$1.56 \times 10^{-4}$ $\pm 4.82 \times 10^{-6}$	$2.21 \times 10^{-4}$ $\pm 7.30 \times 10^{-6}$	$2.24 \times 10^{-4}$ $\pm 8.93 \times 10^{-6}$	$2.29 \times 10^{-4}$ $\pm 1.25 \times 10^{-5}$	$2.98 \times 10^{-4}$ $\pm 1.47 \times 10^{-5}$		
1322	Graphite	A	6	2486	-3.16	$1.71 \times 10^{-4}$ $\pm 3.98 \times 10^{-6}$	$3.10 \times 10^{-4}$ $\pm 3.33 \times 10^{-6}$	$3.26 \times 10^{-4}$ $\pm 4.45 \times 10^{-6}$	$3.54 \times 10^{-4}$ $\pm 5.58 \times 10^{-6}$	$4.70 \times 10^{-4}$ $\pm 9.25 \times 10^{-6}$		
1323	Graphite	A	6	2503	-3.42	$3.27 \times 10^{-4}$ $\pm 1.15 \times 10^{-4}$	$5.11 \times 10^{-4}$ $\pm 1.09 \times 10^{-4}$	$6.04 \times 10^{-4}$ $\pm 1.03 \times 10^{-4}$	$6.55 \times 10^{-4}$ $\pm 8.62 \times 10^{-5}$	$7.65 \times 10^{-4}$ $\pm 1.22 \times 10^{-4}$		
1324	Graphite	B	6	2499	-0.82				$4.86 \times 10^{-5}$ $\pm 3.71 \times 10^{-5}$	$7.60 \times 10^{-5}$ $\pm 4.17 \times 10^{-5}$	$7.45 \times 10^{-5}$ $\pm 5.94 \times 10^{-5}$	$6.97 \times 10^{-5}$ $\pm 2.12 \times 10^{-5}$
1325	Graphite	B	6	2517	-3.11				$2.80 \times 10^{-5}$ $\pm 9.16 \times 10^{-6}$	$4.42 \times 10^{-5}$ $\pm 1.22 \times 10^{-5}$	$5.54 \times 10^{-5}$ $\pm 1.07 \times 10^{-5}$	$4.34 \times 10^{-5}$ $\pm 3.68 \times 10^{-5}$
1326	Graphite	B	6	2536	-3.95				$1.10 \times 10^{-3}$ $\pm 5.73 \times 10^{-5}$	$1.37 \times 10^{-3}$ $\pm 1.12 \times 10^{-4}$	$8.30 \times 10^{-4}$ $\pm 5.95 \times 10^{-5}$	$1.02 \times 10^{-3}$ $\pm 1.37 \times 10^{-4}$
1327	Graphite	B	6	2519	-3.46				$1.88 \times 10^{-4}$ $\pm 1.73 \times 10^{-4}$	$2.96 \times 10^{-4}$ $\pm 1.51 \times 10^{-4}$	$1.71 \times 10^{-4}$ $\pm 1.27 \times 10^{-4}$	$3.21 \times 10^{-4}$ $\pm 4.06 \times 10^{-6}$

**Table 1.** Experimental conditions (P, T,  $f_{O_2}$ ) and metal-silicate partitioning coefficients of light REE for the different samples. Given uncertainties are 1 sigma.

**Table 2.** Results of the multi-variable linear regression based on Equation 6 using our experimental data together with those listed in Appendix B. Two variables parametrizations regressing the variables related to  $\log f_{O_2}$  ( $a$ ), the metallic concentration of S ( $d$ ), along with the equation constant ( $e$ ).

<i>Elements</i>	<i>N°</i>	<i>R<sup>2</sup></i>	<i>a</i>	<i>p-value</i>	<i>d</i>	<i>p-value</i>	<i>e</i>	<i>p-value</i>
<b>La</b>	25	<b>0.86</b>	-0.61 ±0.12	1.90 .10 <sup>-5</sup>	-14.20 ±1.5	3.41 .10 <sup>-9</sup>	-5.34 ±0.27	2.90 .10 <sup>-15</sup>
<b>Ce</b>	24	<b>0.87</b>	-0.60 ±0.10	6.66 .10 <sup>-5</sup>	-13.45 ±1.40	4.23 .10 <sup>-9</sup>	-5.23 ±0.26	4.37 .10 <sup>-15</sup>
<b>Pr</b>	21	<b>0.88</b>	-0.61 ±0.08	6.50 .10 <sup>-5</sup>	-12.65 ±1.30	1.31 .10 <sup>-8</sup>	-5.24 ±0.23	1.63 .10 <sup>-14</sup>
<b>Nd</b>	42	<b>0.81</b>	-0.62 ±0.09	7.00 .10 <sup>-8</sup>	-12.45 ±1.16	2.47 .10 <sup>-13</sup>	-5.19 ±0.21	5.17 .10 <sup>-26</sup>
<b>Sm</b>	42	<b>0.8</b>	-0.61 ±0.08	5.14 .10 <sup>-8</sup>	-11.91 ±1.17	1.01 .10 <sup>-12</sup>	-5.13 ±0.21	9.24 .10 <sup>-26</sup>
<b>Eu</b>	25	<b>0.9</b>	-0.40 ±0.11	9.64 .10 <sup>-5</sup>	-15.12 ±1.24	3.02 .10 <sup>-11</sup>	-5.10 ±0.23	1.30 .10 <sup>-16</sup>
<b>Gd</b>	20	<b>0.89</b>	-0.63 ±0.14	3.82 .10 <sup>-5</sup>	-11.59 ±1.17	1.07 .10 <sup>-8</sup>	-5.24 ±0.21	2.43 .10 <sup>-15</sup>

**Table 3.** a) light REE concentration in the BSE for various building block mixing proposed by various isotopic based studies. The building block mixing composition is given in the original papers. b) Composition of the BSE in light REE proposed by various author based on cosmochemical and/or petrological approach. The resulting enrichment factor is calculated for each REE based on the composition of CI chondrite given by Wasson and Kallemeyn, 1988, used in most of the model detailed below.

	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<b>Enrichment factor compared to CI</b>
<b>a)   Resulting BSE composition from isotopic based building block mixing</b>								
Dauphas et al., 2014	404.88 ±36.44	1061.22 ±84.9	162.46 ±11.37	828.87 ±49.73	269.65 ±16.18	96.15 ±7.69	380.38 ±30.43	<b>1.72 to 1.83</b>
Dauphas et al., 2017	441.74 ±30.92	1156.54 ±69.39	179.05 ±10.74	918.64 ±73.49	299.04 ±26.91	108.25 ±9.74	422.61 ±38.04	<b>1.87 to 2.14</b>
Lodders, 2000	424.69 ±29.73	1074.5 ±85.96	161.57 ±11.31	807.33 ±56.51	255.41 ±17.88	95.21 ±7.62	352.33 ±31.71	<b>1.71 to 1.81</b>
Warren et al., 2011	402.39 ±32.19	1046.51 ±73.26	160.3 ±9.62	814.47 ±57.01	261.75 ±23.56	98.17 ±5.89	369.22 ±29.54	<b>1.70 to 1.87</b>
<b>b)   Model of BSE composition</b>								
Kargel and Lewis, 1993	618 ±55.62	1582 ±189.84	241 ±38.56	1168 ±151.84	358 ±60.86	144 ±18.72	526 ±73.64	<b>2.40 to 2.67</b>
Allègre et al., 2001	415 ±41.5	1088 ±217.6	165 ±8.25	814 ±81.4	259 ±7.77	97.9 ±2.94	348 ±27.84	<b>1.75 to 1.78</b>
Palme and O'Neill, 2014	683 ±68.3	1753 ±175.3	265 ±39.75	1341 ±134.1	434 ±43.4	166 ±16.6	585 ±29.25	<b>2.83</b>
McDonough and Sun, 1995	648 ±64.8	1675 ±167.5	254 ±25.4	1250 ±125	406 ±40.6	154 ±15.4	544 ±54.4	<b>2.75</b>
Lyubetskaya and Korenaga, 2007	508 ±87	1340 ±230	203 ±35	994 ±170	324 ±55	123 ±21	432 ±74	<b>2.16</b>

CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

**Appendix A. Chemical analysis of all run products**

Chemical analysis of the run products. All the reported experiments were performed using the Hvittis based composition. Pressure uncertainties are estimated to be  $\pm 0.5$  GPa of the reported values and temperature uncertainties are within  $\pm 100$  K. Oxygen fugacities relative to Iron–Wüstite buffer assuming that  $\gamma_{\text{FeO}} = 1.5$ , and  $\gamma_{\text{Fe}}$  is calculated using the interaction parameters approach. Gr: Graphite; MgO: MgO single crystal.

Run	509	536	581	594	596	598	599	600	601	603	685	693	694	696	698	699	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327
Capsule	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	MgO	Gr	MgO	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr
P (Gpa)	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	14	6	14	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
T (K)	2361	2386	2563	2388	2499	2543	2532	2536	2517	2500	2529	2560	2365	2560	2429	2439	2450	2543	2486	2503	2499	2517	2536	2519
NBO/T	2.19	2.07	2.29	1.21	1.46	1.81	1.56	1.42	1.26	1.20	1.34	3.66	2.28	3.66	2.41	2.78	1.93	1.81	1.77	1.46	1.46	1.26	1.42	1.69
Doping solution	C	C	C	B	B	A	A	A	A	B	C	B	B	A	C	C	A	A	A	A	B	B	B	B
<b>Silicate major elements (wt%)</b>																								
SiO <sub>2</sub>	42.49 $\pm 0.81$	35.74 $\pm 2.92$	44.46 $\pm 4.01$	63.10 $\pm 0.52$	62.63 $\pm 0.72$	55.81 $\pm 0.36$	61.78 $\pm 0.44$	65.61 $\pm 0.33$	62.00 $\pm 0.63$	63.00 $\pm 0.83$	45.75 $\pm 1.19$	40.48 $\pm 0.76$	46.27 $\pm 0.52$	40.7 $\pm 0.93$	44.83 $\pm 1.44$	39.75 $\pm 0.54$	55.1 $\pm 0.67$	61.71 $\pm 0.54$	57.8 $\pm 1.3$	62.16 $\pm 0.47$	50.04 $\pm 0.61$	63.35 $\pm 0.4$	62.66 $\pm 0.52$	61.21 $\pm 0.25$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.06 $\pm 0.06$	1.51 $\pm 0.78$	3.05 $\pm 1.80$	4.85 $\pm 0.09$	2.70 $\pm 0.07$	2.30 $\pm 0.07$	2.2 $\pm 0.08$	2.29 $\pm 0.11$	2.28 $\pm 0.22$	2.53 $\pm 0.20$	1.99 $\pm 0.05$	0.69 $\pm 0.25$	2 $\pm 0.09$	0.86 $\pm 0.23$	2.04 $\pm 0.23$	1.91 $\pm 0.09$	1.8 $\pm 0.15$	1.99 $\pm 0.04$	4.04 $\pm 0.86$	2.04 $\pm 0.06$	2.11 $\pm 0.08$	2.5 $\pm 0.05$	2.52 $\pm 0.05$	1.81 $\pm 0.02$
FeO	29.15 $\pm 0.62$	31.28 $\pm 5.14$	24.00 $\pm 3.61$	0.92 $\pm 0.60$	0.41 $\pm 0.36$	6.04 $\pm 0.30$	0.88 $\pm 0.13$	1.29 $\pm 0.68$	0.39 $\pm 0.12$	0.63 $\pm 0.08$	20.91 $\pm 1.62$	7.76 $\pm 0.57$	20.36 $\pm 0.6$	7.91 $\pm 0.77$	22.76 $\pm 1.89$	31.22 $\pm 0.63$	8.06 $\pm 0.8$	1.75 $\pm 0.85$	0.96 $\pm 0.33$	0.59 $\pm 0.34$	13.57 $\pm 0.93$	1.01 $\pm 0.1$	0.27 $\pm 0.12$	0.58 $\pm 0.1$
MnO	0.13 $\pm 0.01$	0.19 $\pm 0.06$	0.19 $\pm 0.01$	0.17 $\pm 0.03$	0.05 $\pm 0.04$	0.27 $\pm 0.02$	0.12 $\pm 0.01$	0.06 $\pm 0$	0.09 $\pm 0.04$	0.04 $\pm 0.04$	0.18 $\pm 0.02$	0.04 $\pm 0.02$	0.12 $\pm 0.03$	0.01 $\pm 0.01$	0.18 $\pm 0.03$	0.15 $\pm 0.02$	0.1 $\pm 0.03$	0.02 $\pm 0.02$	0.03 $\pm 0.01$	0.03 $\pm 0.02$	0.08 $\pm 0.05$	0.02 $\pm 0.02$	0.04 $\pm 0.03$	0.06 $\pm 0.03$
MgO	23.45 $\pm 0.61$	22.47 $\pm 1.92$	20.72 $\pm 6.35$	23.48 $\pm 0.32$	29.67 $\pm 0.66$	30.16 $\pm 0.46$	31.14 $\pm 0.44$	25.56 $\pm 1.74$	30.28 $\pm 1.87$	23.89 $\pm 2.02$	24.29 $\pm 0.48$	45.65 $\pm 2.04$	23.84 $\pm 0.32$	45.34 $\pm 1.84$	23.52 $\pm 0.52$	19.99 $\pm 0.65$	30.85 $\pm 1.01$	28.74 $\pm 0.15$	34.09 $\pm 0.34$	29.19 $\pm 0.33$	27.72 $\pm 0.17$	25.19 $\pm 0.4$	28.44 $\pm 0.34$	33.78 $\pm 0.19$
CaO	1.16 $\pm 0.11$	1.29 $\pm 0.69$	2.19 $\pm 1.94$	2.80 $\pm 0.09$	1.63 $\pm 0.14$	1.63 $\pm 0.06$	1.72 $\pm 0.08$	1.29 $\pm 0.3$	1.3 $\pm 0.14$	1.95 $\pm 0.17$	1.44 $\pm 0.19$	1.02 $\pm 0.45$	1.55 $\pm 0.09$	1.51 $\pm 0.58$	1.59 $\pm 0.25$	1.28 $\pm 0.11$	1.37 $\pm 0.11$	1.57 $\pm 0.03$	1.18 $\pm 0.08$	1.65 $\pm 0.05$	1.74 $\pm 0.08$	1.83 $\pm 0.02$	2.27 $\pm 0.11$	1.41 $\pm 0.07$
NiO	0.02 $\pm 0.01$	0.12 $\pm 0.07$	0.03 $\pm 0.04$	0.05 $\pm 0.03$	0.01 $\pm 0.02$	0.11 $\pm 0.09$	0 $\pm 0$	0.03 $\pm 0.04$	0.01 $\pm 0.01$	0.10 $\pm 0.04$	0.02 $\pm 0.02$	0.12 $\pm 0.02$	0.05 $\pm 0.03$	0.11 $\pm 0.03$	0.03 $\pm 0.04$	0.02 $\pm 0.03$	0.03 $\pm 0.03$	0.00 $\pm 0.04$	0.01 $\pm 0.03$	0.00 $\pm 0.02$	0.09 $\pm 0.00$	0.06 $\pm 0.02$	0.03 $\pm 0.02$	0.01 $\pm 0.02$
SO <sub>2</sub>	0.88 $\pm 0.34$	0.82 $\pm 0.84$	0.78 $\pm 0.68$	1.70 $\pm 0.05$	4.70 $\pm 0.36$	0.18 $\pm 0.03$	1.17 $\pm 0.11$	1.38 $\pm 0.19$	3.76 $\pm 0.71$	1.05 $\pm 0.25$	1.16 $\pm 0.47$	0.05 $\pm 0.05$	0.13 $\pm 0.05$	0.08 $\pm 0.06$	0.92 $\pm 0.21$	0.65 $\pm 0.09$	0.25 $\pm 0.07$	1.16 $\pm 0.07$	0.81 $\pm 0.09$	1.39 $\pm 0.02$	0.17 $\pm 0.05$	1.82 $\pm 0.09$	3.48 $\pm 0.15$	1.64 $\pm 0.09$
Total	100 $\pm$	100 $\pm$	95.41 $\pm 3.60$	97.05 $\pm 0.23$	101.81 $\pm 0.58$	96.48 $\pm 0.60$	99.02 $\pm 0.96$	97.49 $\pm 0.96$	100.1 $\pm 0.56$	93.21 $\pm 1.57$	95.75 $\pm 1.11$	95.81 $\pm 1.17$	94.32 $\pm 0.23$	96.51 $\pm 0.7$	95.87 $\pm 0.76$	94.98 $\pm 0.62$	97.55 $\pm 0.86$	96.94 $\pm 0.39$	98.92 $\pm 0.93$	97.06 $\pm 0.82$	95.53 $\pm 0.49$	95.79 $\pm 0.63$	99.71 $\pm 0.85$	100.5 $\pm 0.28$
<b>Silicate trace elements (ppm)</b>																								
La	1488.76 $\pm 162.88$	1115.2 $\pm 15.96$	2210.36 $\pm 160.5$	n.d.	n.d.	1683.49 $\pm 59.41$	1773.03 $\pm 11.19$	1825.08 $\pm 120.95$	904.13 $\pm 56.85$	n.d.	1432.74 $\pm 52.85$	n.d.	n.d.	5573.63 $\pm 703.63$	1438.02 $\pm 60.84$	1440.28 $\pm 60.84$	2950.63 $\pm 382.65$	4099 $\pm 126.62$	1728.8 $\pm 40.32$	3501.33 $\pm 42.93$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Ce	1466.95 $\pm 158.71$	1116.8 $\pm 32.4$	2241.21 $\pm 134.72$	n.d.	n.d.	1935.38 $\pm 64.47$	1817.6 $\pm 14.27$	1922.86 $\pm 158.84$	960.16 $\pm 68.11$	n.d.	1442.32 $\pm 34.31$	n.d.	n.d.	5000.36 $\pm 569.46$	1438.83 $\pm 69$	1440.22 $\pm 69$	3207.3 $\pm 437.94$	4060.12 $\pm 133.97$	1847.67 $\pm 19.85$	3590.89 $\pm 29.12$	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

Pr	1380.46	1092.65	2142.67	n.d.	n.d.	1969.17	1818.56	1885.15	951.79	n.d.	1400.6	n.d.	n.d.	5023.98	1413.92	1410.02	3106.54	3912.61	1824.01	3486.91	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
	±152.28	±8.24	±133.15			±94.86	±16.18	±134.56	±78.97		±29.99			±488.6	±72.87	±72.87	±435.34	±155.66	±24.87	±17.36				
Nd	1397.98	1106.2	2341.73	4846.55	1306.93	1939.57	1778.71	1883.78	946.77	11009.18	1414.77	4097.52	6795.43	5190.93	1456.72	1459.12	3171.43	4157.83	1803.75	3662.92	5352.93	8585.13	3676.36	543.56
	±162.8	±1.24	±129.97	±167.12	±12.94	±31.71	±16.68	±138	±71.77	±529.81	±35.77	±319.91	±70.15	±494.6	±66.23	±66.23	±476.81	±227.23	±28.45	±12.08	±481.7	±85.86	±37.35	±5.34
Sm	1398.14	1180.27	2423.93	5176.65	1377.22	2386.39	1811.96	1976.1	1006.88	10715.86	1466.95	4246.38	6734.14	5368.81	1505.86	1503.46	3598.06	3999.4	1840.75	3700.39	5416.94	8424.43	3858.79	578.14
	±169.83	±20.09	±137.62	±136.5	±12.02	±29.39	±3.45	±147.96	±75.83	±584.18	±28.22	±196.01	±43.76	±422.37	±65.63	±65.63	±466.16	±197.66	±36.19	±7.89	±447.91	±54.29	±31.17	±3.3
Eu	1385.91	1193.66	2310.67	5243.2	1404.41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	9923.99	1428.49	4074.99	6628.3	n.d.	1441.67	1439.66	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5086.39	7756.16	4041.3	587.45
	±162.88	±16.81	±146.24	±106.64	±11.38					±390.9	±25.6	±232.15	±136.34		±57.45	±57.45					±164.41	±65.18	±42.66	±5.23
Gd	1342.66	1183.04	2409.34	5283.7	1375.12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	10643.77	1460.09	3976.81	6550.85	n.d.	1469.82	1472.12	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	5418.7	8404.09	3976.29	585.48
	±157.84	±2.91	±109.5	±126.88	±10.02					±587.79	±33.86	±238.12	±68.65		±69.6	±69.6					±438.92	±65.13	±26.77	±7.41

CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUGDET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

Appendix A. (continued)

Run	509	536	581	594	596	598	599	600	601	603	685	693	694	696	698	699	1320	1321	1322	1323	1324	1325	1326	1327	
<b>Metal Major elements (wt%)</b>																									
Fe	61.48 ±0.51	61.97 ±0.23	63.13 ±0.51	87.04 ±0.42	75.98 ±0.49	76.09 ±0.85	86.63 ±1.49	84.87 ±0.56	78.47 ±0.31	87.92 ±0.46	61.73 ±0.3	79.11 ±0.74	91.4 ±0.26	79.5 ±0.75	62.75 ±0.22	67.94 ±1.62	83.97 ±0.35	88.28 ±0.33	85.25 ±0.38	82.93 ±0.31	77.89 ±0.78	88.88 ±0.97	80.39 ±0.24	81.64 ±0.27	
Ni	1.26 ±0.09	1.47 ±0.1	2.84 ±0.37	1.5 ±0.05	1.12 ±0.08	14.09 ±0.28	2.3 ±0.11	2.18 ±0.1	1.79 ±0.05	1.7 ±0.05	1.79 ±0.05	15.1 ±0.43	1.47 ±0.05	14.83 ±0.25	2.24 ±0.76	4.46 ±1.34	9.41 ±0.24	1.73 ±0.08	4.13 ±0.13	2.8 ±0.07	14.07 ±1.32	0.68 ±0.04	0.72 ±0.05	3.92 ±0.06	
S	35.22 ±1.75	33.09 ±0.16	29.62 ±1.39	1.65 ±0.05	0.33 ±0.07	4.47 ±0.26	2.95 ±1.78	1.79 ±0.77	0.7 ±0.35	1.28 ±0.41	33.04 ±0.51	2.73 ±0.27	2.02 ±0.18	2.61 ±0.62	31.83 ±1.09	25.3 ±2.23	1.59 ±0.15	0.95 ±0.06	0.77 ±0.03	0.55 ±0.06	4.38 ±1.23	0.88 ±0.22	0.43 ±0.1	0.76 ±0.16	
Si	0.05 ±0.03	0.01 ±0	0.03 ±0.01	6.6 ±0.1	22.52 ±0.46	0.03 ±0.02	4.82 ±0.24	8.76 ±0.21	18.69 ±0.06	5.62 ±0.09	0.08 ±0.04	0.05 ±0.01	0.07 ±0.01	0.03 ±0.01	0.06 ±0.02	0.1 ±0.03	0.11 ±0.03	6.46 ±0.12	7.35 ±0.37	12.92 ±0.13	0.02 ±0.01	6.82 ±0.1	16.65 ±0.63	12.4 ±0.34	
Cr	0.09 ±0.01	0.11 ±0.01	0.04 ±0.03	0.16 ±0.01	0.13 ±0.01	0.15 ±0.02	0.21 ±0.09	0.15 ±0.05	0.14 ±0.04	0.13 ±0.02	0.13 ±0.02	0.02 ±0.02	0.05 ±0.02	0.04 ±0.06	0.08 ±0.02	0.02 ±0.01	0.12 ±0.01	0.1 ±0.01	0.06 ±0.01	0.07 ±0.01	0.04 ±0.01	0.12 ±0.01	0.08 ±0.04	0.09 ±0.01	
Mn	0.02 ±0	0.04 ±0.01	0.02 ±0.01	0 ±0.01	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0	0 ±0
C	1.96 ±1.36	3.31 ±0.39	4.33 ±0	3.05 ±0.01	0.06 ±0.13	5.18 ±0.63	3.09 ±0.21	2.24 ±0.3	0.21 ±0.06	3.34 ±0.25	3.21 ±0.48	4.99 ±0.28	3.03 ±0.39	2.18 ±0.35	4.81 ±0.11	2.48 ±0.3	2.43 ±0.22	0.72 ±0.34	3.59 ±0.32	2.61 ±0.85	1.72 ±0.63	1.2 ±0.38	100 ±0	100 ±0	
Total	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100.14 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	97.01 ±0	100 ±0	97 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0	100 ±0
<b>Metal trace elements (ppm)</b>																									
La	0.92 ±0.14	1.57 ±0.07	0.94 ±0.12	n.d.	n.d.	0.03 ±0.01	0.11 ±0.05	0.02 ±0.02	0.02 ±0.01	n.d.	1.46 ±0.48	n.d.	n.d.	0.01 ±0.01	3.95 ±0.56	5.77 ±0.25	0.24 ±0.3	0.64 ±0	0.3 ±0	1.15 ±0.39	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Ce	1.48 ±0.03	2.62 ±0.34	1.31 ±0.18	n.d.	n.d.	0.03 ±0	0.15 ±0	0.04 ±0.01	0.05 ±0.01	n.d.	2.04 ±0.71	n.d.	n.d.	0.03 ±0.01	4.96 ±0.54	6.98 ±0.28	0.06 ±0.02	0.9 ±0	0.57 ±0	1.84 ±0.38	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Pr	1.28 ±0.03	2.17 ±0.15	1.16 ±0.12	n.d.	n.d.	0.02 ±0.01	0.11 ±0.01	0.03 ±0	0.04 ±0.01	n.d.	1.86 ±0.62	n.d.	n.d.	0.02 ±0.01	4.58 ±0.45	6.97 ±0.28	0.04 ±0	0.88 ±0	0.6 ±0	2.11 ±0.35	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	
Nd	1.4 ±0.07	2.05 ±0.06	1.13 ±0.17	0.85 ±0.04	0.04 ±0.01	0.02 ±0	0.12 ±0.01	0.04 ±0.01	0.05 ±0.01	0.29 ±0.03	1.71 ±0.6	0.05 ±0.02	0.12 ±0.01	0.03 ±0.01	4.43 ±0.35	6.5 ±0.19	0.03 ±0	0.95 ±0	0.64 ±0	2.4 ±0.31	0.26 ±0.18	0.24 ±0.08	4.04 ±0.17	0.1 ±0.09	
Sm	1.33 ±0.1	1.76 ±0.19	0.86 ±0.08	0.72 ±0.08	0.05 ±0	0.03 ±0	0.13 ±0.03	0.07 ±0.04	0.07 ±0.01	0.28 ±0.01	1.49 ±0.56	0.05 ±0.01	0.12 ±0.01	0.03 ±0.01	4.13 ±0.29	6.25 ±0.28	0.08 ±0	1.19 ±0	0.87 ±0	2.83 ±0.45	0.41 ±0.19	0.37 ±0.1	5.29 ±0.39	0.17 ±0.09	
Eu	1.82 ±0.04	5.91 ±0.29	2.34 ±0.19	1.15 ±0.07	0.03 ±0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.22 ±0.02	3.28 ±1.02	0.05 ±0.02	0.09 ±0.04	n.d.	7.51 ±0.64	11.18 ±1.41	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.38 ±0.29	0.43 ±0.08	3.36 ±0.21	0.1 ±0.07	
Gd	0.96 ±0.17	0.99 ±0.07	0.51 ±0.03	0.53 ±0.02	0.04 ±0	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.17 ±0.01	0.93 ±0.37	0.03 ±0.01	0.3 ±0.25	n.d.	3.03 ±0.27	4.81 ±0.47	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.38 ±0.08	0.37 ±0.31	4.08 ±0.52	0.19 ±0.1	
log ( $f_{O_2}$ ) ( $\Delta$ IW)	-0.6	-0.47	-0.86	-3.18	-3.4	-1.47	-3.26	-2.81	-3.58	-3.48	-0.68	-1.51	-0.59	-1.51	-0.63	-0.2	-1.38	-2.67	-3.16	-3.42	-0.82	-3.11	-3.95	-3.46	

**Appendix B.** Compilation of the experimental data used to derive the coefficients of Equation (4) for all studied REE. The uncertainties on the reported data can be found in the original papers.

