UNIVERSITÉ DE LORRAINE | BIBLIOTHÈQUES UNIVERSITAIRES

AVERTISSEMENT
DROIT D'AUTEUR

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document. Toute contrefaçon, plagiat ou reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact bibliothèque : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr
(Cette adresse ne permet pas de contacter les auteurs)

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

UNIVERSITÉ DE LORRAINE
34 COURS LÉOPOLD — CS 25233
54052 NANCY CEDEX
TÉL : 03 54 50 54 00
CONTACT@UNIV-LORRAINE.FR
WWW.UNIV-LORRAINE.FR

UNIVERSITE DE LORRAINE

École doctorale SIReNa

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement le 3 octobre 2025 pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine (spécialité Géosciences)

Par Baptiste LE BELLEGO

Sous la direction de Béatrice Luais et Célia Dalou

Approche expérimentale de la diffusion et du fractionnement isotopique du Germanium entre métal et silicate dans les conditions de formation des noyaux et d'accrétion des planétésimaux

---

Directrices de thèse

Dr. Béatrice Luais, Université de Lorraine, CNRS-CRPG, Nancy

Dr. Célia Dalou, Université de Lorraine, CNRS-CRPG, Nancy

Rapporteur·euses

Pr. Valérie Malavergne, Présidente du jury, Université Gustave Eiffel, Laboratoire Géomatériaux et Environnement, Marne-la-Vallée

Pr. Pieter Z. Vroon, Vrije University Amsterdam (Pays-Bas)

Examinateur·rices

Dr. Camille Cartier, Université de Lorraine, CNRS-CRPG, Nancy

Pr. Michael Toplis, Université de Toulouse, IRAP-CNRS, Toulouse

Invité·es

Dr. Vincent Motto-Ros, Université Lyon 1, CNRS, Institut Lumière Matière, Lyon

Dr. Adrien Néri, Université de Lille, Unité Matériaux et Transformations, Villeneuve d'Ascq

À mon grand-père Michel Grenier

Remerciements

Je souhaite, tout d'abord, remercier Pieter Vroon, Valérie Malavergne, Camille Cartier, Michael Toplis, Adrien Néri et Vincent Motto-Ros d'avoir accepté d'être membres de mon jury et d'évaluer mes travaux de thèse. Merci également Michael Toplis et Matthieu Roskoz pour leur expertise et leur accompagnement en tant que membres de mon comité de suivi de thèse.

Bien évidemment, un grand merci à mes directrices de thèse, Béatrice Luais et Célia Dalou, pour m'avoir accordé leur confiance pour mener à bien cette thèse. Vous m'avez toujours apporté un grand soutien, même dans les moments les plus difficiles. Merci pour votre confiance et votre bienveillance pendant ces quatre années. À vos côtés, j'ai appris énormément, d'un point de vue scientifique mais aussi personnellement. Votre soutien immense m'a permis de produire le meilleur de moi-même. Je ressors grandi de cette expérience et j'ai été ravi de la partager avec vous. Merci !

Un grand merci en particulier à Damien ! Tu as toujours été là pour me guider, me rassurer et me soutenir quand ça n'allait pas. Ta bonne humeur et toutes tes histoires vont me manquer. Merci également à Aymeric et aux membres de la plateforme IRISS qui m'ont aidé de près ou de loin à aboutir à cette thèse dans les meilleures conditions. Merci aussi Laurent pour tes conseils toujours précieux, ta bonne humeur rayonnante et ta bienveillance.

Merci à Julien Zollinger et Jacob Kennedy pour leur investissement dans la thèse pour avoir produit les barreaux métalliques indispensables pour ma thèse. Merci à Delphine et à tous les membres de la plateforme CoMaX pour m'avoir accompagné pour mes expériences et rendu ma thèse encore plus agréable. Merci à Vincent de m'avoir partagé ta passion du LIBS et pour notre collaboration fructueuse. Même si, au final, on ne sait pas beaucoup vu, j'ai adoré travailler avec toi, et passé ces quelques jours à Lyon en ta compagnie. Merci également à Jean-Luc Devidal, pour m'avoir accompagné pendant les multiples sessions de laser et microsonde au LMV. Merci à