<i>Run</i>	<i>Capsule</i>	<i>P (Gpa)</i>	<i>T (K)</i>	$\log fO_2$ ( $\Delta IW$ )	<i>NBO/T</i>	$X_{S\ metal}$ (wt%)	$D_{La}$	$D_{Ce}$	$D_{Pr}$	$D_{Nd}$	$D_{Sm}$	$D_{Eu}$	$D_{Gd}$
Bouhifd et al., 2015													
969	Gr	4	2128	-1.43	3.61	0.00				$4.13 \times 10^{-5}$	$4.43 \times 10^{-5}$		
975	Gr	4	2073	-1.56	2.30	0.00				$5.05 \times 10^{-5}$	$5.38 \times 10^{-5}$		
1026	Gr	5	2273	-0.82	2.29	23.79				$1.08 \times 10^{-3}$	$1.12 \times 10^{-3}$		
1027	Gr	5	2273	-4.42	2.30	0.00				$1.60 \times 10^{-3}$	$2.06 \times 10^{-3}$		
986	MgO	6	2173	-1.64	2.08	0.00				$5.12 \times 10^{-5}$	$6.14 \times 10^{-5}$		
1021	MgO	6	2173	-1.44	2.35	21.53				$2.69 \times 10^{-4}$	$3.75 \times 10^{-4}$		
1028	MgO	8	2373	-1.45	2.16	19.10				$3.00 \times 10^{-4}$	$2.75 \times 10^{-4}$		
1029	MgO	8	2373	-4.67	2.14	0.00				$4.79 \times 10^{-3}$	$5.44 \times 10^{-3}$		
1082	Gr	5	2023	-4.60	0.52	0.00				$2.52 \times 10^{-2}$	$3.01 \times 10^{-2}$		
1137	Gr	5	1973	0.90	1.73	35.31				$1.18 \times 10^{-3}$	$7.73 \times 10^{-4}$		
Wohlrs and Wood., 2017													
701	Gr	1.5	2373	-0.78	0.80	28.94	$1.06 \times 10^{-2}$			$1.10 \times 10^{-2}$	$9.92 \times 10^{-3}$	$1.87 \times 10^{-2}$	
700	Gr	1.5	2373	-3.73	0.24	34.50	$3.94 \times 10^{-1}$	$5.00 \times 10^{-1}$		$4.81 \times 10^{-1}$	$4.75 \times 10^{-1}$	$2.19 \times 10^{-1}$	
699	Gr	1.5	2373	-3.89	0.43	35.49	$2.02 \times 10^{-1}$	$1.43 \times 10^{-1}$		$2.35 \times 10^{-1}$	$2.45 \times 10^{-1}$	$2.29 \times 10^{-1}$	
697	Gr	1.5	2373	-3.95	0.25	35.73	$3.28 \times 10^{-1}$	$5.00 \times 10^{-1}$		$3.80 \times 10^{-1}$	$3.78 \times 10^{-1}$	$2.17 \times 10^{-1}$	
Ingrao et al., 2019													
1266		8.50E-06	1573	-4.10		36.88	$1.70 \times 10^{-2}$	$2.40 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-2}$	$2.80 \times 10^{-2}$	$4.50 \times 10^{-2}$	$9.00 \times 10^{-2}$	$2.40 \times 10^{-2}$
1282		7.00E-08	1573	-4.50		36.56	$3.40 \times 10^{-2}$	$3.20 \times 10^{-2}$	$4.30 \times 10^{-2}$	$3.10 \times 10^{-2}$	$4.10 \times 10^{-2}$	$1.22 \times 10^{-1}$	$2.00 \times 10^{-2}$
1207		9.00E-07	1673	-4.80		38.23	$3.86 \times 10^{-1}$	$4.81 \times 10^{-1}$	$4.25 \times 10^{-1}$	$3.99 \times 10^{-1}$	$3.27 \times 10^{-1}$	$6.58 \times 10^{-1}$	$1.52 \times 10^{-1}$
1239		8.50E-07	1673	-4.80		36.48	$5.50 \times 10^{-2}$	$5.70 \times 10^{-2}$	$4.80 \times 10^{-2}$	$5.30 \times 10^{-2}$	$5.10 \times 10^{-2}$	$7.40 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-2}$
1284		7.00E-08	1673	-5.80		36.66	$2.40 \times 10^{-2}$	$2.80 \times 10^{-2}$	$2.60 \times 10^{-2}$	$2.40 \times 10^{-2}$	$1.90 \times 10^{-2}$	$2.70 \times 10^{-2}$	$9.00 \times 10^{-3}$
1252		1.00E-06	1673	-5.80		36.56	$2.72 \times 10^{-1}$	$3.68 \times 10^{-1}$	$4.06 \times 10^{-1}$	$3.34 \times 10^{-1}$	$2.96 \times 10^{-1}$	$5.98 \times 10^{-1}$	$1.40 \times 10^{-1}$

Appendix B. (continued)

<i>Run</i>	<i>Capsule</i>	<i>P (Gpa)</i>	<i>T (K)</i>	$\log fO_2$ ( $\Delta IW$ )	<i>NBO/T</i>	$X_{S\ metal}$ (wt%)	$D_{La}$	$D_{Ce}$	$D_{Pr}$	$D_{Nd}$	$D_{Sm}$	$D_{Eu}$	$D_{Gd}$
Lodders (1996)													
EQ6	Gr		1473	2.36		43.7	$1.00 \times 10^{-2}$		$1.00 \times 10^{-2}$		$9.00 \times 10^{-3}$	$6.50 \times 10^{-2}$	$5.00 \times 10^{-3}$
EQ1	Gr		1483	2.46		43.6	$9.00 \times 10^{-3}$		$9.00 \times 10^{-3}$	$7.50 \times 10^{-3}$	$5.50 \times 10^{-3}$	$4.40 \times 10^{-2}$	$5.80 \times 10^{-3}$
VQ1	Gr		1473	2.26		43.56	$1.50 \times 10^{-2}$		$1.60 \times 10^{-2}$	$1.70 \times 10^{-2}$	$1.40 \times 10^{-2}$	$6.60 \times 10^{-2}$	$1.40 \times 10^{-2}$
VQ2	Gr		1473	2.36		39.5	$5.60 \times 10^{-3}$		$6.00 \times 10^{-3}$	$8.00 \times 10^{-3}$	$4.60 \times 10^{-3}$	$3.90 \times 10^{-2}$	$3.00 \times 10^{-3}$
VQ4	Gr		1473	0.26		36	$4.10 \times 10^{-3}$		$3.50 \times 10^{-3}$		$3.70 \times 10^{-3}$	$6.00 \times 10^{-3}$	$2.80 \times 10^{-3}$
VQ3	Gr		1473	-1.44		33.6	$1.30 \times 10^{-3}$		$1.20 \times 10^{-3}$		$1.30 \times 10^{-3}$	$7.00 \times 10^{-3}$	
EQ9	Gr		1473	-2.74		37.65	$2.90 \times 10^{-1}$		$3.30 \times 10^{-1}$	$2.50 \times 10^{-1}$	$1.70 \times 10^{-1}$	$8.50 \times 10^{-1}$	$8.10 \times 10^{-2}$
EQ10	Gr		1473	-2.84		14.71	$4.80 \times 10^{-1}$		$5.10 \times 10^{-1}$	$3.80 \times 10^{-1}$	$2.00 \times 10^{-1}$	1.08	$1.40 \times 10^{-1}$
EQ4	Gr		1473	0		33.9	$1.40 \times 10^{-3}$		$1.00 \times 10^{-3}$		$7.00 \times 10^{-4}$	$3.50 \times 10^{-3}$	
EQ3	Gr		1473	-0.34		35	$6.00 \times 10^{-4}$					$3.00 \times 10^{-3}$	
QR1	Gr		1473	1.76		44.45	$3.10 \times 10^{-2}$				$1.60 \times 10^{-2}$	$1.15 \times 10^{-1}$	
QR2	Gr		1473	2.16		40.42	$3.80 \times 10^{-2}$				$2.50 \times 10^{-2}$	$1.64 \times 10^{-1}$	

**Appendix C.** Accretion model design.

We present here models of planetary accretion focusing on the evolution of REE content of the different reservoirs. In these models, the Earth is built through the accretion of impactors with a given chemical composition which then equilibrate (fully or partially) with the magma ocean of the proto-Earth, until the planet obtains its final mass ( $M_E$ ). We assume that impactors were already differentiated into silicate mantles and metallic cores (Taylor and Norman, 1990).

At each step of accretion (1%  $M_E$ ), the impactor's metal and silicate equilibrate within the proto-mantle that represents 68% of planet's mass. Equilibration pressure is set to a pressure of 50% of the core-mantle boundary at each step. This fraction is derived from previous studies on partitioning of siderophile elements sensitive to pressure (*e.g.* Boujibar et al., 2014; Fischer et al., 2015), leading to a final pressure of equilibration set at 60 GPa (Siebert et al., 2012). Temperature is fixed at the liquidus of chondritic melts given in Andraut et al., (2011), evolving from 1900 K when the proto-Earth is only at 1% of its actual mass up to 3500 K in the final stage of accretion. The oxygen fugacity is constrained to the  $f_{O_2}$  paths defined in Clesi et al., (2016), into a range going from IW-5 to IW-2. Partitioning is determined using our parameterizations for U and Th from Table 2. Following the approach of Deguen et al., (2014), we take into account the effect of partial metal-silicate equilibration on elements partitioning, which is mainly effective during the last 40% of Earth's accretion. We then consider that the equilibration between the proto-Earth's mantle and the metal of the impactor becomes less efficient as the accretion goes (*e.g.* Deguen et al., 2014; Rubie et al., 2015). For the last giant impact that formed the Moon ( $M_I=0.1M_E$ ), we find that the impactor's core merges almost completely with the Earth's proto-core, with less than 5 % of its mass equilibrating with the silicate mantle. However, we find that the impact of

CHAPITRE 5. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUGDET TERRES RARES DES PLANETES TELLURIQUES.

equilibration on our work is very limited, in agreement with Rudge et al., 2010. Since we consider two mostly lithophile elements, disequilibrium models are as compatible with the geochemical observations as equilibrium models, the difference in term of concentration remaining within error. In order to use the most precise and up to date concentrations of REE for the various type of chondrites proposed as Earth's building blocks, we compiled data from the most recent published for all type of chondrites. Based on the observation of Barrat et al., 2014 we decided to only use EL3 data to calculate LREE concentration in EL, so we do not take into account the impact trace element redistributions during metamorphism. The resulting concentration, used in this model, are presented in the Table below :

	<b>La</b>	<b>Ce</b>	<b>Pr</b>	<b>Nd</b>	<b>Sm</b>	<b>Eu</b>	<b>Gd</b>	<i>references</i>
<b>EH</b>	221.71 ±17.34	575.10 ±34.80	86.35 ±5.11	433.35 ±21.47	138.16 ±6.00	51.80 ±2.03	194.25 ±12.24	<i>Barrat et al., 2014</i> <i>Dauphas and Pourmand 2015</i> <i>Boyet et al.,2018</i>
<b>EL</b>	249.71 ±52.93	650.11 ±120.37	99.67 ±17.82	509.02 ±86.85	166.02 ±31.16	58.61 ±6.60	235.29 ±33.50	
<b>CI</b>	247.70 ±25.67	637.31 ±57.83	97.83 ±42.25	496.43 ±35.37	160.68 ±9.74	61.05 ±3.80	221.45 ±16.37	<i>Barrat et al., 2011</i> <i>Braukmuller et al., 2018</i> <i>Pourmand and Dauphas., 2012</i> <i>Dauphas and Pourmand., 2015</i>
<b>CV</b>	474.77 ±44.66	1194.25 ±113.43	187.54 ±7.63	962.76 ±71.62	309.27 ±24.87	108.30 ±5.83	411.05 ±34.12	<i>Braukmuller et al., 2018</i> <i>Dauphas and Pourmand., 2015</i>
<b>CO</b>	362.85 ±104.02	948.65 ±242.40	150.80 ±26.64	783.93 ±104.66	255.43 ±28.77	95.75 ±11.65	362.15 ±9.28	
<b>CM</b>	293.50 ±32.58	771.69 ±79.25	121.75 ±12.17	620.17 ±60.72	203.31 ±19.11	76.53 ±7.08	315.13 ±50.59	
<b>H</b>	397.30 ±146.02	956.88 ±228.93	142.38 ±32.35	699.55 ±135.41	216.15 ±31.89	80.55 ±5.59	288.58 ±37.02	<i>Dauphas and Pourmand., 2015</i>
<b>L</b>	324.03 ±52.82	907.85 ±218.38	135.48 ±31.35	682.72 ±154.56	216.55 ±46.91	83.08 ±9.15	289.99 ±55.68	
<b>LL</b>	433.50 ±180.53	1133.73 ±476.24	168.38 ±69.23	843.70 ±338.06	265.00 ±101.77	91.41 ±9.59	351.87 ±130.44	

### 3 Perspectives : fractionnement des REE dans la nébuleuse Solaire.

Des deux hypothèses précédemment énoncées pour expliquer le rapport  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  superchondritique terrestre, seule la seconde semble désormais pertinente. La différence en  $^{142}\text{Nd}$  observée entre la Terre et les chondrites pourrait être due à des hétérogénéités existantes dans le Système Solaire primitif. Le  $^{142}\text{Nd}$  est un isotope formé quasi exclusivement par des processus nucléosynthétiques de type "s", alors que les autres isotopes de Nd peuvent être issus aussi bien de processus nucléosynthétiques de type "s" que de type "r". L'abondance des différents isotopes de Sm est également le résultat d'un mélange de processus "r" et "s".

En 2016, Bouvier and Boyet ainsi que Burkhardt et al. présentèrent de nouvelles analyses isotopiques en Nd et Sm sur divers objets du Système Solaire. En combinant l'analyse des différents isotopes de Nd et Sm, Burkhardt et al. (2016) mirent en évidence que les briques élémentaires de la Terre étaient enrichies en isotopes issus de processus "s" par rapport aux chondrites. Bouvier and Boyet, (2016) étudièrent la composition isotopique en Nd et Sm d'inclusions réfractaires (CAI) issues de chondrites carbonées, ainsi que la composition isotopique de plusieurs EC. Elles montrèrent que les compositions isotopiques de ces inclusions et météorites sont corrélées avec les roches terrestres, les rapports  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  mesurés sur certaine EC coïncidant avec les mesures de la BSE. Ces deux approches, bien que différentes, mirent en évidence la présence d'hétérogénéités isotopiques d'origine nucléosynthétique entre différents objets Système Solaire, probablement issus de différents réservoirs nucléosynthétiques. Les CAI s'étant vraisemblablement formés dans le Système Solaire interne, à l'instar des EC et des briques élémentaires de la Terre, cette dichotomie isotopique peut être rattachée à celle entre objets carbonées et non carbonées précédemment établie (cf. chapitre 1, paragraphe 2.3). Dans le même esprit, des analyses détaillées des EC et de leurs compositions en REE mirent en évidence une grande dispersion des données de  $^{142}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$  au sein de ce groupe. Parmi ces météorites, le sous-groupe des EL3 présente une anomalie en  $^{142}\text{Nd}$  indistincte de la valeur terrestre ( $-0.8 \pm 7.0$ ) (Boyet et al., 2018). Les EL3 sont à ce jours les météorites isotopiquement les plus proches de la Terre.



# CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

Il s'agit ici d'une étude préliminaire visant à étudier l'impact de la formation du noyau sur le budget global de la Terre en éléments modérément volatils, centré sur les éléments alcalins (Li, Na, K, Rb et Cs). Tous les résultats sont présentés et la discussion est focalisée sur le potassium.

## 1 Introduction

Nous l'avons évoqué précédemment (Chapitre 1, paragraphe 6), la Terre est appauvrie en éléments volatils par rapport à la composition CI, mais également par rapport à toutes les compositions chondritiques pouvant potentiellement correspondre à celles des briques élémentaires de la Terre (chondrites carbonées, chondrites à enstatite) (Allègre et al., 2001; Braukmüller et al., 2018). L'abondance des éléments volatils considérés comme lithophiles observée dans la BSE est globalement corrélée à leur température de demi-condensation (Lodders, 2003; Wood et al., 2019), formant une droite d'appauvrissement de ces éléments dans la BSE (Figure 59). Les éléments volatils ayant une affinité pour le métal sont quant à eux d'avantage appauvris dans la BSE par rapport à cette droite, du fait de leurs concentrations dans le noyau. Par conséquent l'étude des éléments lithophiles est à privilégier pour mieux comprendre les mécanismes de volatilisation et leurs effets sur l'abondance des éléments dans la Terre silicatée (BSE) ainsi que dans la Terre global (BE).

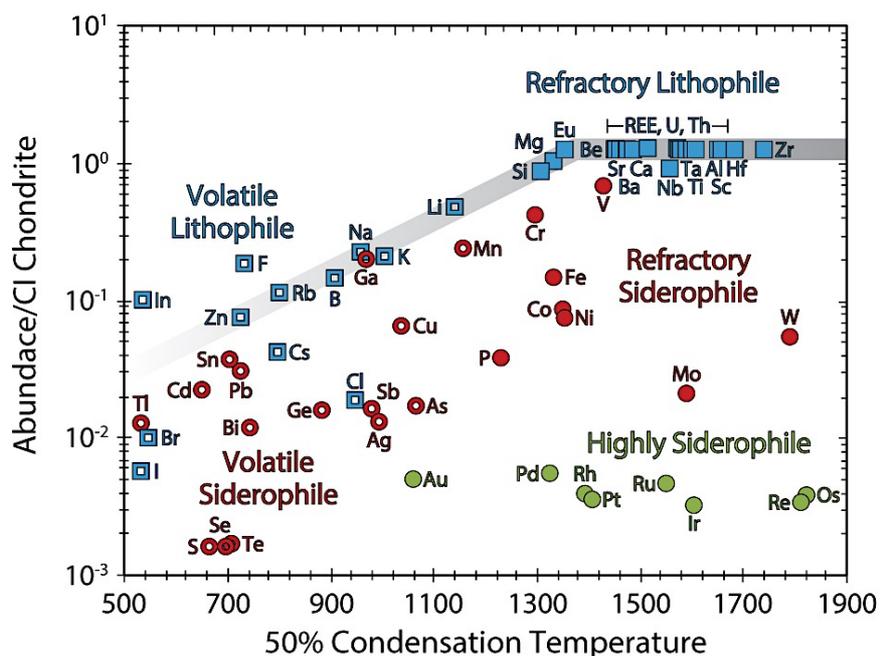


Figure 59. Abondance des éléments dans la BSE, normalisée à celle des chondrites CI (données de Palme and O'Neill, (2014) et à Mg, en fonction de leur température de condensation à laquelle 50% de l'élément est sous forme condensée, à partir d'un gaz de composition solaire. Figure extraite de Wood et al., (2019).

La famille des éléments alcalins est constituée d'éléments dits lithophiles, dont les températures de condensation couvrent une large gamme correspondant à celle des éléments dit modérément volatils (Tableau 4).

Studies	Li	K	Na	Rb	Cs
Lodders (2003)	1142	1006	958	800	799
Wood et al. (2019)	1148	993	959	752	593

Tableau 4. Comparaison des températures de demi-condensation des éléments alcalins proposées par Lodders (2003) et Wood et al. (2019) (en K).

Toutefois, lorsque leur abondance sur Terre par rapport au CI est comparée à leur température de condensation, certains d'entre eux présentent une déviation plus ou moins marquée à la droite d'appauvrissement en volatils de la BSE, qu'il est difficile de réconcilier avec un simple appauvrissement par des mécanismes d'évaporation/condensation (Figure 59).

La formation du noyau pourrait donc expliquer le fractionnement observé entre éléments alcalins et le reste des éléments volatils lithophiles.

Parmi les éléments alcalins, le potassium (K) est un élément dont l'appauvrissement relatif dans la BSE (étudié via le rapport K/U) est parmi les mieux contraints (Arevalo et al., 2009) et semble s'aligner sur la droite formée par les abondances en Zn et Mg (Figure 59). Dans le même temps, de nombreuses études se sont interrogées sur la capacité du potassium à intégrer le noyau, au côté de l'Uranium, comme source d'énergie permettant le démarrage de la géodynamo (Blanchard et al., 2017; Bouhifd et al., 2007; Boujibar et al., 2019; Corgne et al., 2007; Guessmann and Wood, 2002; Steenstra et al., 2018; Watanabe et al., 2014). Bien que les conclusions de ces études divergent, la plupart d'entre elles s'accordent sur la possibilité pour K d'intégrer le noyau terrestre, en concentrations variables (entre 25 et 250 ppm selon les études), l'affinité de K pour le métal augmentant en présence de S et O dans cette phase (Bouhifd et al., 2007; Steenstra et al., 2018; Watanabe et al., 2014). Il est donc possible pour le noyau de concentrer un pourcentage substantiel du potassium arrivant sur Terre, en particulier sur la fin de l'accrétion terrestre, où le noyau s'enrichit en éléments légers (Fischer et al., 2015; O'Neill et al., 1998). La concentration en K du noyau est alors dépendante de la chronologie relative des événements précoces (épisode de ségrégation du noyau et d'évaporation ayant affectés les éléments volatils). En effet, l'origine de l'appauvrissement observé sur Terre en éléments volatils est encore discutée. Les chondrites présentant également des motifs d'appauvrissement en ces éléments, il a été proposé que cette signature chimique soit acquise très précocément au sein de la nébuleuse solaire (Birck et al., 1999; Lodders, 2003; Wasson and Kallemeyn, 1988). Toutefois, l'énergie déployée par les impacts et la chaleur dégagée lors de l'accrétion terrestre ont pu causer l'évaporation des éléments ayant les températures de condensation les plus basses (Norris and Wood, 2017; Pringle et al., 2014). Ces deux hypothèses impliquent des conditions de pressions et des compositions de gaz différentes, entraînant des températures d'évaporation/condensation différentes pour un élément et donc des motifs d'appauvrissement en éléments volatils différents (Albarède et al., 2015). Il reste cependant difficile aujourd'hui d'attribuer une origine précise à l'appauvrissement observé sur Terre. L'absence de fractionnement isotopique de K ou du Rb observé dans différents objets du Système Solaire a longtemps été un argument pour justifier d'un appauvrissement d'origine nébulaire (Humayun and Clayton, 1995; Nebel et al., 2011). Toutefois, de récents progrès analytiques ont montré la présence d'un léger fractionnement isotopique en Si et Mg (Hin et al., 2017; Pringle et al., 2014, 2017) entre chondrites et les corps différenciés laissant envisager la possibilité que des mécanismes d'évaporation prennent place lors des accrétions planétaires. Les variations isotopiques mesurées en K entre la Terre

et la Lune démontre qu'un fractionnement a pu se produire lors de l'impact géant formant la Lune (Wang and Jacobsen, 2016).

Dans cette étude, nous présentons de nouvelles expériences de partage métal-silicate du K réalisées en presses multi enclumes, dans des conditions de pression, température et fugacité d'oxygène cohérentes avec le contexte d'océan magmatique. Ces expériences, associées à l'ensemble des expériences réalisées lors de précédentes études, nous permettent de réaliser une paramétrisation du coefficient de partage de K ( $D_K$ ) en fonction des paramètres thermodynamiques et chimiques du système. Nous montrons que le comportement de K est essentiellement contraint par la composition chimique de la phase métallique en éléments légers, avec un effet notable mais modéré de la température. En intégrant cette paramétrisation à notre modèle de formation continue du noyau terrestre, il nous est alors possible d'estimer la concentration maximale de K présente dans le noyau, ce dernier restant un acteur mineur de l'histoire thermique du noyau. Nous pouvons également quantifier l'impact sur l'abondance de K dans le noyau (et par conséquent dans la BE) de la chronologie relative entre la formation du noyau, et les mécanismes responsables de l'appauvrissement de la Terre en éléments volatils. Associé à d'autres éléments de volatilité similaire, nous mettons en évidence que la Terre s'est formée à partir de matériel déjà appauvri en éléments volatils, et que les mécanismes d'appauvrissement par évaporation lors d'impact géant lors de l'accrétion ont joué un rôle mineur dans le motif d'appauvrissement observé dans la BSE.

## 2 Méthodes expérimentales

### 2.1 Echantillons de départ

Deux poudres de départ furent utilisées pour réaliser les échantillons présentés ici, l'une enrichie uniquement en K, la seconde enrichie en Li, Na, K, Rb et Cs pour une étude élargie des éléments alcalins. Les échantillons destinés à l'étude de K sont fabriqués à partir d'une poudre silicatée de départ synthétiques ayant une composition en éléments majeurs proche de celle des chondrites CI (49.6 wt.% SiO<sub>2</sub>, 35.1 wt.% MgO, 8.5 wt.% FeO 8.5, 3.5 wt.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and 3.3 wt.% CaO). Cette poudre fut ensuite dopée en K à hauteur de 1000 à 5000 ppm. Les échantillons dopés en plusieurs éléments alcalins sont formés à partir de la chondrite à enstatite Hvittis (EL6, composition donnée dans le chapitre 2, Tableau 2), réduite en poudre et dopée en éléments alcalins (Li, Na, K, Rb, Cs). Afin de rester dans les domaines d'application

de la loi de Henry pour ces éléments traces, les concentrations de dopage n'excèdent pas 1wt%, auquel peuvent se rajouter les concentrations déjà présentes dans Hvittis. Les différents éléments dopés ont été rajoutés au mélange de départ sous forme dissoute dans de l'acide nitrique à 0.5 M (AAS standard solution). Les poudres silicatées de départ furent ensuite complétées à hauteur de 50% de leur masse finale par différents mélanges métalliques (mélange de Fe–Ni–Si–S), la proportion de Si métallique permettant la variation de fugacité d'oxygène observée dans les échantillons à l'équilibre. Chaque poudre de départ fut ensuite homogénéisée et broyée sous éthanol avant d'être séchée pendant 24h à 400°C.

## 2.2 Synthèse hautes pressions et températures

Les expériences de synthèses ont été réalisées en presses multi-enclumes 1500 tonnes à Clermont Ferrand, suivant le protocole détaillé dans le chapitre 2. Des assemblages 25/17, 18/11 et 14/8 ont été utilisés pour ces expériences afin de couvrir le champ de pression étudié ici (de 2 à 12 GPa). Les échantillons ont été contenus dans des capsules en graphite ou en MgO monocristalin. Les échantillons synthétisés à 2 GPa furent réalisés en assemblage 25/17 à raison de 4 échantillons par expériences en utilisant les capsules graphites à 4 puits, (présentées en détail dans le chapitre 2, Figure 43). Outre un gain de temps appréciable, ces capsules ont permis la synthèse de 4 échantillons, à partir de 4 poudres de départ différentes, dans des conditions P, T identiques. Ce protocole fut mis au point afin de clairement déconvoluer les paramètres P, T et  $f_{O_2}$  dans nos paramétrisations. L'effet de la pression fut contraint grâce aux expériences réalisées en assemblage 18/11 et 14/8.

Les échantillons furent comprimés à la pression souhaitée et ensuite chauffés pour atteindre la température désirée, pour une durée de 2 à 4 minutes. Ces durées sont amplement suffisantes pour atteindre l'équilibre chimique au sein de l'échantillon (Thilbault and Walter, 1995), tout en limitant les risques de fuite du liquide hors de la capsule, ainsi que la contamination entre échantillons dans les capsules à 4 puits. Les expériences furent ensuite trempées en coupant la circulation du courant électrique et décomprimées sur une période de 12h. Après récupération de la capsule, cette dernière fut montée en époxy, puis polie à sec afin d'éviter la perte de K de l'échantillon par contact avec l'eau, jusqu'à obtenir une surface analysable. Les capsules à quatre puits furent au préalable sciées dans le sens de la longueur afin de récupérer deux moitiés de capsule contenant chacune deux échantillons (Figure 60).

### **2.3 Analyse des éléments majeurs**

Les compositions des différentes phases de l'échantillons en éléments majeurs ont été réalisées à la microsonde électronique CAMECA SX100 au Laboratoire Magmas et Volcans. En appliquant une tension de 20kV, les analyses dans la phase silicatée ont été réalisées à 50nA avec un faisceau défocalisé de 10-20  $\mu\text{m}$ , durant un temps de comptage s'étalant de 5 à 80 s en fonction des éléments étudiés. De même, les analyses menées dans la phase métallique ont été réalisées à 150nA avec un faisceau défocalisé de 10-20  $\mu\text{m}$ , durant un temps de comptage s'étalant de 5 à 60 s en fonction des éléments étudiés. Les standards utilisés dans cette étude sont identiques à ceux présentés dans les chapitres 4 et 5. Pour les échantillons réalisés en capsule graphite, la concentration de carbone dans la phase métallique est calculée en soustrayant le total analytique à 100%. Les compositions en éléments majeurs obtenues pour chaque échantillon sont reportées dans l'Appendix A

### **2.4 Analyse des éléments alcalins**

Les concentrations en Li, Na, K, Cs et Rb ont été mesurées par LA-ICPMS au Laboratoire Magmas et Volcans. Les analyses dans la phase silicatée sont réalisées avec une fréquence de 2 à 4 Hz sur une taille du spot variant de 15 à 30  $\mu\text{m}$ . Les analyses dans le métal sont menées sur des surfaces de 80 à 130  $\mu\text{m}$ , avec une fréquence de 7 Hz. Le calcium a été analysé lors de l'étude du métal ainsi que Fe et Ni lors de l'étude du silicate, afin de détecter toute contamination. Les calibrations externes sont faites à partir des mesures des échantillons de références NIST SRM 610, NIST 612 et BCR2-G (Gagnon et al., 2008) et  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  and  $^{60}\text{Ni}$  ont été utilisés pour les calibrations internes. Les concentrations sont finalement obtenues avec le logiciel Glitter (Achterberg et al., 2001). Les concentrations en éléments traces obtenues pour chaque échantillon sont reportées dans l'Appendix A

## **3 Résultats**

### **3.1 Description des échantillons**

Une fois extraits de leurs capsules et polis, les échantillons présentent une phase silicatée plus ou moins amorphe, dans laquelle baignent une ou plusieurs billes de métal (Figure 60). La texture de la phase silicatée, quand elle n'est pas totalement vitreuse, présente des microcristallisations indicateur de la trempe à partir d'un état liquide. Dans le cas d'un échantillon présentant ces microtextures, un faisceau défocalisé a été utilisé lors des analyses. L'homogénéité des analyses réalisées dans l'ensemble du silicate ainsi qu'entre les différentes billes de métal nous permettent de confirmer l'état d'équilibre atteint lors des expériences. L'erreur relative résultant de la moyenne des analyses réalisées n'est pas affectée par la présence de microstructures. En fonction des pressions étudiées, différents types de capsules ont été utilisés : Graphite et MgO monocristallin. L'utilisation de graphite pour contenir l'échantillon amène à la saturation du métal en C (de 0.80 à 6.31 wt%). A l'inverse, l'utilisation de capsule en MgO monocristallin génère une phase silicatée enrichie en Mg. L'utilisation de ces deux types de capsules nous a donc permis d'étudier l'effet de la composition de la phase silicatée, ainsi que l'effet de l'abondance de carbone dans la phase métallique sur le coefficient de partage de K.

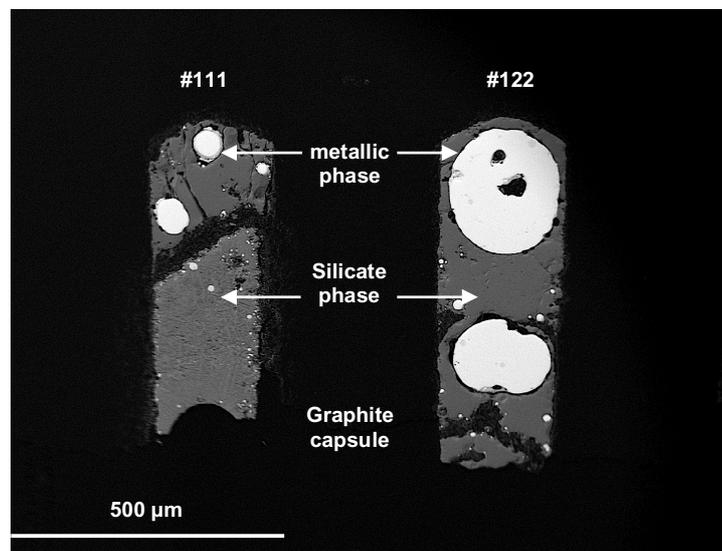


Figure 60 Image obtenue en électrons rétrodiffusés au microscope électronique à balayage des échantillons #111 et #122 réalisés à 2 GPa et 2512 K, après polissage. Ces deux échantillons ont été réalisés lors de la même expérience, au sein de la même capsule qui fut ensuite sciée en deux dans le sens de la longueur, pour accéder aux échantillons.

### 3.2 Détermination des coefficients de partage expérimentaux

Au total, 39 échantillons ont été synthétisés pour cette étude. Toutefois, la plupart des analyses réalisés dans la phase métallique ont révélé des concentrations en éléments alcalins inférieures aux limites de détection du LA-ICPMS (Appendix A), en raison d'un dopage insuffisant de ces échantillons en Li, Na, K, Rb et Cs. De nouvelles analyses seront réalisées prochainement.

Nous concentrerons donc le reste de cette étude sur le partage de K, pour lequel nous apportons 14 nouveaux coefficients de partage, définis comme  $D_K = \frac{X_K^{\text{met}}}{X_K^{\text{sil}}}$ , avec  $X_M^{\text{met}}$  et  $X_M^{\text{sil}}$  les concentrations massiques en K des phases métalliques et silicatées, respectivement. La fugacité d'oxygène ( $f_{O_2}$ ) est calculée pour chaque échantillon en fonction du contenu en Fe et FeO des phases métalliques et silicatées selon la méthode développée dans le chapitre 3, paragraphe 4.2. La  $f_{O_2}$  est exprimée par rapport au tampon Fer-Wüstite (IW).

Les conditions expérimentales de synthèse ainsi que les coefficients de partage associés sont résumés dans le Tableau 5.

CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

N°experiment	Run product	Capsule	P (Gpa)	T (K)	$\log(fO_2)$ ( $\Delta IW$ )	$D_{Li}$	$D_{Na}$	$D_K$	$D_{Rb}$	$D_{Cs}$	
#786	alpha1	Graphite	6	2500	-0.39	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	$6.87.10^{-6}$	
#787	alpha2	MgO	12	2503	-1.77	$2.29.10^{-4}$	$4.52.10^{-2}$	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
#789	alpha3	MgO	6	2493	-2.32	$8.32.10^{-4}$	$8.35.10^{-3}$	<i>b.d.l.</i>	$3.38.10^{-2}$	$3.53.10^{-2}$	
#791	beta2	Graphite	6	2388	-3.18	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	$3.04.10^{-6}$	$4.81.10^{-6}$	
#788	111	Graphite	2	2512	-0.39	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	112				-1.89	$5.14.10^{-4}$	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	$4.13.10^{-6}$
	121				-3.89	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>
	122				-2.58	$7.62.10^{-2}$	$3.34.10^{-2}$	$4.11.10^{-2}$	$5.55.10^{-2}$	$1.25.10^{-1}$	
#790	211	Graphite	2	2084	-1.81	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	212				-0.36	$1.90.10^{-5}$	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	$2.19.10^{-5}$	$3.57.10^{-5}$	
	221				-3.75	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	222				-3.04	$5.33.10^{-2}$	$2.16.10^{-1}$	$1.12.10^{-1}$	$1.35.10^{-1}$	$1.54.10^{-1}$	
#792	311	Graphite	2	2339	-1.99	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	312				-1.92	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
#793	411	Graphite	2	2213	-2.08	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	412				-2.25	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	421				-0.45	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	422				-3.99	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	$6.09.10^{-5}$	
#795	511	Graphite	2	2426	-3.78	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	512				-2.19	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	521				-2.50	$2.16.10^{-1}$	$9.44.10^{-2}$	$1.84.10^{-1}$	$2.90.10^{-1}$	$3.96.10^{-1}$	
	522				-0.33	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
#797	611	Graphite	2	2002	-4.13	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	612				-2.17	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	<i>b.d.l.</i>	
	621				-2.79	$9.59.10^{-2}$	$6.87.10^{-2}$	$2.92.10^{-2}$	$5.34.10^{-2}$	$1.19.10^{-1}$	
#975		Graphite	4	2073	-1.56	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$2.75.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1025		Graphite	5	2273	-1.48	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$5.59.10^{-3}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1026		Graphite	5	2273	-0.82	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$1.12.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1027		Graphite	5	2273	-4.42	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$8.04.10^{-3}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#979		MgO	4	2075	-1.7	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$1.60.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#986		MgO	6	2173	-1.64	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$1.22.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1021		MgO	6	2173	-1.44	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$2.78.10^{-1}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1028		MgO	8	2373	-1.45	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$2.46.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1029		MgO	8	2373	-4.67	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$2.24.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1204		MgO	5	2173	-2.77	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$1.45.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1205		MgO	5	2173	-2	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$2.70.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1206		MgO	5	2173	-1.9	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$7.89.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1213		MgO	5	2673	-1.85	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$2.05.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	
#1216		MgO	5	2673	-2.19	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	$1.20.10^{-2}$	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	

Tableau 5. Conditions expérimentales des expériences réalisées et les différents coefficients de partage associés. *n.a.* : not analyzed, *b.d.l.* : below detection limit.

### 3.3 Paramétrisation du comportement de K dans l'océan magmatique

Nous l'avons présenté en détail dans le chapitre 3, il est possible de contraindre l'évolution du coefficient de partage du potassium en fonction des paramètres physiques et chimiques du système selon l'équation suivante :

$$\log(D_K) = a \log(fO_2) + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + cte \quad (1)$$

où les termes a, b, c et d, sont des constantes contraintes par régression linéaire multiparamétrique. De plus, l'activité chimique d'un élément dans la phase métallique est dépendante de la composition de cette dernière en éléments légers. Dans la plupart des études, les principaux éléments légers contenus dans la phase métallique sont Si, S, C et O, éléments également constitutifs du noyau terrestre (Pour une review : Hirose et al., 2013; Litasov and Shatskiy, 2016). L'effet de la composition du silicate sur  $D_K$  est généralement approximé par le paramètre NBO/T (Non-Bridging Oxygen by Tetrahedral cations) de ce dernier, qui quantifie le degré de polymérisation d'un liquide silicaté (Mysen and Richet, 2005). La valeur de NBO/T n'est qu'un guide du degré de polymérisation du liquide silicaté, 0 correspondant à un silicate complètement polymérisé (pure SiO<sub>2</sub> liquide) et 4 correspondant à un liquide complètement dépolymérisé (pure Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> liquide). Toutefois, le calcul du NBO/T pour un échantillon expérimental n'est pertinent qu'à basse pression. Les changements de coordinance des éléments constitutifs du silicate à plus hautes pressions rendant ces calculs caducs. La comparaison des expériences réalisées à basse pression (<6 GPa) disponibles dans notre base de données ne montrant aucun effet notable des variations du NBO/T sur le  $D_K$ . Ainsi nous n'incluons pas d'effet du liquide silicaté à notre paramétrisation.

Le paramètre "a" de l'équation "1" est égal à  $-n/4$ , n correspondant à la valence de l'élément étudié (cf. chapitre 3, paragraphe 3). +1 étant le seul état d'oxydation connu pour le potassium, nous fixons dans l'équation 2,  $a = -0.25$ .

Nous obtenons donc une équation de paramétrisation de  $D_K$  ayant la forme suivante :

$$\log(D_K) = -0.25 \log(fO_2) + b \frac{1}{T} + c \frac{P}{T} + d \log(1 - X_S^{met}) + e \log(1 - X_C^{met}) + f \log(1 - X_{Si}^{met}) + g \log(1 - X_O^{met}) + cst \quad (2)$$

Nous utilisons l'ensemble des données publiées à ce jour concernant le partage métal-silicate à l'état liquide de K pour lesquelles l'ensemble des paramètres d'entrées présents dans l'équation 2 sont clairement décrits. Les valeurs de  $b$ ,  $c$ ,  $d$ ,  $e$ ,  $f$ ,  $g$  et  $cst$  sont ensuite déterminées par régression linéaire multiparamétrique sur l'ensemble des données disponibles (136 données expérimentales). La viabilité de chaque ensemble de paramètres trouvé est déterminé par un test de Fisher-Snedecor. Un test de Student est appliqué à chaque paramètre individuellement pour en tester la robustesse. Lors de la première itération de ce protocole, le paramètre " $c$ " associé au facteur de pression ne passe pas le test de Student et est donc fixé à 0. La pression ne présente donc pas d'effet significatif au sein de notre échantillon statistique. Ce paramètre n'a pas d'effet sur le coefficient de partage métal-silicate du K. Une nouvelle itération permet d'obtenir un ensemble de paramètres statistiquement robustes dont les valeurs, incertitude et p-value associées sont présentés dans le Tableau 6.

$D_K$ parametrization	$b$	$d$	$e$	$f$	$g$	$cst$	$R^2$
Coefficient	-2093.74	-4.06	0.23	8.23	-22.62	-1.75	0.80
$1 \sigma$ error	580.16	0.57	0.12	1.63	4.06	0.29	
p-value	$4.33 \cdot 10^{-4}$	$5.48 \cdot 10^{-11}$	$2.11 \cdot 10^{-2}$	$1.35 \cdot 10^{-6}$	$1.36 \cdot 10^{-7}$	$9.35 \cdot 10^{-9}$	

Tableau 6. Valeurs des paramètres déduites de la régression linéaire multiparamétrique réalisée sur l'équation 1, avec l'incertitude à  $1 \sigma$  et la p-value associées.

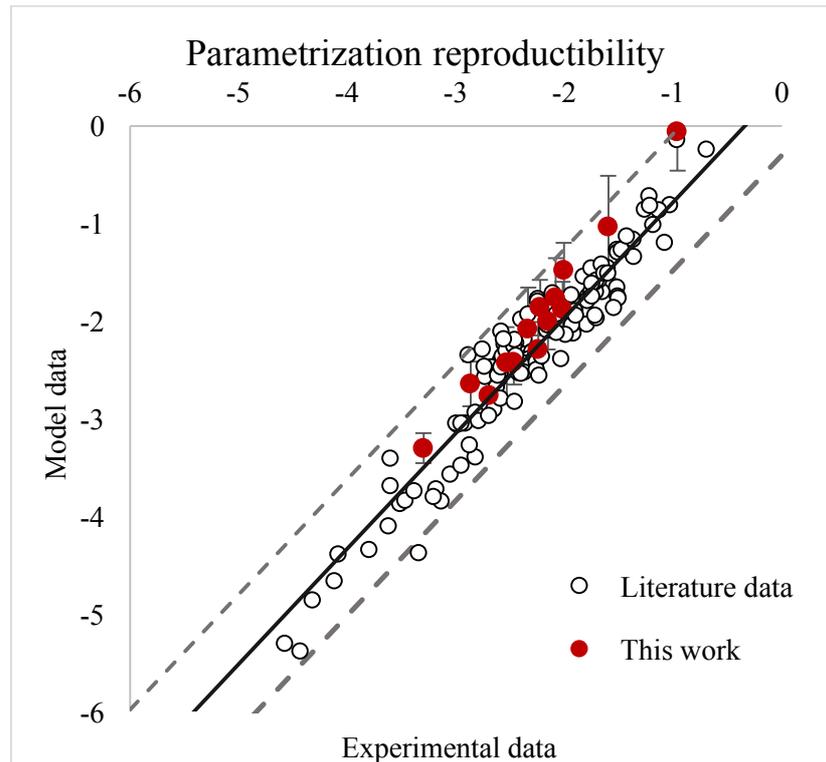


Figure 61. Comparaison entre les coefficients de partage entre métal et silicate de K déterminés expérimentalement et ceux calculés par la paramétrisation présentée dans le tableau 6. Les barres d'erreur tracées pour les expériences présentées dans cette étude représentent l'incertitude expérimentale à  $2\sigma$ . La droite de correspondance 1:1 est représentée en trait plein et les droites en pointillés représentent l'incertitude sur la régression utilisée ( $\sigma = 0.51$ ). L'ensemble des données sont reportées dans l'Appendix A.

Cet ensemble de paramètres permet une très bonne reproductibilité des données constituant l'échantillon statistique ( $R^2=0.80$ , Figure 61).

Nous observons un effet positif de la température, similaire à celui mis en évidence par de précédentes études (Bouhifd et al., 2007; Steenstra et al., 2018; Watanabe et al., 2014). C'est toutefois la composition du métal qui contrôle principalement le coefficient de partage du K. Parmi tous les éléments légers qui peuvent intégrer du noyau, c'est l'O qui a le plus d'impact sur  $D_K$ , K devenant d'autant plus sidérophile que la phase métallique est enrichie en O. De même, K est un élément se concentrant plus favorablement dans le sulfure que dans le métal, S ayant un effet positif sur  $D_K$ . C présente également un léger effet positif sur  $D_K$  qui, bien que statistiquement significatif dans notre échantillon, semble trop faible pour avoir un quelconque effet lors de la formation du noyau terrestre. A l'inverse des précédents éléments, la présence de Si dans le métal a un impact négatif sur  $D_K$ , rendant le potassium plus lithophile, en accord avec les récentes observations de Boujibar et al. (2019) et Steenstra et al. (2018). De l'ensemble des éléments étudiés, O est clairement celui avec le plus d'impact sur

le partage métal-silicate de K (Bouhifd et al., 2007; Corgne et al., 2007; Watanabe et al., 2014).

## 4 Discussion

### 4.1 Abondance de potassium dans le noyau terrestre

Afin de mieux contraindre la proportion de potassium entrant dans le noyau lors de l'accrétion terrestre, nous intégrons notre paramétrisation à un modèle de formation continue du noyau (voir chapitres 4 et 5). Dans ce modèle, l'accrétion est discrétisée en 100 pas. C'est à dire qu'1% de la masse de la Terre actuelle est ajouté à chaque pas sous la forme d'impacteur différencié qui s'équilibre plus ou moins avec l'océan magmatique. La pression d'équilibration évolue de façon linéaire pour atteindre 60 GPa en fin d'accrétion (Siebert et al., 2012). La température d'équilibration suit le liquidus décrit par (Andrault et al., 2011). Au cours de l'accrétion, la fugacité d'oxygène évolue selon les chemins développés par Clesi et al. (2016) partant de conditions réduites (IW-5) pour atteindre IW-2 (conditions actuelles). A chaque pas le coefficient de partage de K est calculé suivant l'équation 2. La composition chimique du noyau en formation est calculée, à chaque pas, suivant les paramétrisations de O et Si d'après Fischer et al., (2015). La concentration en C dans le noyau est fixé à 0.25 wt% tout au long de l'accrétion (Li et al., 2016). L'accrétion tardive (dernier 10% de l'accrétion) de matériel riche en soufre permet d'obtenir un noyau terrestre avec une composition finale en soufre de 2 wt%, en accord avec les contraintes cosmochimiques et pétrologiques (Allègre et al., 2001; Boujibar et al., 2014; Dreibus and Palme, 1996)

Suivant l'approche de Deguen et al. (2014) et Rudge et al. (2010), nous considérons également l'effet d'un équilibre partiel des noyaux des impacteurs au sein de l'océan magmatique, ce mécanisme ayant essentiellement lieu au cours des dernières étapes de l'accrétion.

La composition chimique des impacteurs varie au cours de l'accrétion terrestre. Pour cette étude, nous appliquons le mélange de chondrites proposé par Dauphas et al. (2017) qui reproduit le mieux la signature isotopique de la Terre (71% chondrites à enstatites 24% chondrites carbonées, 5% chondrites ordinaires). Les compositions chimiques des chondrites utilisées ici sont extraites de Barrat et al. (2012) pour les chondrites CI, Braukmüller et al. (2018) pour les autres chondrites carbonées, et de Wasson and Kallemeyn (1988) pour les

autres chondrites. Ce modèle, associé à ce mélange de briques élémentaires, permet de reproduire les concentrations en U, Th et REE ainsi que leurs rapports élémentaires dans la BSE en plus des rapports Nb/Ta et Ni/Co (chapitre 4 et 5 de ce manuscrit).

Nous définissons le facteur  $x_K$ , correspondant à un coefficient de partage pondéré et moyenné sur l'ensemble de l'accrétion terrestre :

$$x_K = \frac{X_K^{met\ final}}{X_K^{sil\ final}}$$

Avec  $X_K^{met\ final}$  la concentration en potassium dans le noyau et  $X_K^{sil\ final}$  la concentration en potassium dans la BSE, à la fin de l'accrétion terrestre.

Nos calculs montrent que le principal paramètre influençant la proportion relative de potassium dans le noyau par rapport à la BSE est le facteur d'équilibration appliqué au métal lors de son écoulement dans l'océan magmatique. Si l'on considère une équilibration totale du métal et du silicate lors de l'accrétion, nous obtenons un partage moyen  $x_K$  de 6.1% . Le partage moyen est de 3.5% dans le cas d'une équilibration partielle du métal dans l'océan magmatique (Figure 62).

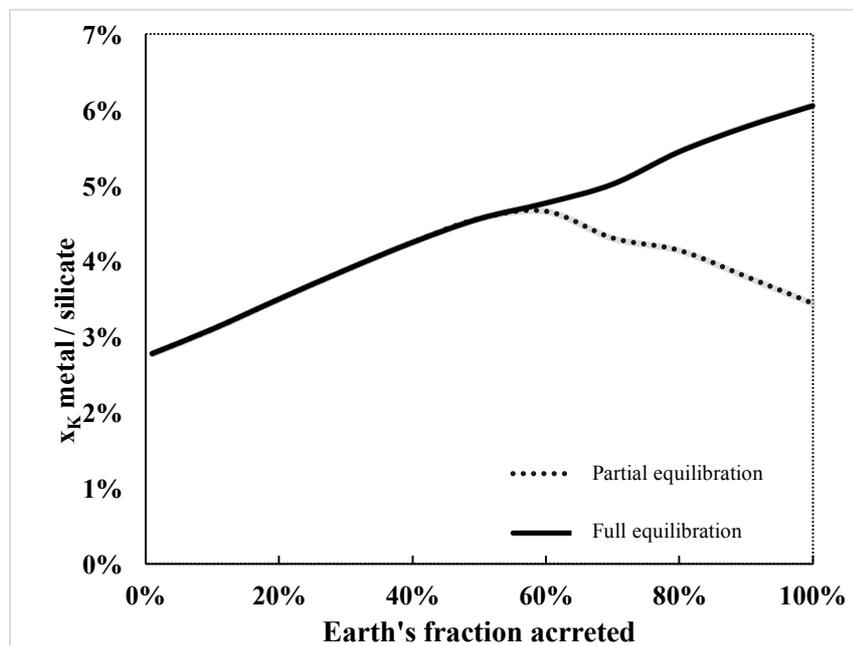


Figure 62 Evolution du partage noyau-manteau moyen ( $x_K$ ) du potassium au cours de l'accrétion terrestre, dans deux scénarii de formation continue du noyau, considérant un équilibre métal silicate totale (ligne pleine) et un équilibre partiel (ligne pointillé). Les incertitudes associées à chaque scénario sont représentées par les surfaces grisées.

Nous observons dans un premier temps qu'il n'est pas possible de reproduire l'appauvrissement de la BSE en potassium par rapport aux chondrites en considérant simplement le stockage du potassium dans le noyau, celui-ci ne pouvant dépasser 6.12% de la concentration dans la BSE. En intégrant à notre modèle la paramétrisation du coefficient de partage de U mis au point dans le chapitre 3 de ce manuscrit, il nous est possible d'étudier l'évolution du rapport K/U lors de l'accrétion de matériel chondritique. Au début de l'accrétion ce rapport est équivalent à celui des chondrites à enstatite, matériel réduit formé à une distance héliocentrique similaire à celle de la Terre. Ce rapport diminue sur les 30 derniers % de l'accrétion terrestre du fait de l'assimilation d'impacteurs plus oxydés ayant une composition chimique plus appauvrie en K (Braukmüller et al., 2018). A la fin de l'accrétion, la valeur du rapport K/U obtenue reste 5.7 fois plus élevée ( $K/U = 78\,474 \pm 6113$  avec  $X_U^{sil} = 11.80 \pm 0.83$  ppb et  $X_K^{sil} = 926 \pm 7.3$  ppm) que celle mesurée dans la BSE ( $(K/U)_{BSE} = 13800 \pm 2600$ , Arevalo et al., 2009) (Figure 63).

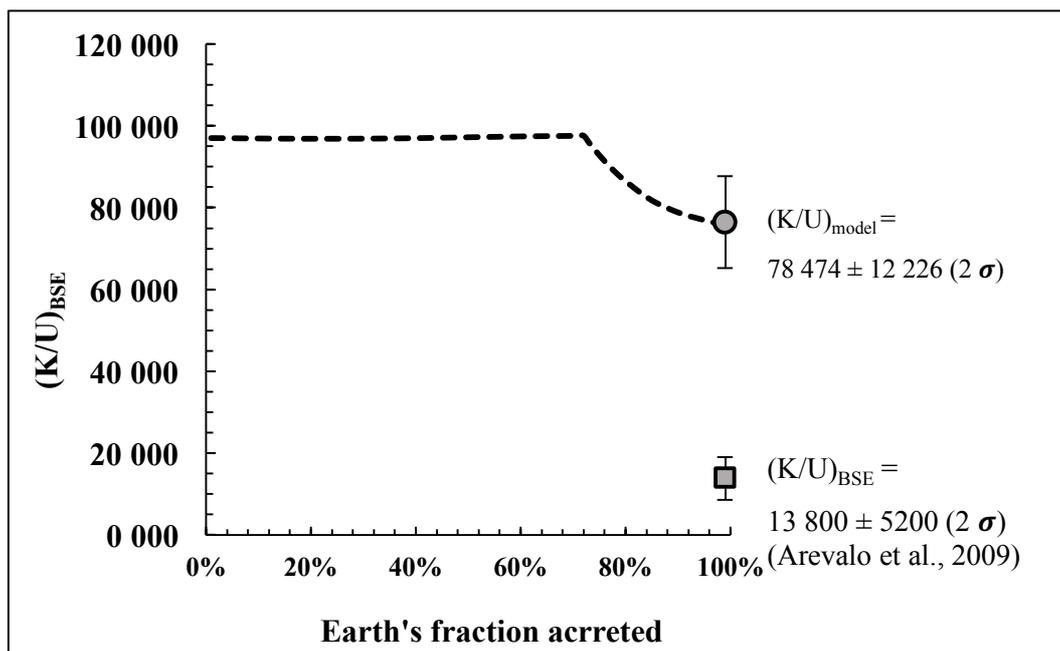


Figure 63. Evolution du rapport  $(K/U)_{BSE}$  au cours de l'accrétion terrestre à partir de matériel chondritique, suivant la composition proposée par Dauphas et al. (2017). Le résultat finale ( $78\,474 \pm 6113$ ) reste supérieur à  $(K/U)_{BSE} = 13800 \pm 2600$  proposé par Arevalo et al. (2009) d'un facteur 5.7. Les barre d'erreurs représentent une incertitude à  $2\sigma$ .

L'uranium étant un élément réfractaire ( $T_{50\%} = 1604$  K, Lodders, 2003), un fractionnement par évaporation/condensation partielle entrainant la perte de 82.41% ( $\pm 5.70\%$ ) du K concentré dans la BSE reste le seul mécanisme permettant d'expliquer le rapport K/U mesuré

aujourd'hui. Cet appauvrissement amène à des concentrations de  $185.5 \pm 62.7$  ppm de K dans la BSE. Ces valeurs sont cohérentes avec celles proposées par les modèles de Allègre et al. (2001) ( $171 \pm 5$  ppm) et Lyubetskaya and Korenaga, (2007) ( $190 \pm 40$  ppm) mais toutefois significativement différentes de celles de Palme and O'Neill, 2014 ( $260 \pm 15$  ppm) et McDonough and Sun, 1995 ( $240 \pm 20$  ppm, revu à 280 ppm par Arevalo et al. (2009)). Cette dichotomie dans les estimations des concentrations de K dans la BSE provient de la méthode de calcul. La concentration de K est déduite de celle de l'U en appliquant le rapport K/U du manteau. Or l'abondance de l'U dans la BSE est calculée en appliquant un facteur d'enrichissement en éléments réfractaires lithophiles (RLE) qui varie de 2.10 à 2.89 selon les études. Ce point est discuté plus en détail dans le chapitre 5. Il est difficile de reproduire les valeurs les plus hautes de RLE avec un mélange de briques élémentaires dominé par les chondrites à enstatite, en accord avec la signature isotopique de la Terre.

Comme évoqué précédemment, (Chapitre 1, paragraphe 6) l'appauvrissement de la BSE en éléments volatils est encore sujet à débat. La chronologie de cet événement est importante pour quantifier la concentration de ces éléments dans le noyau et à terme sur le budget de la terre global (BE) en éléments volatils.

Nous considérons dans un premier temps que la Terre est le résultat de l'accrétion d'objets possédant une composition chondritique pour l'ensemble de ces éléments. On considère ici que le noyau et la BSE se forment à partir d'objets possédant des concentrations en éléments volatils observées dans chaque classe de chondrites, avant de perdre ces éléments par des processus d'évaporation/condensation lors d'impacts géants tardifs (Hin et al., 2017; Pringle et al., 2014). La formation du noyau terrestre est ici antérieure / simultanée aux mécanismes entraînant l'appauvrissement de la BSE en éléments volatils. Comme évoqué précédemment, le rapport de concentration noyau /manteau en K ( $x_K$ ) est, avant appauvrissement, compris entre 3.5% et 6.1%. Ceci entraîne la formation d'un noyau contenant entre 36 et 57 ppm ( $\pm 6$  ppm) de K. De telles concentrations ne permettraient pas de dégager une puissance plus élevée que 0.20 TW. La décroissance radioactive du  $^{40}\text{K}$  joue donc un rôle mineur dans le flux de chaleur se dégageant du noyau (5-15 TW, Lay et al., 2008). Précisons ici Il s'agit d'une concentration maximale de K dans le noyau puisque nous considérons que la Terre s'est accrétée à partir de matériel "non appauvris" en éléments volatils.

Une fois la BSE appauvrie en éléments volatils par les impacts tardifs jusqu'aux abondances observées aujourd'hui, le rapport  $x_K$  augmente jusqu'à être compris entre 15 et 30.9%. Le budget total du noyau en K peut donc représenter jusqu'à 15 % du budget de la BE actuel.

Dans un diagramme montrant l'abondance des éléments normalisés à la composition chimique des chondrites CI et au Mg (Figure 59), cela entrainerait une abondance normalisée de K dans la BE de 0.16 contre 0.14 dans la BSE. L'abondance de K dans la BE ne s'éloigne donc pas de la droite d'appauvrissement en éléments volatils sur Terre. Le stockage de K dans le noyau, même dans les scénarios d'enrichissement les plus favorables, a donc un rôle négligeable dans l'appauvrissement de la BSE par rapport à la composition de la nébuleuse solaire.

Il a été proposé que la Terre se soit accrétée majoritairement à partir de matériel ayant une composition non échantillonnée jusqu'à présent, possédant une signature isotopique similaire aux chondrites à enstatite, mais un motif d'abondance en éléments volatils similaire à celui de la Terre actuelle, soit un appauvrissement plus important que celui mesuré dans l'ensemble des classes de chondrites à ce jour (Burkhardt et al., 2011; Sossi et al., 2018, 2019). Selon cette hypothèse, l'accrétion d'un tel matériel permettrait la formation d'une BSE ayant la composition mesurée aujourd'hui ( $X_K^{sil\ final}=183\text{ppm}$ ), accompagnée d'un noyau métallique contenant au maximum  $x_K \times X_K^{met\ final}=11\text{ ppm}$ , rendant la concentration de K dans le noyau d'autant plus négligeable dans l'histoire thermique du noyau, ainsi que dans l'abondance de cet élément dans la BE.

#### **4.2 Apport de l'étude du comportement des éléments volatils pour contraindre la chronologie des événements de différenciation précoce**

Afin de mieux contraindre la chronologie des événements entre formation du noyau et appauvrissement en éléments volatils de la BE, nous replaçons la composition de la Terre au sein du Système Solaire en étudiant les rapports formés par différents éléments ayant des comportements différents. Cette méthode initiée par Allègre et al., (2001) compare la composition de la Terre à celle des chondrites carbonées (ainsi que d'autres chondrites en certaines occasions) en utilisant des rapports élémentaires d'éléments lithophiles pour contraindre l'abondance d'éléments volatils lithophiles dans la BSE. Nous reprenons ici cette méthode en l'appliquant à des éléments volatils lithophile (potassium) et sidérophile (manganèse) dont le comportement lors de l'accrétion terrestre est clairement contraint. Leurs abondances sont rapportées à celle de l'uranium dont le comportement dans le contexte

d'océan magmatique a été paramétrisé dans le chapitre 4. Mn et K sont deux éléments appauvris dans la BSE par rapport au CI, possédant des températures de condensation similaires. Cependant, bien que ces deux éléments aient une affinité différente pour le métal et le silicate, ces derniers présentent une abondance similaire dans la BSE (Figure 59). Comme pour la plupart des éléments sidérophiles et volatils, l'abondance du Mn dans la BSE ne parvient pas à reproduire la corrélation chondritique. Il faut alors considérer le budget en Mn du noyau pour reproduire cette tendance. La paramétrisation du coefficient de partage de Mn a été réalisée par Siebert et al., (2018). ces derniers obtiennent un facteur  $x_{Mn}$  variant de 1 en considérant un équilibre partiel du métal avec l'océan magmatique, à 1.8 dans le cas d'un équilibre total, pour un scénario accréctionnel similaire à celui présenté ici. Il nous est alors possible de replacer la BE résultant de plusieurs scénarii accréctionnels, dans un diagramme Mn/U vs K/U (Figure 63)

Les concentrations de ces divers éléments dans le noyau sont alors calculées pour les deux scénarii présentés précédemment. En supposant que la Terre se soit formée à partir d'un matériel chondritique et que l'appauvrissement de la BSE en éléments volatils soit le résultat d'impacts tardifs, il est impossible de former une BE s'alignant avec les chondrites carbonées, la concentration en éléments volatils conservée dans le noyau étant trop importante. Par contre, en considérant la Terre comme le résultat de l'accréction de matériel déjà appauvri en éléments volatils selon un motif terrestre il est alors possible d'aligner le rapport Mn/U de la BE sur la droite de corrélation définie par les chondrites. Pour ce dernier scénario, nous avons considéré les possibilités d'une équilibration totale ou partielle du métal et du silicate lors de la ségrégation du noyau. Bien que la BE résultant d'une équilibration totale du métal et du silicate semble en meilleure adéquation avec la corrélation formée par les chondrites, une formation du noyau résultant d'une équilibration partielle du matériel arrivant lors de la fin de l'accréction, cohérente avec les modèles de dynamique (Deguen et al., 2014; Rudge et al., 2010) n'est pas incompatible avec nos résultats.

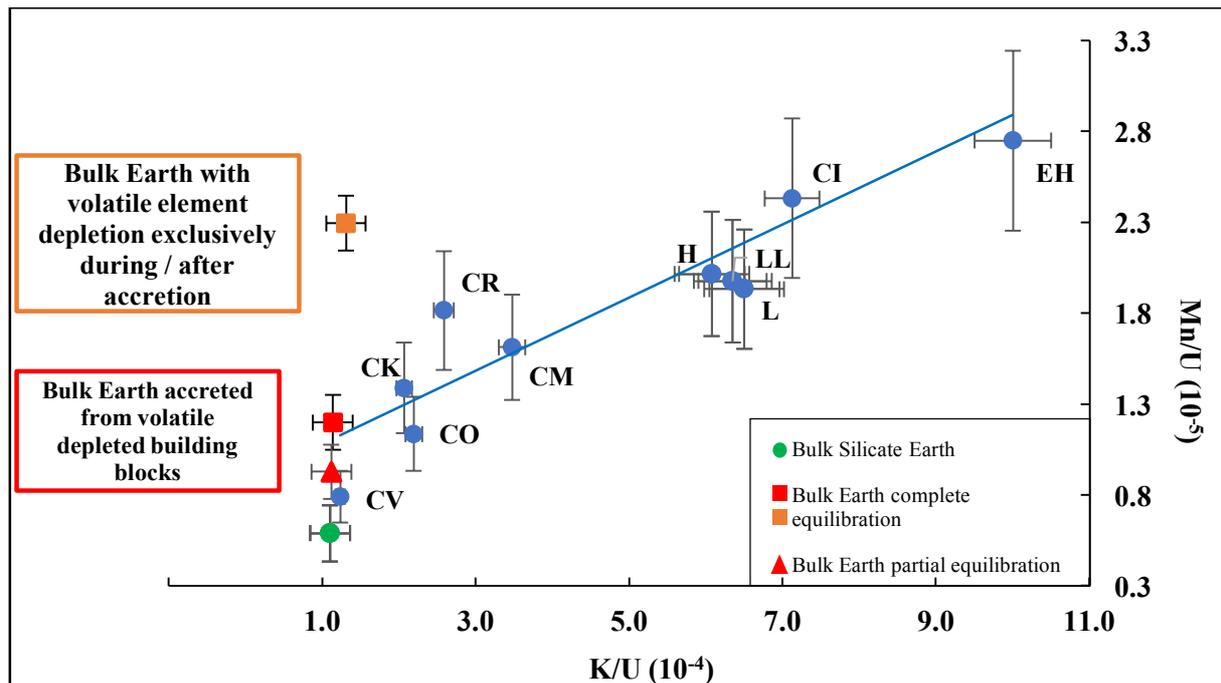


Figure 64. Evolution du rapport Mn/U en fonction du rapport K/U dans différentes classes de chondrites et la BSE. Les données sont extraites de Barrat et al., (2012); Braukmüller et al., (2018); Wasson and Kallemeyn, (1988) pour les compositions chondritiques et de Lyubetskaya and Korenaga, (2007) pour la BSE. Les barres d'erreurs sont le résultat de la propagation des incertitudes à  $2\sigma$ . En ajoutant la fraction de Mn, K et U concentré dans le noyau en fonction du scénario accréctionnel choisi, il est possible d'obtenir différentes compositions de la BE attestant de l'impact de la chronologie relative entre formation du noyau et appauvrissement en éléments volatils de la BSE sur la composition globale de la BE. Comparés à la droite de corrélation formée par les chondrites, ces derniers suggèrent que la Terre a été accrétée à partir de matériel déjà appauvrie en éléments volatils, avant la formation du noyau par des processus de ségrégation et équilibration plus ou moins totales du métal au sein de l'océan magmatique.

Il convient également de rappeler que les scénarii étudiés ici sont deux pôles extrêmes d'un continuum, la Terre n'étant probablement pas le résultat d'un unique épisode de volatilisation. Nous pouvons cependant conclure que la Terre n'a pas pu se former à partir de matériel ayant les abondances en éléments volatils observées dans les chondrites. Les briques élémentaires ayant formé la Terre étaient donc vraisemblablement appauvries avant leurs accréctions par la protoplanète et l'équilibration plus ou moins partielle de leurs noyaux.

Au final, les rapport Mn/U et K/U proposés dans cette étude indiquent un faible impact des mécanismes d'évaporation lors des impacts tardifs sur le budget des éléments volatils, résultat similaire à celui proposé par Siebert et al., (2018), sur la base des rapports Mn/Na et Mn/Mg, en considérant les dénominateurs comme strictement lithophiles. La généralisation de cette démonstration à d'autres éléments qualifiés de modérément volatils nécessite d'avantage d'étude du partage métal-silicate de ces derniers afin de clairement déconvoluer l'effet de la formation du noyau de celui de la volatilisation. Malgré tout, cet argument s'ajoute à ceux

déjà établis, s'accordant sur le caractère précoce de l'appauvrissement en éléments volatils de la Terre. Les abondances isotopiques de certains éléments lithophiles volatils (Zn, K, Rb, Cd, Mn) semblent privilégier des processus de condensations incomplètes dans la nébuleuse solaire plutôt que l'évaporation d'un matériel enrichi en isotopes légers lors de l'accrétion (Albarède, 2009; Birck et al., 1999; Nebel et al., 2011; Pringle and Moynier, 2017; Sossi et al., 2018). De même, les fractionnements isotopiques mesurés entre la Terre et la Lune (Cd, K), ne nécessitent pas d'importante volatilisation du matériel planétaire pour être obtenus (Wang and Jacobsen, 2016; Wombacher et al., 2008). Toutefois, il est possible qu'une évaporation partielle des éléments volatils lors de collisions ait pu affecter les impacteurs différenciés pendant leurs formations, avant leurs arrivées sur Terre. La faible masse de ces objets pourrait en effet permettre aux éléments volatils de s'échapper du champ gravitationnel de ces objets.

## 5 Conclusion et perspectives.

Cette étude préliminaire nous a permis de clairement contraindre l'impact de la formation du noyau sur le budget total de la Terre en potassium. Grâce à de nouvelles expérimentations, nous avons développé une nouvelle paramétrisation de  $D_K$ , fondée sur une nouvelle base de données, la plus complète à ce jour. Le comportement de K est principalement contrôlé par la concentration d'éléments légers dans la phase métallique. L'abondance de K dans les différents réservoirs terrestres est fonction de l'appauvrissement des impacteurs de la Terre en éléments volatils, la concentration maximale de K dans le noyau ne pouvant excéder 11 ou 57 ppm, selon l'enrichissement/appauvrissement des briques élémentaires de la Terre en K. Dans tous les scénarii, l'appauvrissement de la BSE en K du fait de la formation du noyau reste négligeable en comparaison de l'appauvrissement associé au caractère volatils de l'élément. La chronologie à l'origine de cet appauvrissement en volatils de la BSE en relation avec l'accrétion terrestre peut toutefois être contraindre par la formation du noyau, ce dernier étant trop enrichi en éléments volatils sidérophiles si l'appauvrissement de la BSE en ces éléments n'est causé que par l'éjection de matière lors d'impacts tardifs. Afin de reproduire les motifs d'appauvrissement observés dans le Système Solaire, il est donc nécessaire que la Terre se soit formée à partir de matériel appauvri en éléments volatils avant son accrétion sur la protoplanète, l'appauvrissement par impact ayant vraisemblablement joué un rôle mineur dans le motif d'appauvrissement en éléments volatils observé sur Terre aujourd'hui.

Cette étude préliminaire réalisée sur le potassium doit maintenant être généralisée à l'ensemble des éléments alcalins. Pour cela de nouvelles analyses seront réalisées sur les échantillons présentés ici, afin de mesurer les faibles concentrations présentes dans le métal, et déterminer les coefficients de partage en Li, Na, K, Rb et Cs associés aux conditions expérimentales et à leurs compositions chimiques. Les éléments alcalins couvrent un large spectre de températures de condensation au sein des éléments dits modérément volatils. Bien que de nombreuses études ont été menées sur le potassium, du fait de son potentiel énergétique pour démarrer la geodynamo, peu d'études se sont intéressées au partage métal-silicate des autres éléments alcalins (Guessmann and Wood, 2002; Mills et al., 2007; Steenstra et al., 2018). Une étude uniformisée de l'ensemble de ces éléments permettra de contraindre l'effet du noyau sur l'appauvrissement relatif de certains de ces éléments par rapport aux autres éléments volatils (Cs, Na) et de mieux contraindre le motif d'appauvrissement de la BE par rapport à celui observé dans la BSE. Au vu de l'étude réalisée ici, le potassium se révèle être un bon point d'ancrage pour fixer la droite d'appauvrissement de la BE en éléments volatils.

# CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

## Appendix A. Analyse chimique des échantillons présentés dans cette étude.

Run	$\alpha 1$	$\alpha 2$	$\alpha 3$	$\beta 2$	111	112	121	122	211
Capsule	Gr	MgO	MgO	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr	Gr
P (Gpa)	6	12	6	6	2	2	2	2	2
T (K)	2500	2503	2493	2388	2512	2512	2512	2512	2084
<b>Silicate major elements (wt%)</b>									
SiO <sub>2</sub>	35.48 $\pm 0.74$	8.078 $\pm 17.7$	0.625 $\pm 1.16$	69.84 $\pm 2.35$	34.49 $\pm 0.54$	62.35 $\pm 0.58$	74.51 $\pm 0.83$	47.84 $\pm 1.71$	62.93 $\pm 0.40$
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.64 $\pm 0.14$	0.61 $\pm 0.16$	0.35 $\pm 0.02$	2.24 $\pm 0.18$	1.65 $\pm 0.20$	1.68 $\pm 0.03$	1.53 $\pm 0.04$	2.80 $\pm 0.23$	1.63 $\pm 0.04$
FeO	37.16 $\pm 0.44$	13.63 $\pm 1.22$	7.688 $\pm 0.75$	2.521 $\pm 0.15$	37.54 $\pm 0.48$	7.718 $\pm 0.18$	0.51 $\pm 0.39$	18.12 $\pm 2.14$	8.331 $\pm 0.41$
MgO	19.57 $\pm 0.39$	75.31 $\pm 19.0$	90.46 $\pm 2.10$	16.63 $\pm 3.28$	18.43 $\pm 0.93$	19.97 $\pm 0.29$	18.15 $\pm 0.39$	22.17 $\pm 1.78$	20.27 $\pm 0.18$
CaO	1.71 $\pm 0.18$	0.49 $\pm 1.08$	0.03 $\pm 0.02$	1.81 $\pm 0.17$	1.47 $\pm 0.14$	1.63 $\pm 0.07$	1.47 $\pm 0.05$	2.18 $\pm 0.27$	1.49 $\pm 0.04$
NiO	0.01 $\pm 0.0$	0.02 $\pm 0.0$	0.01 $\pm 0.0$	0 $\pm 0$	0.00 $\pm 0.0$	0.00 $\pm 0.0$	0.00 $\pm 0.0$	-0.0 $\pm 0.0$	-0.0 $\pm 0.0$
SO <sub>2</sub>	0.38 $\pm 0.22$	0 $\pm 0$	0.00 $\pm 0.01$	0.09 $\pm 0.02$	0.27 $\pm 0.08$	0.13 $\pm 0.03$	0.41 $\pm 0.11$	0.10 $\pm 0.04$	0.04 $\pm 0.02$
Total	98.67	98.50	99.25	97.89	96.41	97.43	99.70	98.03	98.59
<b>Silicate trace elements (ppm)</b>									
Li	6301.82 $\pm 722.65$	1246.78 $\pm 38.021$	454.725 $\pm 80.974$	5600.85 $\pm 289.35$	7038.11 $\pm 283.61$	5662.30 $\pm 102.51$	2692.78 $\pm 6.2613$	12827.7 $\pm 3706.5$	5358.58 $\pm 37.228$
Na	1367.70 $\pm 230.06$	515.14 $\pm 139.93$	244.455 $\pm 191.26$	14768.1 $\pm 819.92$	4050.16 $\pm 315.75$	11745.2 $\pm 163.02$	7768.23 $\pm 131.43$	24263.9 $\pm 2761.4$	12540.8 $\pm 123.18$
K	12499.1 $\pm 427.60$	47.775 $\pm 50.862$	155.296 $\pm 107.07$	13310.3 $\pm 654.91$	6099.57 $\pm 365.48$	6360.39 $\pm 68.567$	6203.62 $\pm 143.43$	7239.28 $\pm 901.69$	6522.18 $\pm 109.00$
Rb	6566.70 $\pm 404.14$	22.4973 $\pm 23.561$	124.239 $\pm 108.43$	7062.28 $\pm 166.11$	4931.45 $\pm 434.12$	5459.94 $\pm 69.580$	5503 $\pm 126.75$	4793.83 $\pm 719.18$	5583.10 $\pm 80.370$
Cs	7752.87 $\pm 409.$	24.3106 $\pm 31.3$	155.661 $\pm 146.$	8206.94 $\pm 159.$	5419.04 $\pm 336.$	6341.96 $\pm 75.1$	6433.58 $\pm 152.$	4970.52 $\pm 351.$	6376.46 $\pm 63.7$
<b>Metal Major elements (wt%)</b>									
Fe	90.45 $\pm 0.34$	91.43 $\pm 0.38$	91.95 $\pm 0.16$	91.60 $\pm 0.11$	92.62 $\pm 0.18$	93.15 $\pm 0.21$	82.92 $\pm 1.01$	62.28 $\pm 0.63$	93.95 $\pm 0.13$
Ni	1.06 $\pm 0.03$	1.02 $\pm 0.05$	1.36 $\pm 0.04$	1.02 $\pm 0.01$	1.07 $\pm 0.02$	0.97 $\pm 0.02$	1.12 $\pm 0.36$	0.90 $\pm 0.05$	0.37 $\pm 0.11$
S	2.63 $\pm 0.20$	3.60 $\pm 0.41$	2.10 $\pm 0.25$	2.10 $\pm 0.03$	0.59 $\pm 0.17$	1.13 $\pm 0.23$	0.83 $\pm 1.16$	31.6 $\pm 0.40$	0.99 $\pm 0.08$
Si	0.00 $\pm 0.00$	0.01 $\pm 0.00$	0.01 $\pm 0.00$	0.06 $\pm 0.00$	0.01 $\pm 0.00$	0.08 $\pm 0.03$	14.3 $\pm 0.45$	0.21 $\pm 0.17$	0.00 $\pm 0.00$
O	0.02 $\pm 0.01$	0.08 $\pm 0.02$	0.00 $\pm 0.00$	0.03 $\pm 0.01$	0.02 $\pm 0.04$	0.01 $\pm 0.01$	0.02 $\pm 0.01$	3.96 $\pm 0.41$	0.00 $\pm 0.01$
C	5.61 $\pm 0.14$			4.95 $\pm 0.11$	5.46 $\pm 0.16$	4.43 $\pm 0.11$	0.55 $\pm 0.34$	0.80 $\pm 0.71$	4.46 $\pm 0.17$
Total	100	96.16	95.43	100	100	100	100	100	100
<b>Metal trace elements (ppm)</b>									
Li	<0.178	0.286 $\pm 0.04$	0.378 $\pm 0.12$	<0.107	<0.087	2.91 $\pm 0$	<0.057	977.4 $\pm 0$	<0.07
Na	<1.14	23.31 $\pm 13.4$	2.04 $\pm 0$	<0.79	<0.84	<0.76	<0.62	811.1 $\pm 0$	<0.75
K	<0.63	58.31 $\pm 29.7$	<0.585	<0.44	<0.5	<0.49	<0.41	297.7 $\pm 0$	<0.47
Rb	<0.0247	23.89 $\pm 16.8$	4.198 $\pm 4.00$	0.021 $\pm 0$	<0.025	<0.0211	<0.0169	266.1 $\pm 0$	<0.017
Cs	0.053 $\pm 0$	25.93 $\pm 10.8$	5.5 $\pm 2.78$	0.039 $\pm 0$	<0.0147	0.026 $\pm 0$	<0.0101	621.3 $\pm 0$	<0.0102
log ( $f_{O_2}$ ) ( $\Delta IW$ )	-0.39	-1.77	-2.32	-3.18	-0.39	-1.89	-3.89	-2.58	-1.81

CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

Run	212	221	222	311	312	411	412	421	422
Capsule	Gr								
P (Gpa)	2	2	2	2	2	2	2	2	2
T (K)	2084	2084	2084	2339	2339	2213	2213	2213	2213
<b>Silicate major elements (wt%)</b>									
SiO <sub>2</sub>	33.17 ±0.80	76.72 ±0.27	51.20 ±2.66	62.82 ±0.72	34.62 ±2.04	68.70 ±0.23	64.26 ±0.58	34.85 ±0.57	74.26 ±0.57
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50 ±0.31	1.61 ±0.04	3.03 ±0.63	1.66 ±0.07	1.2 ±0.07	1.67 ±0.05	1.77 ±0.02	1.81 ±0.33	1.61 ±0.04
FeO	41.57 ±0.98	0.491 ±0.06	12.92 ±1.33	6.836 ±0.64	40.97 ±2.74	6.02 ±0.48	5.224 ±0.38	38.70 ±1.78	0.41 ±0.16
MgO	17.85 ±0.83	16.91 ±0.24	26.35 ±3.00	20.25 ±0.35	19.71 ±2.82	16.49 ±0.15	20.31 ±0.13	19.59 ±1.15	18.8 ±0.46
CaO	1.50 ±0.20	1.25 ±0.06	2.05 ±0.18	1.62 ±0.06	0.92 ±0.22	1.24 ±0.04	1.57 ±0.04	1.39 ±0.16	1.41 ±0.05
NiO	0.01 ±0.0	0.00 ±0.0	0.00 ±0.0	0.00 ±0.0	0.00 ±0.0	0.01 ±0.0	0.00 ±0.0	0.00 ±0.0	0.00 ±0.0
SO <sub>2</sub>	0.14 ±0.07	0.23 ±0.02	0.03 ±0.01	0.05 ±0.01	0.08 ±0.00	0.06 ±0.02	0.05 ±0.01	0.07 ±0.05	0.27 ±0.02
Total	97.74	99.93	99.82	97.2	98.87	97.15	97.06	99.03	99.89
<b>Silicate trace elements (ppm)</b>									
Li	4783.27 ±341.66	851.214 ±61.109	16343.5 ±6312.5	5471.20 ±46.605	3587.49 ±40.100	6044.39 ±32.251	5312.98 ±51.721	10286.3 ±1907.3	1562.46 ±61.623
Na	1418.24 ±640.28	7923.05 ±320.43	10956.7 ±1474.7	12240.3 ±237.57	3310.73 ±1638.0	8514.66 ±58.018	12306.5 ±184.12	1930.61 ±253.74	9010.19 ±364.30
K	5869.61 ±537.69	5979.38 ±52.161	12045.6 ±1716.9	7196.94 ±130.05	5709.91 ±271.67	6459.17 ±67.823	8525.26 ±137.26	9130.41 ±235.27	7414.73 ±171.67
Rb	5279.86 ±643.75	5063.47 ±28.946	9423.15 ±1493.7	6272.84 ±123.65	3980.33 ±28.029	5238.44 ±31.609	6512.53 ±126.68	7210.81 ±363.71	5979.73 ±80.793
Cs	5515.52 ±611.	5692.71 ±70.1	9009.25 ±1658	7207.42 ±83.4	3740.3 ±44.3	6159.93 ±41.3	7598.69 ±100.	7815.01 ±429.	6917.85 ±80.3
<b>Metal Major elements (wt%)</b>									
Fe	93.83 ±0.34	81.75 ±4.10	61.27 ±0.63	93.47 ±0.23	59.84 ±2.20	93.41 ±0.62	86.07 ±11.4	93.50 ±0.32	81.80 ±0.45
Ni	0.76 ±0.22	0.73 ±0.37	0.6 ±0.03	1.07 ±0.04	0.32 ±0.03	1.04 ±0.30	2.02 ±0.39	1.09 ±0.28	1.38 ±0.71
S	0.82 ±0.09	0.49 ±0.85	33.7 ±0.76	0.93 ±0.18	22.8 ±2.52	0.97 ±0.22	8.58 ±12.9	0.84 ±0.08	0.49 ±0.50
Si	0.01 ±0	14.2 ±1.83	0.14 ±0.10	0.01 ±0.00	0.93 ±0.58	0.00 ±0.00	0.02 ±0.01	0.01 ±0.00	16.3 ±0.79
O	0.00 ±0.00	0.33 ±0.65	3.03 ±0.63	0.00 ±0.00	8.64 ±3.62	0.00 ±0.00	0.05 ±0.09	0.00 ±0.01	0.03 ±0.01
C	4.36 0.16	2.23 4.51	0.97 0.80	4.29 0.19	7.18 3.88	4.34 0.19	3.03 1.95	4.32 0.11	0.01 0.04
Total	100	100.0	100	100	100	99.99	100.0	100	100.3
<b>Metal trace elements (ppm)</b>									
Li	0.091 ±0	<0.088	871.8 ±0	<0.081	<0.057	<0.057	<0.057	<0.116	<0.07
Na	<0.53	<0.98	2371. ±0	<0.85	<0.62	<0.62	<0.62	<0.93	<0.69
K	<0.34	<0.62	1348. ±0	<0.52	<0.41	<0.41	<0.41	<0.54	<0.41
Rb	0.115 ±0	<0.0226	1274. ±0	<0.0189	<0.0169	<0.0169	<0.0169	<0.0221	<0.0153
Cs	0.197 ±0	<0.0138	1384. ±0	<0.0115	<0.0101	<0.0101	<0.0101	<0.0135	0.421 ±0
log ( <i>f</i> <sub>O<sub>2</sub></sub> ) (ΔIW)	-0.36	-3.75	-3.04	-1.99	-1.92	-2.08	-2.25	-0.45	-3.99
Run	511	512	521	522	611	612	621		
Capsule	Gr								

CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

P (Gpa)	2	2	2	2	2	2	2
T (K)	2426	2426	2426	2426	2002	2002	2002
<b>Silicate major elements (wt%)</b>							
SiO <sub>2</sub>	73.02 ±0.83	64.07 ±0.57	41.57 ±0.93	32.95 ±1.49	72.15 ±0.20	63.16 ±0.65	49.25 ±0.73
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.61 ±0.05	1.70 ±0.03	2.16 ±0.33	1.43 ±0.13	1.58 ±0.03	1.75 ±0.05	3.05 ±0.31
FeO	0.543 ±0.26	5.381 ±0.61	27.67 ±1.29	40.35 ±0.87	0.357 ±0.12	5.173 ±0.52	14.40 ±1.16
MgO	19.23 ±0.48	20.20 ±0.27	22.11 ±1.83	18.27 ±1.02	18.14 ±0.25	20.35 ±0.15	24.59 ±2.31
CaO	1.59 ±0.05	1.65 ±0.06	1.66 ±0.26	1.55 ±0.09	1.48 ±0.03	1.72 ±0.03	2.21 ±0.23
NiO	-0.0 ±0.0	0.00 ±0.0	0.00 ±0.0	0.01 ±0.0	0.00 ±0.0	0 ±0	-0.0 ±0.0
SO <sub>2</sub>	2.68 ±0.15	0.47 ±0.03	0.18 ±0.10	0.31 ±0.09	1.70 ±0.04	0.22 ±0.04	0.35 ±0.28
Total	100.8	97.81	98.50	97.27	99.29	97.01	99.19
<b>Silicate trace elements (ppm)</b>							
Li	2284.99 ±166.71	6520.55 ±111.69	10096.1 ±3262.9	7562.94 ±697.66	1411.43 ±81.731	6954.00 ±22.569	14508.6 ±1477.4
Na	8961.83 ±392.93	13564.9 ±203.67	12923.1 ±1900.4	3379.02 ±736.88	10151.4 ±301.77	13552.3 ±81.056	23056.4 ±2024.8
K	9366.08 ±304.51	9784.46 ±182.13	5637.39 ±671.79	8080.69 ±252.28	10876.6 ±276.29	11491.9 ±118.20	12295.1 ±1757.4
Rb	5822.32 ±182.67	6530.59 ±98.221	2869.23 ±701.02	5129.42 ±154.46	6036.74 ±187.17	6728.29 ±52.456	5313.55 ±792.82
Cs	6730.65 ±115.	7357.26 ±133.	3282.46 ±594.	5494.33 ±147.	6977.39 ±204.	7817.48 ±32.4	6350.68 ±918.
<b>Metal Major elements (wt%)</b>							
Fe	81.71 ±1.09	92.87 ±1.88	61.17 ±1.08	91.97 ±0.12	83.66 ±1.03	92.79 ±0.31	60.45 ±0.69
Ni	0.86 ±0.72	0.6 ±0.04	1.61 ±0.21	1.8 ±0.01	0.99 ±0.38	1.11 ±0.25	0.62 ±0.03
S	0.55 ±1.02	1.53 ±1.63	28.5 ±0.89	0.73 ±0.22	0.41 ±0.76	1.08 ±0.09	33.2 ±0.76
Si	16.3 ±0.90	0.07 ±0.11	0.70 ±0.48	0.01 ±0.00	13.7 ±1.83	0.02 ±0.00	0.08 ±0.08
O	0.00 ±0.01	0.06 ±0.11	6.48 ±0.88	0.01 ±0.00	0.01 ±0.01	0.01 ±0.01	3.21 ±0.48
C	0.30 0.29	4.64 0.20	1.27 0.75	5.26 0.15	0.91 0.42	4.76 0.13	2.12 1.35
Total	100	100	100	100	100	100	100
<b>Metal trace elements (ppm)</b>							
Li	<0.107	<0.057	2185. ±0	<0.126	<0.057	<0.1	1391. ±0
Na	<0.78	<0.62	1220. ±0	<0.96	<0.62	<0.86	1585 ±0
K	<0.46	<0.41	1035. ±0	<0.54	<0.41	<0.47	358.4 ±0
Rb	<0.02	<0.0169	833.1 ±0	<0.0211	<0.0169	<0.0174	283.7 ±0
Cs	<0.0122	<0.0101	1300. ±0	<0.0133	<0.0101	<0.0101	753.5 ±0
log ( <i>f</i> <sub>O<sub>2</sub></sub> ) (ΔIW)	-3.78	-2.19	-2.50	-0.33	-4.13	-2.17	-2.79

CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

Run	975	1025	1026	1027	979	986	1021	1028	1029	1204	1205	1206	1213	1216
Cap. P (Gpa)	4	5	5	5	4	6	6	8	8	5	5	5	5	5
T (K)	2073	2273	2273	2273	2075	2173	2173	2373	2373	2173	2173	2173	2673	2673
<b>Silicate major elements (wt%)</b>														
SiO <sub>2</sub>	48.2 ±0.43	50.53 ±0.52	43 ±0.89	54.05 ±0.39	48.2 ±0.85	47 ±0.76	49.75 ±1.2	47.84 ±0.82	47.41 ±0.71	40.3 ±0.65	37.09 ±1.25	39.15 ±1.4	35.76 ±0.79	40.54 ±0.71
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,72 ±0,22	4,99 ±0,40	3,59 ±0,42	3,83 ±0,10	4,14 ±0,46	5,80 ±0,42	2,60 ±0,25	4,06 ±0,39	4,31 ±0,24	3,05 ±0,41	1,73 ±0,47	1,74 ±0,25	1,99 ±0,39	1,89 ±0,24
FeO	7,54 ±0,17	9,61 ±0,22	13,8 ±0,63	0,32 ±0,04	8,86 ±0,55	8,00 ±0,51	9,50 ±0,62	9,12 ±0,53	0,31 ±0,02	3,72 ±0,25	7,72 ±0,51	7,83 ±0,62	9,54 ±0,89	7,31 ±0,02
MgO	36,39 ±0,55	28,41 ±0,83	33,93 ±0,82	35,76 ±0,49	35,41 ±0,77	34,45 ±0,85	33,86 ±0,85	34,41 ±0,78	37,73 ±0,95	50,52 ±1,20	50,26 ±1,92	48,38 ±2,11	48,93 ±1,25	47,73 ±0,95
CaO	2,77 ±0,13	3,09 ±0,15	2,60 ±0,21	3,05 ±0,05	2,57 ±0,38	2,55 ±0,32	1,90 ±0,21	2,45 ±0,24	2,55 ±0,15	1,23 ±0,18	1,96 ±0,43	1,53 ±0,24	2,19 ±0,43	2,55 ±0,15
NiO	0,19 ±0,0	0,13 ±0,0	0,14 ±0,0	<i>b.d.l</i>	0,14 ±0,0	0,14 ±0,0	0,13 ±0,0	0,10 ±0,0	<i>b.d.l</i>	0,03 ±0,0	0,08 ±0,0	0,06 ±0,0	0,06 ±0,0	<i>b.d.l</i>
SO <sub>2</sub>	<i>b.d.l</i>	0,11 ±0,03	0,75 ±0,06	0,81 ±0,10	0,69 ±0,10	<i>±n.d.</i>								
Total	99.91	99.59	99.56	100.1	100.0	98.66	98.03	99.33	95.84	99.03	99.69	99.52	99.24	100.7
<b>Silicate trace elements (ppm)</b>														
Li	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Na	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
K	3957 ±163	21842 ±365	17542 ±150	21270 ±120	2857 ±97	3068 ±284	2967 ±201	10984 ±524	15003 ±644	688 ±57	862 ±84	279 ±35	780 ±64	6608 ±244
Rb	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cs	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
<b>Metal Major elements (wt%)</b>														
Fe	59,07 ±1,10	73,78 ±0,82	53,01 ±1,20	82,56 ±0,64	64,54 ±0,24	56,11 ±0,90	61,59 ±0,84	60,05 ±1,10	83,97 ±0,66	91,98 ±1,10	82,53 ±1,08	76,88 ±1,84	82,26 ±1,44	89,59 ±0,66
Ni	36,5 ±0,79	19,7 ±0,69	21,7 ±1,10	0,07 ±0,01	31,9 ±0,22	40,5 ±0,58	16,4 ±0,82	19,4 ±0,67	0,16 ±0,02	6,24 ±0,23	7,87 ±0,58	7,63 ±0,80	8,39 ±0,57	9,08 ±0,50
S	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	23,7 ±0,82	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	21,5 ±0,78	19,1 ±0,24	<i>b.d.l</i>	1,38 ±0,05	8,73 ±1,26	14,4 ±1,04	7,77 ±1,20	<i>b.d.l</i>
Si	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	16,2 ±0,61	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	<i>b.d.l</i>	14,6 ±0,21	0,05 ±0,01	0,02 ±0,01	0,01 ±0,01	<i>b.d.l</i>	0,02 ±0,01
O	0,05 ±0,04	0,75 ±0,12	0,16 ±0,12	0,03 ±0,02	0,05 ±0,02	0,06 ±0,02	0,33 ±0,04	0,42 ±0,04	0,05 ±0,03	0,06 ±0,02	0,1 ±0,05	0,3 ±0,05	0,1 ±0,02	0,01 ±0,01
C	4,23 0,09	6,31 0,23	1,39 0,04	1,14 0,01										
Total	95.77	93.68	98.61	98.86	96.85	96.86	99.73	98.77	98.87	99.65	99.15	98.94	98.43	98.69
<b>Metal trace elements (ppm)</b>														
Li	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Na	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
K	109 ±11	122 ±8	196 ±26	171 ±12	45.6 ±5	37.34 ±4,5	826.3 ±110	269.9 ±25.1	335.7 ±24	10 ±1	23.3 ±2,5	22 ±3,0	16 ±1,0	79 ±6,0
Rb	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
Cs	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
log (f <sub>O<sub>2</sub></sub> ) (ΔIW)	-1.56	-1.48	-0.82	-4.42	-1.70	-1.64	-1.44	-1.45	-4.67	-2.77	-2.00	-1.90	-1.85	-2.19



CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

**Appendix B.** Compilation de l'ensemble des données expérimentale utilisé pour déterminer les coefficients de l'équation 2, présenté dans le Tableau 6. Les incertitudes associées aux données présentées ici, sont disponible dans le papier source

$D_K$	$\log(f_{O_2})$ ( $\Delta IW$ )	P (Gpa)	T (K)	$X_{S\ metal}$ (wt.%)	$X_{C\ metal}$ (wt.%)	$X_{Si\ metal}$ (wt.%)	$X_{O\ metal}$ (wt.%)
<i>This work</i>							
$2.24 \cdot 10^{-2}$	-4.87	8	2373	0.00	0.00	14.60	0.05
$8.04 \cdot 10^{-3}$	-4.82	5	2273	0.00	1.14	16.23	0.03
$1.45 \cdot 10^{-2}$	-2.79	5	2173	1.38	0.00	0.05	0.06
$1.20 \cdot 10^{-2}$	-2.18	5	2673	0.00	0.00	0.02	0.01
$2.70 \cdot 10^{-2}$	-2.06	5	2173	8.73	0.00	0.02	0.10
$7.89 \cdot 10^{-2}$	-1.98	5	2173	14.42	0.00	0.01	0.30
$2.05 \cdot 10^{-2}$	-1.87	5	2673	7.77	0.00	0.00	0.10
$2.75 \cdot 10^{-2}$	-1.79	4	2073	0.00	4.23	0.00	0.05
$5.59 \cdot 10^{-3}$	-1.77	5	2273	0.00	6.32	0.00	0.75
$1.60 \cdot 10^{-2}$	-1.72	4	2075	0.00	0.00	0.00	0.05
$1.22 \cdot 10^{-2}$	-1.69	6	2173	0.00	0.00	0.00	0.06
$2.46 \cdot 10^{-2}$	-1.64	8	2373	19.10	0.00	0.00	0.42
$2.78 \cdot 10^{-1}$	-1.62	6	2173	21.53	0.00	0.00	0.33
$1.12 \cdot 10^{-2}$	-1.17	5	2273	23.79	1.39	0.00	0.16
<i>Blanchard et al., 2017</i>							
$1.95 \cdot 10^{-2}$	-0.84	49	3500	4.13	0.00	1.10	6.79
$2.59 \cdot 10^{-2}$	-0.83	54	4000	5.19	0.00	1.74	7.73
$3.87 \cdot 10^{-2}$	-0.96	49	3700	0.00	0.00	5.78	9.14
$5.31 \cdot 10^{-2}$	-0.95	71	4000	4.12	0.00	1.60	9.20
$4.56 \cdot 10^{-2}$	-0.66	62	3600	8.76	0.00	1.43	10.17
$4.55 \cdot 10^{-2}$	-0.66	70	3700	8.08	0.00	1.23	10.41
$3.40 \cdot 10^{-2}$	-0.93	60	3800	0.00	0.00	3.12	10.54
$1.28 \cdot 10^{-1}$	-0.74	81	4000	10.39	0.00	2.71	12.11
$4.67 \cdot 10^{-2}$	-0.85	71	4100	0.00	0.00	3.45	12.38
<i>Bouhifd et al., 2007</i>							
$6.82 \cdot 10^{-3}$	-2.98	5	2173	0.00	0.00	0.05	0.00
$6.39 \cdot 10^{-2}$	-1.29	10	2173	38.10	0.00	0.00	0.00
$4.92 \cdot 10^{-2}$	-1.90	10	2173	38.90	0.00	0.19	0.20
$5.23 \cdot 10^{-2}$	-1.88	7.5	2173	37.90	0.00	0.10	0.55
$5.93 \cdot 10^{-3}$	-2.36	0	2173	0.00	0.00	0.14	0.66
$4.66 \cdot 10^{-2}$	-2.39	10	2173	38.90	0.00	0.06	0.75
$4.96 \cdot 10^{-2}$	-1.92	12.5	2173	38.20	0.00	0.05	0.95
$3.50 \cdot 10^{-2}$	-2.14	15	2173	37.80	0.00	0.10	1.00

CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN  
ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

---

$7.65 \cdot 10^{-3}$	-2.36	10	2173	0.00	0.00	0.28	1.00
$5.45 \cdot 10^{-3}$	-0.41	15	2173	0.00	0.00	0.34	1.00

*Corgne et al., 2007*

$7.25 \cdot 10^{-3}$	-1.79	7.7	2000	6.65	4.07	0.00	0.16
$6.96 \cdot 10^{-3}$	-1.73	3.6	1850	1.11	5.94	0.00	0.16
$7.05 \cdot 10^{-3}$	-1.60	1	1650	0.80	6.73	0.00	0.16
$6.18 \cdot 10^{-3}$	-1.66	7.7	2025	7.43	4.90	0.00	0.17
$5.47 \cdot 10^{-3}$	-1.63	1	1700	1.11	5.66	0.00	0.17
$6.26 \cdot 10^{-3}$	-1.45	1	1840	0.66	5.99	0.00	0.17
$6.63 \cdot 10^{-3}$	-1.68	7.7	2100	7.18	3.94	0.00	0.18
$4.82 \cdot 10^{-3}$	-1.66	1	1700	0.62	6.26	0.00	0.18
$8.03 \cdot 10^{-3}$	-1.77	3.6	1800	1.34	5.12	0.00	0.19
$6.51 \cdot 10^{-3}$	-1.76	7.7	2200	7.36	4.09	0.00	0.19
$9.59 \cdot 10^{-3}$	-1.71	3.6	2000	1.10	6.62	0.00	0.20
$9.60 \cdot 10^{-3}$	-1.78	3.6	2000	1.26	6.39	0.00	0.21
$8.88 \cdot 10^{-3}$	-1.61	1	1900	0.68	6.77	0.00	0.21
$8.09 \cdot 10^{-3}$	-1.73	3.6	2200	0.90	6.31	0.00	0.22
$6.22 \cdot 10^{-3}$	-1.61	3.6	2150	1.49	5.46	0.00	0.23
$1.29 \cdot 10^{-2}$	-1.42	3.6	2000	31.14	1.32	0.00	0.45
$1.61 \cdot 10^{-2}$	-1.47	3.6	1800	29.15	1.40	0.00	0.49
$1.09 \cdot 10^{-2}$	-1.33	3.6	2150	26.13	2.41	0.00	0.55
$8.70 \cdot 10^{-3}$	-1.43	3.6	1850	27.26	2.76	0.00	0.62
$1.24 \cdot 10^{-2}$	-1.30	1	1900	32.78	2.19	0.00	0.65
$1.47 \cdot 10^{-2}$	-1.29	1	1650	30.22	4.22	0.00	0.69
$1.83 \cdot 10^{-2}$	-1.35	1	1700	30.17	2.75	0.00	0.74
$1.08 \cdot 10^{-2}$	-1.30	1	1700	30.57	2.55	0.00	0.82
$1.13 \cdot 10^{-2}$	-1.49	3.6	2000	24.32	4.49	0.00	0.87
$2.25 \cdot 10^{-2}$	-1.15	1	1840	26.63	2.95	0.00	1.23
$1.93 \cdot 10^{-2}$	-1.43	3.6	2200	27.17	3.75	0.00	1.48

*Watanabe et al., 2014*

$1.20 \cdot 10^{-2}$	-2.91	27	3350	0.00	0.00	0.31	1.01
$7.57 \cdot 10^{-3}$	-2.67	37	2600	0.00	0.00	0.11	1.07
$1.73 \cdot 10^{-2}$	-2.41	46	3400	0.00	0.00	0.29	1.10
$5.67 \cdot 10^{-3}$	-3.73	27	2750	0.00	0.00	0.14	1.13
$1.21 \cdot 10^{-2}$	-2.67	46	3200	0.00	0.00	0.46	1.31
$1.96 \cdot 10^{-2}$	-3.49	28	2700	0.00	0.00	9.56	1.46
$7.66 \cdot 10^{-3}$	-3.07	28	2700	0.00	0.00	30.70	1.89
$1.20 \cdot 10^{-2}$	-2.64	28	2700	0.00	0.00	22.86	2.03
$9.10 \cdot 10^{-3}$	-2.84	28	2700	0.00	0.00	26.70	2.24
$6.19 \cdot 10^{-2}$	-2.77	48	3200	0.00	0.00	1.66	6.00

*Ohtani et al., 1997*

CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN  
ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

$5.13 \cdot 10^{-2}$	-2.14	27	2473	0.00	0.00	0.27	3.80
$2.46 \cdot 10^{-1}$	-1.42	20	2773	0.00	4.27	0.04	3.80
<i>Ohtani and Yurimoto, 1996</i>							
$9.80 \cdot 10^{-3}$	-1.04	20	2773	0.00	4.95	0.01	3.80
<i>Ito et al., 1993</i>							
$3.80 \cdot 10^{-2}$	-2.75	26	2600	0.00	0.00	3.13	0.00
<i>Hirao et al., 2006</i>							
$1.46 \cdot 10^{-1}$	-3.66	134	3773	0.00	0.00	0.32	1.43
$1.32 \cdot 10^{-2}$	-3.27	104	3627	0.00	0.00	0.53	0.41
<i>Guessmann and Wood, 2002</i>							
2.43	-2.52	2.5	1873	29.40	0.00	0.00	6.98
$3.27 \cdot 10^{-1}$	-2.18	2.5	1873	31.41	0.00	0.00	8.34
$1.24 \cdot 10^{-1}$	-3.09	2.5	1873	34.03	0.00	0.00	3.14
$1.39 \cdot 10^{-2}$	-3.86	2.5	1873	35.63	0.00	0.00	0.95
$3.51 \cdot 10^{-1}$	-2.71	2.5	1873	34.10	0.00	0.00	6.08
$1.21 \cdot 10^{-2}$	-4.53	2.5	1873	24.34	0.00	0.00	0.79
$1.24 \cdot 10^{-2}$	-1.40	2.5	1873	38.26	0.00	0.00	0.00
$7.16 \cdot 10^{-1}$	-2.19	2.5	2023	27.13	0.00	0.00	8.67
$1.89 \cdot 10^{-1}$	-2.15	2.5	1773	32.39	0.00	0.00	4.09
$9.91 \cdot 10^{-3}$	-1.46	2.5	1773	35.88	0.00	0.00	0.00
$8.66 \cdot 10^{-2}$	-2.62	24	2173	32.79	0.00	0.00	6.06
$9.73 \cdot 10^{-2}$	-2.37	8	2023	33.79	0.00	0.00	2.85
<i>Boujibar et al., 2019</i>							
$1.35 \cdot 10^{-4}$	-2.25	5	2173	1.26	2.29	10.37	0.04
$2.69 \cdot 10^{-3}$	-2.25	5	2173	28.14	0.90	0.42	0.32
$1.62 \cdot 10^{-2}$	-2.42	1	1773	1.38	0.47	2.68	0.19
$1.74 \cdot 10^{-2}$	-2.30	1	1873	0.35	2.50	1.67	0.10
$1.58 \cdot 10^{-2}$	-1.78	1	1923	0.03	1.02	2.41	0.10
$1.62 \cdot 10^{-2}$	-1.81	1	1973	0.58	4.59	2.04	0.01
$1.45 \cdot 10^{-3}$	-4.96	1	1973	0.01	1.10	20.82	0.01
$1.00 \cdot 10^{-3}$	-4.46	1	1973	0.02	1.84	13.65	0.02
$1.51 \cdot 10^{-2}$	-2.95	1	1973	0.40	2.56	7.82	0.03
$3.02 \cdot 10^{-2}$	-2.95	1	1973	35.70	1.94	0.22	1.31
$9.33 \cdot 10^{-3}$	-2.83	1	1973	0.49	2.36	8.82	0.04
$3.16 \cdot 10^{-2}$	-2.83	1	1973	36.61	0.67	0.01	0.19
$3.39 \cdot 10^{-3}$	-4.52	1	1973	0.00	0.45	26.00	0.07
<i>Steenstra et al., 2018</i>							
$7.13 \cdot 10^{-4}$	-1.46	1	1683	0.00	7.00	0.01	0.00
$6.57 \cdot 10^{-4}$	-1.13	1	1783	0.00	7.41	0.02	0.00

CHAPITRE 6. IMPACT DE LA FORMATION DU NOYAU SUR LE BUDGET EN  
ELEMENTS VOLATILS DE LA TERRE : APPORT DE L'ETUDE DU POTASSIUM

---

2.19 .10 <sup>-3</sup>	-1.29	1	1883	0.00	7.55	0.01	0.00
5.70 .10 <sup>-2</sup>	-2.63	1	1683	33.31	0.00	0.03	3.72
1.61 .10 <sup>-1</sup>	-2.85	1	1783	33.90	0.00	0.01	3.88
2.29 .10 <sup>-1</sup>	-2.90	1	1883	33.83	0.00	0.01	4.79
2.35 .10 <sup>-4</sup>	-2.76	1	1683	0.00	4.09	14.16	0.00
5.81 .10 <sup>-4</sup>	-5.34	1	1783	0.00	3.92	15.31	0.00
3.65 .10 <sup>-4</sup>	-5.94	1	1883	0.00	3.85	11.76	0.00
1.97 .10 <sup>-3</sup>	-2.55	1	1883	32.94	0.00	0.04	2.87
6.57 .10 <sup>-3</sup>	-3.06	1	1683	29.44	0.00	0.08	1.99
4.96 .10 <sup>-3</sup>	-2.77	1	1783	0.00	0.00	0.11	0.00
8.15 .10 <sup>-4</sup>	-2.83	1	1683	0.00	0.00	0.76	0.00
4.91 .10 <sup>-4</sup>	-1.24	1	1783	0.00	8.03	0.02	0.00
7.13 .10 <sup>-4</sup>	-0.94	1	1883	0.00	6.70	0.02	0.00

*Mills et al., 2007*

3.80 .10 <sup>-2</sup>	-1.90	5	2373	36.80	63.20	0.09	0.98
7.00 .10 <sup>-2</sup>	-1.80	5	2373	35.90	64.10	0.03	1.34
6.70 .10 <sup>-2</sup>	-2.20	5	2373	34.80	65.20	0.01	1.00
1.19 .10 <sup>-1</sup>	-2.20	5	2373	33.20	66.80	0.10	2.71
1.41 .10 <sup>-1</sup>	-2.30	5	2373	33.60	66.40	0.01	1.75
7.40 .10 <sup>-2</sup>	-2.30	5	2373	34.00	66.00	0.02	1.29
1.00 .10 <sup>-3</sup>	-2.40	5	2373	0.02	99.98	0.01	0.14
1.20 .10 <sup>-2</sup>	-2.10	5	2373	12.50	87.50	0.01	0.29
4.00 .10 <sup>-3</sup>	-1.90	5	2373	21.50	78.50	0.01	0.51
1.20 .10 <sup>-2</sup>	-1.90	5	2373	22.20	77.80	0.00	1.50
6.60 .10 <sup>-2</sup>	-1.90	5	2373	28.60	71.40	0.01	1.74
6.00 .10 <sup>-2</sup>	-2.10	5	2173	35.00	65.00	0.02	1.28
8.30 .10 <sup>-2</sup>	-2.20	5	2373	34.90	65.10	0.07	1.86
6.40 .10 <sup>-2</sup>	-2.20	5	2673	35.40	64.60	0.01	1.30
8.40 .10 <sup>-2</sup>	-2.10	5	2673	34.60	65.40	0.05	1.65
1.60 .10 <sup>-2</sup>	-4.60	5	2373	15.40	84.60	8.10	0.25
7.00 .10 <sup>-3</sup>	-4.20	5	2373	22.00	78.00	0.95	0.20
6.01 .10 <sup>-1</sup>	-4.00	5	2373	28.80	71.20	0.13	2.30
3.90 .10 <sup>-2</sup>	-4.20	5	2373	30.80	0.00	0.01	0.52
2.32 .10 <sup>-1</sup>	-2.20	5	2673	34.40	0.00	0.02	3.60
2.45 .10 <sup>-1</sup>	-2.40	15	2673	33.90	66.10	0.09	1.45

# CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

## **1 Apport des éléments lithophiles à notre compréhension de la formation et composition du noyau terrestre.**

Il est aujourd'hui admis que la ségrégation du noyau terrestre s'est réalisée toute au long de l'accrétion terrestre. Le noyau s'est donc séparé du manteau à mesure que la planète croît à partir de matériel dont la composition chimique reste encore source de discussions. Dans ce contexte, nous nous sommes attachés à comprendre ce que les éléments lithophiles pouvaient nous apprendre sur les conditions de formation du noyau terrestre, ainsi que sa composition.

L'ensemble de ce travail se fonde sur une importante production expérimentale. Au total près de 65 échantillons résultats d'un équilibre métal-silicate d'un matériel chondritique, ont été synthétisés et utilisés pour ces différentes études. Nous avons ensuite compilé l'ensemble des données de coefficients de partage réalisé à ce jour, établissant ainsi la banque de données de partage métal-silicate et sulfure-silicate la plus exhaustive existant à ce jour, concernant les éléments étudiés ici. Il nous a ensuite été possible de paramétrer les coefficients de partage de ces éléments lithophiles en fonction de divers paramètres thermodynamiques et chimiques, et d'établir clairement le comportement de ces éléments lors de la formation du noyau métallique, au cours de l'accrétion terrestre. Ces paramétrisations ont ensuite été intégrées à un modèle de formation continue du noyau que nous avons développé et utilisé tout le long de cette étude, en y intégrant les nouvelles paramétrisations au fur et à mesure de leurs développements, dans l'objectif de proposer un unique modèle cohérent de formation des grands réservoirs terrestres.

Dans l'introduction, nous avons établi 4 sous problématiques liées à l'accrétion terrestre. Les différentes études menées ici sur les éléments lithophiles ont permis d'établir plusieurs éléments de réponses :

- *Quelles contraintes peuvent apporter les éléments lithophiles concernant la/les compositions du matériel primitif constitutif de la Terre ?*

Nous avons pu établir plusieurs contraintes concernant la composition chimique des briques élémentaires de la Terre. Nous avons démontré que le rapport Th/U de la BSE est mieux reproduit en considérant que l'accrétion terrestre s'est majoritairement faite (80-90%) à partir de matériaux réduits ayant une composition de type EL plutôt que EH. De même, nous montrons que les briques élémentaires de la Terre devaient présenter un motif d'appauvrissement en éléments volatils similaire à celui observé sur Terre aujourd'hui, non référencé encore parmi les compositions chondritiques connues.

- *Les comportements suivis par les éléments lithophiles dans le contexte de l'accrétion terrestre permettent-ils de mieux contraindre les conditions de formation du noyau ?*

Les comportements montrés par les différents éléments dits lithophiles étudiés ici, ne permettent pas de définir de nouvelles contraintes concernant les conditions de pressions et températures ou de  $f_{O_2}$  auxquelles s'est déroulée la différenciation métal-silicate, au cours de l'accrétion terrestre. Les partages observés restent cependant compatibles avec les contraintes précédemment établies.

Ces différents travaux ont également été l'occasion de réévaluer l'impact de l'accrétion tardive de matériel riche en soufre sur ces éléments. La paramétrisation du coefficient de partage des éléments du groupe des terres rares a permis de démontrer que ces éléments ne pouvaient pas être fractionnés lors de la formation du noyau, même lors d'un épisode d'accrétion tardif de matériel riche en soufre. Un tel événement ne peut pas être invoqué pour justifier d'un fractionnement entre Sm et Nd dans la BSE (suggéré pour expliquer l'excès de  $^{142}\text{Nd}$  dans les échantillons terrestres par rapport aux chondrites). De même, l'apport de soufre au noyau terrestre ne peut permettre l'assimilation d'éléments radioactifs (U, Th, K) en quantité suffisante pour générer la géodynamo terrestre.

La paramétrisation du comportement de l'uranium nous a également permis de soulever un questionnement autour de la valence de cet élément dans nos échantillons, et par extension au cours de l'accrétion terrestre. Un changement de valence (+2 et +4) est envisageable aux alentours d'une  $f_{O_2} \approx IW - 2$ . Cette hypothèse, sera éprouvée par de nouvelles analyses XANES, qui fourniront les premières mesures directes de valence de U en conditions aussi réductrices ( $< IW$ ).

- *La répartition de ces différents éléments entre réservoir silicaté et réservoir métallique est-elle en adéquation avec les différents modèles de composition de la Terre silicatée et apporte-t-elle des contraintes quant à la composition du noyau ?*

Nous avons démontré que le rapport Th/U de la BSE constitue une contrainte sur la composition du noyau en éléments légers. L'abondance en O dans la phase métallique générant un fractionnement entre Th et U, il est possible de reproduire le rapport mesuré dans la BSE si le noyau ne contient pas plus de 4 wt% de O.

L'étude des éléments du groupe des terres rares nous a également permis de discuter la composition de la BSE. Pour ceci nous avons construit une Terre à partir de constituants (chondrites) qui doivent satisfaire les contraintes isotopiques (anomalies nucléosynthétiques). Ainsi nous démontrons qu'il n'est pas possible de reproduire les modèles présentant une abondance en éléments lithophiles réfractaires dans la BSE résultant d'un enrichissement par rapport aux compositions CI supérieures à 2.10, modèles construits à partir des compositions chimiques des échantillons terrestres (manteau supérieur) et d'hypothèses cosmo-géochimiques. Dans ces modèles, l'abondance de la plupart des éléments réfractaires lithophiles est calculée par le biais de ce facteur d'enrichissement. Ainsi nous proposons des concentrations légèrement plus faibles pour ces éléments dans la BSE. De même, dans ces modèles, les concentrations de la plupart des éléments sont calculé à partir des abondances d'élément lithophiles réfractaires, ce qui étend ce biais à la plupart des éléments du modèle. Nous avons montré cela pour K, ce dernier étant déduit de la concentration de U et du rapport K/U calculés pour la BSE. Il n'est pas possible de reproduire les concentrations en K dans la BSE proposé par les modèles présentant les facteurs d'enrichissement supérieurs à 2.10.

- *Quel est l'impact de la formation du noyau sur l'appauvrissement observé de la Terre silicatée par rapport au matériel primitif en éléments volatils ? Peut-on déterminer une chronologie relative entre les différents processus ayant affecté la composition de la Terre silicatée au cours de sa formation ?*

La Terre est appauvrie en éléments volatils par rapport à la nébuleuse solaire, mais également par rapport à toutes les compositions chondritiques mesurées à ce jour. Nous montrons ici que, bien que le noyau puisse contenir une fraction non négligeable du budget global de la Terre en K (jusqu'à 15%), l'appauvrissement de la BSE en K dû à la formation du noyau reste bien négligeable en comparaison de son appauvrissement par volatilisation. A la suite de notre

étude, nous montrons que la Terre ne peut être le résultat de l'accrétion de matériel riche en éléments volatils à hauteur des chondrites, pour ensuite perdre ces éléments lors d'impacts tardifs. A l'inverse, les impacteurs ayant formé la Terre devaient déjà présenter un appauvrissement similaire à celui mesuré sur Terre aujourd'hui, celui-ci ayant pu être accentué par les impacts tardifs ayant marqué la fin de l'accrétion terrestre comme en atteste les fractionnements isotopiques mesurés entre la Terre et son satellite naturel.

### **2 Perspectives et généralisation de cette étude.**

L'étude du comportement des éléments lithophiles lors de la formation du noyau apportent de nouvelles contraintes aux modèles de formation de la Terre et de composition de ses réservoirs. Généraliser ces travaux à d'autres éléments classiquement considérés comme lithophiles présente donc potentiellement plusieurs intérêts.

Le chapitre 6 de ce manuscrit est ici présenté comme une étude préliminaire. Ce travail originellement pensé pour être appliqué au 5 premiers éléments alcalins, fut finalement restreint au potassium. En effet, les échantillons s'intéressant à ces éléments ont montré des concentrations qui se sont révélées inférieures aux limites de détection du LA-ICPMS. De nouvelles analyses seront prochainement réalisées sur ces derniers. Si elles se révèlent infructueuses, de nouveaux échantillons seront synthétisés, à partir de nouvelles poudres, beaucoup plus enrichies en éléments alcalins. L'objectif ici est, dans un premier temps de pouvoir clairement quantifier l'abondance de ces éléments sur Terre et le rôle potentiel du noyau dans le fractionnement observé de certains d'entre eux (en particulier Cs) par rapport au motif d'appauvrissement de la BSE en éléments volatils. Il s'agira ensuite d'étudier l'impact de cet appauvrissement dans différents scénarii d'accrétion terrestre, afin de mieux contraindre la chronologie et l'importance des différents événements ayant pu provoquer l'appauvrissement de la BSE en ces éléments volatils.

Les éléments réfractaires ont également un rôle à jouer dans notre compréhension de la formation et de la composition des différents réservoirs terrestres. Nous avons vu avec les éléments du groupe des terres rares que les modèles de composition de la Terre proposant les enrichissements les plus élevés en éléments lithophiles réfractaires sont incompatibles avec une Terre formée de matériel chondritique en accord avec les signatures isotopiques de la Terre. Il s'agit ici d'une contrainte forte pour attester de la pertinence d'un modèle de

composition terrestre qui doit être capable d'accorder observations cosmochimiques et observations pétrologiques (péridotites mantelliques), tout en considérant le caractère fluctuant du comportement d'un élément en fonction des conditions de formation du noyau. Par exemple, il a été démontré que le Ta et Nb présente un caractère sidérophile dans les conditions réductrices compatibles avec le début de l'accrétion terrestre (Cartier et al., 2014, 2015). Pourtant, l'abondance de cet élément dans la BSE proposée par la plupart des modèles est le résultat d'une simple application d'un facteur d'enrichissement aux concentrations mesurées dans les chondrites, comme pour tout élément réfractaire considéré comme lithophile (Lyubetskaya and Korenaga, 2007; McDonough and Sun, 1995). Généraliser cette approche à l'ensemble des éléments réfractaires fournirait une contrainte forte pour aboutir à un modèle de composition terrestre accordant observations pétrographiques du manteau, analyses isotopiques de matériel terrestre et extraterrestre, et le partage des éléments en contexte d'accrétion.

Pour terminer, des analyses seront prochainement réalisées sur des données XANES, afin de clairement contraindre la valence de l'uranium et du thorium en milieu réducteur (<IW). Ces résultats devraient apporter une réponse au débat actuel concernant l'état d'oxydation de ces éléments dans les échantillons expérimentaux.



# REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

## A

- Achterberg, E. van, Ryan, C.G., Jackson, S., and Griffin, W.L. (2001). Data reduction software for LA-ICP-MS. In *Laser-Ablation- ICPMS in the Earth Sciences, Principles and Applications*, pp. 239–243.
- Albarède, F. (2009). Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature* 461, 1227–1233.
- 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, 44–52.
- Albarède, F., Albalat, E., and Lee, C.-T.A. (2015). An intrinsic volatility scale relevant to the Earth and Moon and the status of water in the Moon. *Meteoritics & Planetary Science* 50, 568–577.
- Allègre, C., Poirier, J.-P., Humler, E., and Hofmann, A. (1995). The chemical composition of Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 134, 515–526.
- Allègre, C., Manhès, G., and Lewin, É. (2001). Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics. *Earth and Planetary Science Letters* 185, 49–69.
- Andersen, M.B., Elliott, T., Freymuth, H., Sims, K.W.W., Niu, Y., and Kelley, K.A. (2015). The terrestrial uranium isotope cycle. *Nature* 517, 356–359.
- Andrault, 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 and Planetary Science Letters* 304, 251–259.
- Andrault, D., Petitgirard, S., Lo Nigro, G., Devidal, J.-L., Veronesi, G., Garbarino, G., and Mezouar, M. (2012). Solid–liquid iron partitioning in Earth’s deep mantle. *Nature* 487, 354–357.
- Andreasen, R., Sharma, M., Subbarao, K.V., and Viladkar, S.G. (2008). Where on Earth is the enriched Hadean reservoir? *Earth and Planetary Science Letters* 266, 14–28.
- Arevalo, R., McDonough, W.F., and Luong, M. (2009). The K/U ratio of the silicate Earth: Insights into mantle composition, structure and thermal evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 278, 361–369.

**B**

---

- Badro, J., Brodholt, J.P., Piet, H., Siebert, J., and Ryerson, F.J. (2015). Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proceedings of the National Academy of Sciences* *112*, 12310–12314.
- Barin, I., Sauert, F., Schultze-Rhonhof, E., and Sheng, W.S. (1989). *Thermochemical Data of Pure Substances, Part I and Part II*.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Moynier, F., Bollinger, C., Liorzou, C., and Bayon, G. (2012). Geochemistry of CI chondrites: Major and trace elements, and Cu and Zn Isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *83*, 79–92.
- Barrat, J.A., Zanda, B., Jambon, A., and Bollinger, C. (2014). The lithophile trace elements in enstatite chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *128*, 71–94.
- Bennett, N., M. Brennan, J., and Koga, K. (2014). The solubility of platinum in silicate melt under reducing conditions: Results from experiments without metal inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *133*, 422–442.
- Bermingham, K.R., Worsham, E.A., and Walker, R.J. (2018). New insights into Mo and Ru isotope variation in the nebula and terrestrial planet accretionary genetics. *Earth and Planetary Science Letters* *487*, 221–229.
- Birck, J.L., Rotaru, M., and Allègre, C.J. (1999).  $^{53}\text{Mn}$ - $^{53}\text{Cr}$  evolution of the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *63*, 4111–4117.
- Blanchard, I., Badro, J., Siebert, J., and Ryerson, F.J. (2015). Composition of the core from gallium metal–silicate partitioning experiments. *Earth and Planetary Science Letters* *427*, 191–201.
- Blanchard, I., Siebert, J., Borensztajn, S., and Badro, J. (2017). The solubility of heat-producing elements in Earth’s core. *Geochemical Perspectives Letters* 1–5.
- Blichert-Toft, J., Zanda, B., Ebel, D.S., and Albarède, F. (2010). The Solar System primordial lead. *Earth and Planetary Science Letters* *300*, 152–163.
- Borg, L.E., Connelly, J.N., Boyet, M., and Carlson, R.W. (2011). Chronological evidence that the Moon is either young or did not have a global magma ocean. *Nature* *477*, 70–72.
- Borg, L.E., Gaffney, A.M., Kruijjer, T.S., Marks, N.A., Sio, C.K., and Wimpenny, J. (2019). Isotopic evidence for a young lunar magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters* *523*, 115706.

- Bouhifd, M.A., 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 and Planetary Science Letters* 209, 245–255.
- Bouhifd, M.A., and Jephcoat, A.P. (2011). Convergence of Ni and Co metal–silicate partition coefficients in the deep magma-ocean and coupled silicon–oxygen solubility in iron melts at high pressures. *Earth and Planetary Science Letters* 307, 341–348.
- Bouhifd, M.A., Gautron, L., Bolfan-Casanova, N., Malavergne, V., Hammouda, T., Andraut, D., and Jephcoat, A.P. (2007). Potassium partitioning into molten iron alloys at high-pressure: Implications for Earth’s core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 160, 22–33.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 114, 13–28.
- Bouhifd, M.A., 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 and Planetary Science Letters* 413, 158–166.
- 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 and Planetary Science Letters* 391, 42–54.
- Boujibar, A., Bolfan, N., Andraut, D., Bouhifd, M., Trcera, N., 2016. Incorporation of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in bridgmanite during magma ocean crystallization. *American Mineralogist* 101, 1560–1570. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5561>
- Boujibar, A., Habermann, M., Righter, K., Ross, D.K., Pando, K., Righter, M., Chidester, B.A., and Danielson, L.R. (2019). U, Th, and K partitioning between metal, silicate, and sulfide and implications for Mercury’s structure, volatile content, and radioactive heat production. *American Mineralogist* 104, 1221–1237.
- Bouvier, A., and Boyet, M. (2016). Primitive Solar System materials and Earth share a common initial <sup>142</sup>Nd abundance. *Nature* 537, 399–402.
- Bouvier, A., and Wadhwa, M. (2010). The age of the Solar System redefined by the oldest Pb–Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience* 3, 637–641.
- Boyet, M., and Carlson, R. (2007). A highly depleted Moon or a non-magma origin for the lunar crust? *Earth and Planetary Science Letters* 262, 505–516.
- Boyet, M., and Carlson, R.W. (2005). <sup>142</sup>Nd Evidence for Early (4.53 Ga) Global Differentiation of the Silicate Earth. *Science* 309, 576–581.

- Boyet, M., Blichert-Toft, J., Rosing, M., Storey, M., Télouk, P., and Albarède, F. (2003).  $^{142}\text{Nd}$  evidence for early Earth differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* 214, 427–442.
- Boyet, M., Bouvier, A., Frossard, P., Hammouda, T., Garçon, M., and Gannoun, A. (2018). Enstatite chondrites EL3 as building blocks for the Earth: The debate over the  $^{146}\text{Sm}$ – $^{142}\text{Nd}$  systematics. *Earth and Planetary Science Letters* 488, 68–78.
- Brasser, R., Dauphas, N., and Mojzsis, S.J. (2018). Jupiter’s Influence on the Building Blocks of Mars and Earth. *Geophysical Research Letters* 45, 5908–5917.
- Braukmüller, N., Wombacher, F., Hezel, D.C., Escoube, R., and Münker, C. (2018). The chemical composition of carbonaceous chondrites: Implications for volatile element depletion, complementarity and alteration. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 239, 17–48.
- Braukmüller, N., Wombacher, F., Funk, C., and Münker, C. (2019). Earth’s volatile element depletion pattern inherited from a carbonaceous chondrite-like source. *Nature Geoscience* 12, 564–568.
- Brearley, A.J., and Jones, R.H. (1998). Chondritic meteorites. In *Planetary Materials, Reviews in Mineralogy*, (Mineralogical Society of America, Washington, DC.), pp. 313–398.
- Brenan, J.M., and McDonough, W.F. (2009). Core formation and metal–silicate fractionation of osmium and iridium from gold. *Nature Geoscience* 2, 798.
- Burkhardt, C., Kleine, T., Oberli, F., Pack, A., Bourdon, B., and Wieler, R. (2011). Molybdenum isotope anomalies in meteorites: Constraints on solar nebula evolution and origin of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 312, 390–400.
- Burkhardt, C., Borg, L.E., Brennecka, G.A., Shollenberger, Q.R., Dauphas, N., and Kleine, T. (2016). A nucleosynthetic origin for the Earth’s anomalous  $^{142}\text{Nd}$  composition. *Nature* 537, 394–398.
- Burnham, A.D., and Berry, A.J. (2014). The effect of oxygen fugacity, melt composition, temperature and pressure on the oxidation state of cerium in silicate melts. *Chemical Geology* 366, 52–60.
- Burnham, A.D., Berry, A.J., Halse, H.R., Schofield, P.F., Cibir, G., and Mosselmans, J.F.W. (2015). The oxidation state of europium in silicate melts as a function of oxygen fugacity, composition and temperature. *Chemical Geology* 411, 248–259.

## C

- Cameron, A.G.W. (1962). Formation of the solar nebula. *Icarus* *1*, 339–342.
- Campbell, I.H., and St C. O’Neill, H. (2012). Evidence against a chondritic Earth. *Nature* *483*, 553–558.
- Canup, R.M., and Asphaug, E. (2001). Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth’s formation. *Nature* *412*, 708–712.
- Cartier, C., and Wood, B.J. (2019). The Role of Reducing Conditions in Building Mercury. *Elements* *15*, 39–45.
- Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Bouhifd, M.A., and Devidal, J.-L. (2014). Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nature Geoscience* *7*, 573–576.
- Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Mathon, O., Testemale, D., and Moine, B.N. (2015). Evidence for Nb<sup>2+</sup> and Ta<sup>3+</sup> in silicate melts under highly reducing conditions: A XANES study. *American Mineralogist* *100*, 2152–2158.
- Chambers, J.E. (2004). Planetary accretion in the inner Solar System. *Earth and Planetary Science Letters* *223*, 241–252.
- Charlier, B., and Namur, O. (2019). The Origin and Differentiation of Planet Mercury. *Elements* *15*, 9–14.
- Chaussidon, M., and Liu, M.-C. (2015). Timing of Nebula Processes That Shaped the Precursors of the Terrestrial Planets. In *The Early Earth*, (American Geophysical Union (AGU)), pp. 1–26.
- Chaussidon, M., Libourel, G., and Krot, A.N. (2008). Oxygen isotopic constraints on the origin of magnesian chondrules and on the gaseous reservoirs in the early Solar System. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *72*, 1924–1938.
- Chidester, B.A., Rahman, Z., Righter, K., and Campbell, A.J. (2017). Metal–silicate partitioning of U: Implications for the heat budget of the core and evidence for reduced U in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *199*, 1–12.
- Chou, C.-L. (1978). Fractionation of Siderophile Elements in the Earth’s Upper Mantle. *Proceedings of the 9th lunar and planetary science conference* *1*, 219–230.
- Cicconi, M.R., Giuli, G., Paris, E., Ertel-Ingrisch, W., Ulmer, P., and Dingwell, D.B. (2012). Europium oxidation state and local structure in silicate glasses. *American Mineralogist* *97*, 918–929.

- Ciesla, F., and Cuzzi, J. (2006). The evolution of the water distribution in a viscous protoplanetary disk. *Icarus* 181, 178–204.
- Clayton, R.N., and Mayeda, T.K. (1999). Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63, 2089–2104.
- Clayton, R.N., Grossman, L., and Mayeda, T.K. (1973). A Component of Primitive Nuclear Composition in Carbonaceous Meteorites. *Science* 182, 485.
- Clesi, V., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Manthilake, G., Fabbriozio, A., and Andrault, D. (2016). Effect of H<sub>2</sub>O 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.
- Clesi, V., Bouhifd, M.A., Bolfan-Casanova, N., Manthilake, G., Schiavi, F., Raepsaet, C., Bureau, H., Khodja, H., and Andrault, D. (2018). Low hydrogen contents in the cores of terrestrial planets. *Science Advances* 4, e1701876.
- Connelly, J.N., Bizzarro, M., Krot, A.N., Nordlund, A., Wielandt, D., and Ivanova, M.A. (2012). The Absolute Chronology and Thermal Processing of Solids in the Solar Protoplanetary Disk. *Science* 338, 651–655.
- Corgne, A., Keshav, S., Fei, Y., and McDonough, W.F. (2007). How much potassium is in the Earth’s core? New insights from partitioning experiments. *Earth and Planetary Science Letters* 256, 567–576.
- Corgne, A., Wood, B.J., and Fei, Y. (2008). C- and S-rich molten alloy immiscibility and core formation of planetesimals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 2409–2416.
- Corgne, A., Siebert, J., and Badro, J. (2009). Oxygen as a light element: A solution to single-stage core formation. *Earth and Planetary Science Letters* 288, 108–114.
- Cottrell, E., Walter, M., and Walker, D. (2009). Metal–silicate partitioning of tungsten at high pressure and temperature: Implications for equilibrium core formation in Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 281, 275–287.
- Cuzzi, J.N., and Zahnle, K.J. (2004). Material enhancement in protoplanetary nebulae by particle drift through evaporation fronts. *ApJ* 614, 490–496.

---

## D

---

- Dauphas, N. (2017). The isotopic nature of the Earth’s accreting material through time. *Nature* 541, 521–524.

- Dauphas, N., and Pourmand, A. (2015). Thulium anomalies and rare earth element patterns in meteorites and Earth: Nebular fractionation and the nugget effect. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *163*, 234–261.
- 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 and Planetary Science Letters* *407*, 96–108.
- Davis, A.M., and Richter, F.M. (2014). Condensation and Evaporation of Solar System Materials. In *Treatise on Geochemistry*, (Elsevier), pp. 335–360.
- Deguen, R., Landeau, M., and Olson, P. (2014). Turbulent metal–silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth and Planetary Science Letters* *391*, 274–287.
- Drake, M.J., and Richter, K. (2002). Determining the composition of the Earth. *Nature* *416*, 39–44.
- Drake, M.J., and Weill, D. (1974). Partition of Sr, Ba, Ca, Y,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ , and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study. 24.
- Dreibrus, G., and Palme, H. (1996). Cosmochemical constraints on the sulfur content in the Earth's core. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *60*, 1125–1130.
- Dullemond, C.P., and Monnier, J.D. (2010). The inner regions of protoplanetary disks. *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* *48*, 205–239.

---

## E-F

---

- Eugster, H.P. (1957). Heterogeneous Reactions Involving Oxidation and Reduction at High Pressures and Temperatures. *Journal of Chemical Physics* *26*, 1760–1761.
- Eugster, H.P., and Wones, D.R. (1962). Stability relations of the ferruginous biotite, annite. *Journal of Petrology* *3*, 82–125.
- Farges, F., Ponader, C.W., Calas, G., and Brown Jr, Gordon.E. (1992). Structural environments of incompatible elements in silicate glass/melt systems: U(IV), U(V) et U(VI). *Geochimica et Cosmochimica Acta* *56*, 4205–4220.
- Feigelson, E.D., and Montmerle, T. (1999). High-Energy Processes in Young Stellar Objects. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* *37*, 363–408.
- Fiquet, G., Auzende, A.L., Siebert, J., Corgne, A., Bureau, H., Ozawa, H., and Garbarino, G.

- (2010). Melting of Peridotite to 140 Gigapascals. *Science* 329, 1516.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 167, 177–194.
- Fischer, R.A., Campbell, A.J., and Ciesla, F.J. (2017). Sensitivities of Earth’s core and mantle compositions to accretion and differentiation processes. *Earth and Planetary Science Letters* 458, 252–262.
- Fitoussi, C., and Bourdon, B. (2012). Silicon Isotope Evidence Against an Enstatite Chondrite Earth. *Science* 335, 1477–1480.

---

## G

---

- Gagnon, J.E., Fryer, B.J., Samson, I.M., and Williams-Jones, A.E. (2008). Quantitative analysis of silicate certified reference materials by LA-ICPMS with and without an internal standard. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, 1529.
- Gale, A., Dalton, C.A., Langmuir, C.H., Su, Y., and Schilling, J.-G. (2013). The mean composition of ocean ridge basalts: MEAN MORB. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 489–518.
- Gessmann, C.K., Wood, B.J., Rubie, D.C., and Kilburn, M.R. (2001). Solubility of silicon in liquid metal at high pressure: implications for the composition of the Earth’s core. *Earth and Planetary Science Letters* 184, 367–376.
- Glazov, V.M., and Shchelikov, O.D. (2000). Volume changes during melting and heating of silicon and germanium melts. *High Temperature* 38, 405–412.
- Gomes, R., Levison, H.F., Tsiganis, K., and Morbidelli, A. (2005). Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature* 435, 466–469.
- Grossman, L. (1972). Condensation in the primitive solar nebula. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36, 597–619.
- Grossman, J.N., and Wasson, J.T. (1983). Refractory precursor components of Semarkona chondrules and the fractionation of refractory elements among chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47, 759–771.
- Grossman, L., Ebel, D.S., Simon, S.B., Davis, A.M., Richter, F.M., and Parsad, N.M. (2000). Major element chemical and isotopic compositions of refractory inclusions in C3

- chondrites: the separate roles of condensation and evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *64*, 2879–2894.
- Grossman, L., Ebel, D.S., and Simon, S.B. (2002). Formation of refractory inclusions by evaporation of condensate precursors. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *66*, 145–161.
- Grossman, L., Beckett, J.R., Fedkin, A.V., Simon, S.B., and Ciesla, F.J. (2008). Redox Conditions in the Solar Nebula: Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. *78*.
- Grutzeck, M., Kridelbaugh, S., and Weill, D. (1974). The distribution of Sr and REE between diopside and silicate liquid. *Geophysical Research Letters* *1*, 273–275.
- Gubbins, D., Alfè, D., Masters, G., Price, G.D., and Gillan, M.J. (2003). Can the Earth's dynamo run on heat alone? *Geophysical Journal International* *155*, 609–622.
- Guessmann, C.K., and Wood, B.J. (2002). Potassium in the Earth's core? *Earth and Planetary Science Letters* *200*, 63–78.

---

## H

---

- Halliday, A.N. (2004). Mixing, volatile loss and compositional change during impact-driven accretion of the Earth. *Nature* *427*, 505–509.
- Hammouda, T. (2003). High-pressure melting of carbonated eclogite and experimental constraints on carbon recycling and storage in the mantle. *Earth and Planetary Science Letters* *214*, 357–368.
- Herwartz, D., Pack, A., Friedrichs, B., and Bischoff, A. (2014). Identification of the giant impactor Theia in lunar rocks. *Science* *344*, 1146.
- Hin, R.C., Coath, C.D., Carter, P.J., Nimmo, F., Lai, Y.-J., Pogge von Strandmann, P.A.E., Willbold, M., Leinhardt, Z.M., Walter, M.J., and Elliott, T. (2017). Magnesium isotope evidence that accretional vapour loss shapes planetary compositions. *Nature* *549*, 511.
- Hirao, N., Ohtani, E., Kondo, T., Endo, N., Kuba, T., Suzuki, T., and Kikegawa, T. (2006). Partitioning of potassium between iron and silicate at the core-mantle boundary. *Geophysical Research Letters* *33*.
- Hirose, K., Labrosse, S., and Hernlund, J. (2013). Composition and State of the Core. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* *41*, 657–691.
- Holzheid, A., Palme, H., and Chakraborty, S. (1997). The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. *Chemical Geology* *139*, 21–38.

- Hubbard, A., and Ebel, D.S. (2014). Protoplanetary dust porosity and FU Orionis outbursts: Solving the mystery of Earth's missing volatiles. *Icarus* 237, 84–96.
- Humayun, M., and Clayton, R.N. (1995). Potassium isotope cosmochemistry: Genetic implications of volatile element depletion. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2131–2148.
- Huss, G.R., and Lewis, R.S. (1995). Presolar diamond, Sic, and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 115–160.

---

## I-J-K

---

- Ingrao, N.J., Hammouda, T., Boyet, M., Gaborieau, M., Moine, B.N., Vlastelic, I., Bouhifd, M.A., Devidal, J.-L., Mathon, O., Testemale, D., et al. (2019). Rare Earth Element Partitioning Between Sulphides and Melt: Evidence for  $\text{Yb}^{2+}$  and  $\text{Sm}^{2+}$  in EH Chondrites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Ito, E., Morooka, K., and Ujike, O. (1993). Dissolution of K in molten iron at high pressure and temperature. *Geophysical Research Letters* 20, 1651–1654.
- Jacobsen, S.B., Ranen, M.C., Petaev, M.I., Remo, J.L., O'Connell, R.J., and Sasselov, D.D. (2008). Isotopes as clues to the origin and earliest differentiation history of the Earth. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366, 4129–4162.
- Javoy, M. (1995). The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophysical Research Letters* 22, 2219–2222.
- Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andrault, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., et al. (2010). The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters* 293, 259–268.
- Jones, R.H., Grossman, J.N., and Rubin, A.E. (2005). Chemical, Mineralogical and Isotopic Properties of Chondrules: Clues to Their Origin. *ASP Conference Series* 251–285.
- Kaib, N.A., and Cowan, N.B. (2015). The feeding zones of terrestrial planets and insights into Moon formation. *Icarus* 252, 161–174.
- Kargel, J.S., and Lewis, J.S. (1993). The composition and early evolution of earth. *Icarus* 105.
- Kawazoe, T., and Ohtani, E. (2006). Reaction between liquid iron and  $(\text{Mg,Fe})\text{SiO}_3$ -perovskite and solubilities of Si and O in molten iron at 27 GPa. *Physics and Chemistry*

- of Minerals 33, 227–234.
- Kegler, Ph., Holzheid, A., Frost, D.J., Rubie, D.C., Dohmen, R., and Palme, H. (2008). New Ni and Co metal-silicate partitioning data and their relevance for an early terrestrial magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 268, 28–40.
- Kosog, B., La Pierre, H.S., Denecke, M.A., Heinemann, F.W., and Meyer, K. (2012). Oxidation State Delineation via U L<sub>III</sub>-Edge XANES in a Series of Isostructural Uranium Coordination Complexes. *Inorganic Chemistry* 51, 7940–7944.
- Krot, A.N., Libourel, G., Goodrich, C.A., and Petaev, M.I. (2004). Silica-rich igneous rims around magnesian chondrules in CR carbonaceous chondrites: Evidence for condensation origin from fractionated nebular gas. *Meteoritics & Planetary Science* 39, 1931–1955.
- Krot, A.N., Keil, K., Scott, E.R.D., Goodrich, C.A., and Weisberg, M.K. (2014). 1.1 - Classification of Meteorites and Their Genetic Relationships. In *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*, H.D. Holland, and K.K. Turekian, eds. (Oxford: Elsevier), pp. 1–63.
- Kruijer, T.S., Burkhardt, C., Budde, G., and Kleine, T. (2017). Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 201704461.

---

## L

---

- Labrosse, S. (2003). Thermal and magnetic evolution of the Earth's core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 140, 127–143.
- Labrosse, S. (2015). Thermal evolution of the core with a high thermal conductivity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 247, 36–55.
- Labrosse, S., Hernlund, J.W., and Coltice, N. (2007). A crystallizing dense magma ocean at the base of the Earth's mantle. *Nature* 450, 866–869.
- Landeau, M., Olson, P., Deguen, R., and Hirsh, B.H. (2016). Core merging and stratification following giant impact. *Nature Geoscience* 9, 786–789.
- Laurenz, V., Rubie, D.C., Frost, D.J., and Vogel, A.K. (2016). The importance of sulfur for the behavior of highly-siderophile elements during Earth's differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 194, 123–138.
- Lay, T., Hernlund, J., and Buffett, B.A. (2008). Core–mantle boundary heat flow. *Nature*

- Geoscience *1*, 25.
- Leeman, W.P. Partitioning of Ni and Co between Olivine and Basaltic Liquid: an Experimental study. *EOS* *54*, 1222.
- Li, J., and Agee, C.B. (2001). The effect of pressure, temperature, oxygen fugacity and composition on partitioning of nickel and cobalt between liquid Fe-Ni-S alloy and liquid silicate: implications for the earth's core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *65*, 1821–1832.
- Li, J., Hadidiacos, C., Mao, H.-K., Fei, Y., and Hemley, R.J. (2003). Behavior of thermocouples under high pressure in a multi-anvil apparatus. *High Pressure Research* *23*, 389–401.
- Li, Y., Dasgupta, R., Tsuno, K., Monteleone, B., and Shimizu, N. (2016). Carbon and sulfur budget of the silicate Earth explained by accretion of differentiated planetary embryos. *Nature Geoscience* *9*, 781–785.
- Libourel, G., and Krot, A.N. (2007). Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth and Planetary Science Letters* *254*, 1–8.
- Libourel, G., and Portail, M. (2018). Chondrules as direct thermochemical sensors of solar protoplanetary disk gas. *Science Advances* *4*, eaar3321.
- Libourel, G., Krot, A., and Tissandier, L. (2006). Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters* *251*, 232–240.
- Litasov, K.D., and Shatskiy, A.F. (2016). Composition of the Earth's core: A review. *Russian Geology and Geophysics* *57*, 22–46.
- Lodders, K. (1996). An experimental and theoretical study of rare earth element partitioning between sulfides (FeS, CaS) and silicate and application to enstatite achondrites. *Meteoritics and Planetary Science* *31*, 749–766.
- Lodders, K. (2000). An Oxygen Isotope Mixing Model for the Accretion and Composition of Rocky Planets. *Space Science Reviews* *92*, 341–354.
- Lodders, K. (2003). Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. *The Astrophysical Journal* *591*, 1220–1247.
- Lyubetskaya, T., and Korenaga, J. (2007). Chemical composition of Earth's primitive mantle and its variance. *Journal of Geophysical Research* *112*.

---

## M

---

- Ma, Z. (2001). Thermodynamic description for concentrated metallic solutions using interaction parameters. *Metallurgical and Materials Transactions B* 32, 87–103.
- MacDonald, M.R., Fieser, M.E., Bates, J.E., Ziller, J.W., Furche, F., and Evans, W.J. (2013). Identification of the +2 Oxidation State for Uranium in a Crystalline Molecular Complex,  $[K_{(2.2.2\text{-Cryptand})}][(C_5H_4SiMe_3)_3U]$ . *J. Am. Chem. Soc.* 135, 13310–13313.
- Malavergne, V., Siebert, J., Guyot, F., Gautron, L., Combes, R., Hammouda, T., Borensztajn, S., Frost, D., and Martinez, I. (2004). Si in the core? New high-pressure and high-temperature experimental data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68, 4201–4211.
- Malavergne, V., Tarrida, M., Combes, R., Bureau, H., Jones, J., and Schwandt, C. (2007). New high-pressure and high-temperature metal/silicate partitioning of U and Pb: Implications for the cores of the Earth and Mars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2637–2655.
- Malavergne, V., Toplis, M.J., Berthet, S., and Jones, J. (2010). Highly reducing conditions during core formation on Mercury: Implications for internal structure and the origin of a magnetic field. *Icarus* 206, 199–209.
- Mann, U., 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 7360–7386.
- Mann, U., J. Frost, D., C. Rubie, D., Becker, H., and Audetat, A. (2012). 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.
- Marrocchi, Y., and Libourel, G. (2013). Sulfur and sulfides in chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 119, 117–136.
- Marrocchi, Y., Villeneuve, J., Batanova, V., Piani, L., and Jacquet, E. (2018). Oxygen isotopic diversity of chondrule precursors and the nebular origin of chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* 496, 132–141.
- Marty, B. (2012). The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 313–314, 56–66.
- Marty, B., Avice, G., Sano, Y., Altwegg, K., Balsiger, H., Hässig, M., Morbidelli, A., Mousis, O., and Rubin, M. (2016). 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.

- Marty, B., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Bekaert, D.V., Berthelier, J.-J., Bieler, A., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., et al. (2017). Xenon isotopes in 67P/Churyumov-Gerasimenko show that comets contributed to Earth's atmosphere. *Science* 356, 1069.
- McCubbin, F.M., Riner, M.A., Vander Kaaden, K.E., and Burkemper, L.K. (2012). Is Mercury a volatile-rich planet? *Geophysical Research Letters* 39, n/a-n/a.
- McDonough, W.F. (2014). Compositional Model for the Earth's Core. In *Treatise on Geochemistry*, (Elsevier), pp. 559–577.
- McDonough, W.F., and Sun, S. -s (1995). The composition of the Earth. *Chemical Geology* 120, 223–253.
- McDonough, W.F., Sun, S.-S., Ringwood, A.E., Jagoutz, E., and Hofmann, A.W. (1992). Potassium, rubidium, and cesium in the Earth and Moon and the evolution of the mantle of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 56, 1001–1012.
- McSween, H.Y.J., and Huss, G.R. (2010). *Cosmochemistry*.
- Mills, N.M., Agee, C.B., and Draper, D.S. (2007). Metal–silicate partitioning of cesium: Implications for core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 4066–4081.
- Monteux, J., Andrault, D., and Samuel, H. (2016). On the cooling of a deep terrestrial magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 448, 140–149.
- Montmerle, T., Augereau, J.-C., Chaussidon, M., Gounelle, M., Marty, B., and Morbidelli, A. (2006). 3. Solar System Formation and Early Evolution: the First 100 Million Years. *Earth, Moon, and Planets* 98, 39–95.
- Morard, G., and Katsura, T. (2010). Pressure–temperature cartography of Fe–S–Si immiscible system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3659–3667.
- Morbidelli, A., Levison, H.F., Tsiganis, K., and Gomes, R. (2005). Chaotic capture of Jupiter's Trojan asteroids in the early Solar System. *Nature* 435, 462–465.
- Moynier, F., and Fegley, B. (2015). The Earth's Building Blocks. In *The Early Earth: Accretion and Differentiation*, pp. 27–47.
- Moynier, F., Albarède, F., and Herzog, G.F. (2006). Isotopic composition of zinc, copper, and iron in lunar samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 6103–6117.
- Munker, C. (2003). Evolution of Planetary Cores and the Earth-Moon System from Nb/Ta Systematics. *Science* 301, 84–87.
- Mysen, B.O., and Richet, P. (2005). *Silicate glasses and melts, properties and structure*.

- Namur, O., Collinet, M., Charlier, B., Grove, T.L., Holtz, F., and McCammon, C. (2016). Melting processes and mantle sources of lavas on Mercury. *Earth and Planetary Science Letters* 439, 117–128.
- Nebel, O., Mezger, K., and van Westrenen, W. (2011). Rubidium isotopes in primitive chondrites: Constraints on Earth's volatile element depletion and lead isotope evolution. *Earth and Planetary Science Letters* 305, 309–316.
- Nielsen, S.G., Auro, M., Richter, K., Davis, D., Prytulak, J., Wu, F., and Owens, J.D. (2019). Nucleosynthetic vanadium isotope heterogeneity of the early solar system recorded in chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters* 505, 131–140.
- Nimmo, F., and Kleine, T. (2015). Early Differentiation and Core Formation: Processes and Timescales. In *Geophysical Monograph Series*, J. Badro, and M. Walter, eds. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc), pp. 83–102.
- Nomura, R., Ozawa, H., Tateno, S., Hirose, K., Hernlund, J., Muto, S., Ishii, H., and Hiraoka, N. (2011). Spin crossover and iron-rich silicate melt in the Earth's deep mantle. *Nature* 473, 199–202.
- Norris, C.A., and Wood, B.J. (2017). Earth's volatile contents established by melting and vaporization. *Nature* 549, 507–510.

## O-P-Q

---

- Ohtani, E., and Yurimoto, H. (1996). Element partitioning between metallic liquid, magnesiowustite, and silicate liquid at 20 GPa and 2500°C: A secondary ion mass spectrometric study. *Geophysical Research Letters* 23, 1993–1996.
- Ohtani, E., Yurimoto, H., and Seto, S. (1997). Element partitioning between metallic liquid, silicate liquid, and lower-mantle minerals: implications for core formation of the Earth. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 100, 97–114.
- O'Neill, H.St.C., and Eggins, S.M. (2002). The effect of melt composition on trace element partitioning: an experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO<sub>2</sub> and MoO<sub>3</sub> in silicate melts. *Chemical Geology* 186, 151–181.
- O'Neill, H.St.C., and Palme, H. (2008). Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366, 4205–4238.

- O'Neill, H.St.C., 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. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth (1978–2012)* *103*, 12239–12260.
- Palme, H., and O'Neill, H.St.C. (2014). Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. In *Treatise on Geochemistry*, (Elsevier), pp. 1–39.
- Pignatale, F.C., Charnoz, S., Chaussidon, M., and Jacquet, E. (2018). Making the Planetary Material Diversity during the Early Assembling of the Solar System. *The Astrophysical Journal* *867*, L23.
- Poirier, J.-P. (1994). Light elements in the Earth's outer core: A critical review. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* *85*, 319–337.
- Pourmand, A., Dauphas, N., and Ireland, T.J. (2012). A novel extraction chromatography and MC-ICP-MS technique for rapid analysis of REE, Sc and Y: Revising CI-chondrite and Post-Archean Australian Shale (PAAS) abundances. *Chemical Geology* *291*, 38–54.
- Pringle, E.A., and Moynier, F. (2017). Rubidium isotopic composition of the Earth, meteorites, and the Moon: Evidence for the origin of volatile loss during planetary accretion. *Earth and Planetary Science Letters* *473*, 62–70.
- Pringle, E.A., Moynier, F., Savage, P.S., Badro, J., and Barrat, J.-A. (2014). Silicon isotopes in angrites and volatile loss in planetesimals. *Proceedings of the National Academy of Sciences* *111*, 17029–17032.
- Pringle, E.A., Moynier, F., Beck, P., Paniello, R., and Hezel, D.C. (2017). The origin of volatile element depletion in early solar system material: Clues from Zn isotopes in chondrules. *Earth and Planetary Science Letters* *468*, 62–71.
- Qaddah, B., Monteux, J., Clesi, V., Bouhifd, M.A., and Le Bars, M. (2019). Dynamics and stability of an iron drop falling in a magma ocean. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* *289*, 75–89.

---

## R

---

- Raymond, S.N., Quinn, T., and Lunine, J.I. (2004). Making other earths: dynamical simulations of terrestrial planet formation and water delivery. *Icarus* *168*, 1–17.
- Ricard, Y., Šrámek, O., and Dubuffet, F. (2009). A multi-phase model of runaway core–mantle segregation in planetary embryos. *Earth and Planetary Science Letters* *284*, 144–150.

- Richter, F.M., Janney, P.E., Mendybaev, R.A., Davis, A.M., and Wadhwa, M. (2007). Elemental and isotopic fractionation of Type B CAI-like liquids by evaporation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 5544–5564.
- Righter, K., and Drake, M.J. (2003). Partition coefficients at high pressure and temperature. In *The Mantle and Core*, pp. 425–449.
- Righter, K., Humayun, M., and Danielson, L. (2008). Partitioning of palladium at high pressures and temperatures during core formation. *Nature Geoscience* 1, 321.
- Righter, K., Pando, K.M., 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 and Planetary Science Letters* 291, 1–9.
- Righter, K., Pando, K., Humayun, M., Waesermann, N., Yang, S., Boujibar, A., and Danielson, L.R. (2018). Effect of silicon on activity coefficients of siderophile elements (Au, Pd, Pt, P, Ga, Cu, Zn, and Pb) in liquid Fe: Roles of core formation, late sulfide matte, and late veneer in shaping terrestrial mantle geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 232, 101–123.
- Rose-Weston, L., Brenan, J.M., Fei, Y., Secco, R.A., and Frost, D.J. (2009). Effect of pressure, temperature, and oxygen fugacity on the metal-silicate partitioning of Te, Se, and S: Implications for earth differentiation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4598–4615.
- Rubie, D.C., Melosh, H.J., Reid, J.E., Liebske, C., and Righter, K. (2003). Mechanisms of metal–silicate equilibration in the terrestrial magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 205, 239–255.
- Rubie, D.C., Frost, D.J., Mann, U., Asahara, Y., Nimmo, F., Tsuno, K., Kegler, P., Holzheid, A., and Palme, H. (2011). Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 301, 31–42.
- Rubie, D.C., Jacobson, S.A., Morbidelli, A., O’Brien, D.P., Young, E.D., de Vries, J., Nimmo, F., Palme, H., and Frost, D.J. (2015). Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water. *Icarus* 248, 89–108.
- Rubin, A.E. (1983). Impact melt-rock clasts in the Hvittis enstatite chondrite breccia—Implications for a genetic relationship between EL chondrites and aubrites. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings*, pp. B293–B300.
- Rudge, J.F., Kleine, T., and Bourdon, B. (2010). Broad bounds on Earth’s accretion and core

formation constrained by geochemical models. *Nature Geoscience* 3, 439–443.

---

## S

---

- Sanloup, C., van Westrenen, W., Dasgupta, R., Maynard-Casely, H., and Perrillat, J.-P. (2011). Compressibility change in iron-rich melt and implications for core formation models. *Earth and Planetary Science Letters* 306, 118–122.
- Sanloup, C., Drewitt, J.W.E., Konôpková, Z., Dalladay-Simpson, P., Morton, D.M., Rai, N., van Westrenen, W., and Morgenroth, W. (2013). Structural change in molten basalt at deep mantle conditions. *Nature* 503, 104–107.
- Savage, P., and Moynier, F. (2013). Silicon isotopic variation in enstatite meteorites: Clues to their origin and Earth-forming material. *Earth and Planetary Science Letters* 361, 487–496.
- Savage, P.S., Moynier, F., Chen, H., Shofner, G., Siebert, J., Badro, J., and Puchtel, I.S. (2015). Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. *Geochemical Perspectives Letters* 53–64.
- Schreiber, H.D., and Balazs, G.B. (1982). The chemistry of uranium in borosilicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses* 23, 139–146.
- Scott, E.R.D., and Krot, A.N. (2005). Chondritic Meteorites and the High-Temperature Nebular Origins of Their Components. ASP Conference Series 15–53.
- Siebert, J., and Shahar, A. (2015). An Experimental Geochemistry Perspective on Earth's Core Formation. In *Geophysical Monograph Series*, J. Badro, and M. Walter, eds. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc), pp. 103–121.
- Siebert, J., Guyot, F., and Malavergne, V. (2005). Diamond formation in metal–carbonate interactions. *Earth and Planetary Science Letters* 229, 205–216.
- Siebert, J., Corgne, A., and Ryerson, F.J. (2011). Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75, 1451–1489.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., and Ryerson, F.J. (2012). Metal–silicate partitioning of Ni and Co in a deep magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters* 321–322, 189–197.
- Siebert, J., Badro, J., Antonangeli, D., and Ryerson, F.J. (2013). Terrestrial Accretion Under Oxidizing Conditions. *Science* 339, 1194–1197.

- Siebert, J., Sossi, P.A., Blanchard, I., Mahan, B., Badro, J., and Moynier, F. (2018). Chondritic Mn/Na ratio and limited post-nebular volatile loss of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 485, 130–139.
- Sossi, P.A., Nebel, O., O'Neill, H.St.C., and Moynier, F. (2018). Zinc isotope composition of the Earth and its behaviour during planetary accretion. *Chemical Geology* 477, 73–84.
- Sossi, P.A., Klemme, S., O'Neill, H.St.C., Berndt, J., and Moynier, F. (2019). Evaporation of moderately volatile elements from silicate melts: Experiments and theory. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- Šrámek, O., Ricard, Y., and Dubuffet, F. (2010). A multiphase model of core formation. *Geophysical Journal International* 181, 198–220.
- Steenstra, E.S., Agmon, N., Berndt, J., Klemme, S., Matveev, S., and van Westrenen, W. (2018). Depletion of potassium and sodium in mantles of Mars, Moon and Vesta by core formation. *Scientific Reports* 8.
- Suer, T.-A., Siebert, J., Remusat, L., Menguy, N., and Fiquet, G. (2017). A sulfur-poor terrestrial core inferred from metal–silicate partitioning experiments. *Earth and Planetary Science Letters* 469, 84–97.

---

## T

---

- Takafuji, N. (2005). Solubilities of O and Si in liquid iron in equilibrium with (Mg,Fe)SiO<sub>3</sub> perovskite and the light elements in the core. *Geophysical Research Letters* 32.
- The Japan Society for the Promotion of Science and The Nineteenth Committee on Steelmaking (1988). In *Steelmaking Data Sourcebook, Part 2: Recommended values of activity and activity coefficients, and interaction parameters of elements in iron alloys*. (Gordon and Breach Science Publishers).
- Thilbault, Y., and Walter, M.J. (1995). The influence of pressure and temperature on the metal-silicate partition coefficients of nickel and cobalt in a model CI chondrite and implications for metal segregation in a deep magma ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 991–1002.
- 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. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 149, 22–39.
- Tsiganis, K., Gomes, R., Morbidelli, A., and Levison, H.F. (2005). Origin of the orbital

- architecture of the giant planets of the Solar System. *Nature* 435, 459–461.
- 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: simultaneous partitioning of silicon and oxygen into earth's core. *Geophysical Research Letters* 40, 66–71.
- Tucker, J.M., and Mukhopadhyay, S. (2014). Evidence for multiple magma ocean outgassing and atmospheric loss episodes from mantle noble gases. *Earth and Planetary Science Letters* 393, 254–265.

---

## U-V

---

- Ulvrová, M., Coltice, N., Ricard, Y., Labrosse, S., Dubuffet, F., Velínský, J., and Šrámek, O. (2011). Compositional and thermal equilibration of particles, drops, and diapirs in geophysical flows: compositional and thermal equilibration. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 12, n/a-n/a.
- Urey, H.C., and Craig, H. (1953). The composition of the stone meteorites and the origin of the meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 36–82.
- Van Schmus, W.R., and Wood, J.A. (1967). A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 31, 747–765.
- Vogel, A.K., Jennings, E.S., Laurenz, V., Rubie, D.C., and Frost, D.J. (2018). The dependence of metal-silicate partitioning of moderately volatile elements on oxygen fugacity and Si contents of Fe metal: Implications for their valence states in silicate liquids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 237, 275–293.

---

## W

---

- Wade, J., and Wood, B.J. (2005). Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters* 236, 78–95.
- Walsh, K.J., Morbidelli, A., Raymond, S.N., O'Brien, D.P., and Mandell, A.M. (2011). A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature* 475, 206–209.
- Walter, M., E. Newsom, H., Ertel-Ingrisch, W., and Holzheid, A. (2000). Siderophile Elements in the Earth and Moon: Metal/Silicate Partitioning and Implications for Core Formation. *Origin of the Earth and Moon* 1, 265–289.

- Wang, Z. (2019). Earth's volatile-element jigsaw. *Nature Geoscience* *12*, 500–502.
- Wang, K., and Jacobsen, S.B. (2016). Potassium isotopic evidence for a high-energy giant impact origin of the Moon. *Nature* *538*, 487–490.
- Wang, Z., Laurenz, V., Petitgirard, S., and Becker, H. (2016). Earth's moderately volatile element composition may not be chondritic: Evidence from In, Cd and Zn. *Earth and Planetary Science Letters* *435*, 136–146.
- Wänke H., Gold Thomas, Hutchinson R., Massey Harrie Stewart Wilson, Runcorn Stanley Keith, Guest J. E., Hunt G. E., and Woolfson Michael Mark (1981). Constitution of terrestrial planets. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* *303*, 287–302.
- Warren, P.H. (2011). Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* *311*, 93–100.
- Wasson, J.T., and Kallemeyn, G.W. (1988). Compositions of Chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* *325*, 535–544.
- Watanabe, K., Ohtani, E., Kamada, S., Sakamaki, T., Miyahara, M., and Ito, Y. (2014). The abundance of potassium in the Earth's core. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* *237*, 65–72.
- Weidenschilling, S.J. (1977). The distribution of mass in the planetary system and solar nebula. *Astrophysics and Space Science* *51*, 153–158.
- Wheeler, K.T., Walker, D., Fei, Y., Minarik, W.G., and McDonough, W.F. (2006). Experimental partitioning of uranium between liquid iron sulfide and liquid silicate: Implications for radioactivity in the Earth's core. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *70*, 1537–1547.
- Wipperfurth, S.A., Guo, M., Šrámek, O., and McDonough, W.F. (2018). Earth's chondritic Th/U: Negligible fractionation during accretion, core formation, and crust–mantle differentiation. *Earth and Planetary Science Letters* *498*, 196–202.
- Wohlens, A., and Wood, B.J. (2015). A Mercury-like component of early Earth yields uranium in the core and high mantle  $^{142}\text{Nd}$ . *Nature* *520*, 337–340.
- Wohlens, A., and Wood, B.J. (2017). Uranium, thorium and REE partitioning into sulfide liquids: Implications for reduced S-rich bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* *205*, 226–244.
- Wombacher, F., Rehkämper, M., Mezger, K., Bischoff, A., and Münker, C. (2008). Cadmium

- stable isotope cosmochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 646–667.
- Wood, J.A. (1996). Processing of chondritic and planetary material in spiral density waves in the nebula. *Meteoritics & Planetary Science* 31, 641–645.
- Wood, B.J., and Halliday, A.N. (2005). Cooling of the Earth and core formation after the giant impact. *Nature* 437, 1345–1348.
- Wood, B.J., Walter, M.J., and Wade, J. (2006). Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–833.
- Wood, B.J., Smythe, D.J., and Harrison, T. (2019). The condensation temperatures of the elements: A reappraisal. *American Mineralogist* 104, 844–856.
- Worsham, E.A., Burkhardt, C., Budde, G., Fischer-Gödde, M., Kruijer, T.S., and Kleine, T. (2019). Distinct evolution of the carbonaceous and non-carbonaceous reservoirs: Insights from Ru, Mo, and W isotopes. *Earth and Planetary Science Letters* 521, 103–112.

## Y-Z

---

- Yoneda, S., and Grossman, L. (1995). Condensation of CaOMgOAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SiO<sub>2</sub> liquids from cosmic gases. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3413–3444.
- Zahnle, K., Arndt, N., Cockell, C., Halliday, A., Nisbet, E., Selsis, F., and Sleep, N.H. (2007). Emergence of a Habitable Planet. *Space Science Reviews* 129, 35–78.
- Zhang, J., Dauphas, N., Davis, A.M., Leya, I., and Fedkin, A. (2012). The proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience* 5, 251–255.
- Ziegler, K., Young, E., A. Schauble, E., and T. Wasson, J. (2010). Metal–silicate silicon isotope fractionation in enstatite meteorites and constraints on Earth’s core formation. *Earth and Planetary Science Letters* 295, 487–496.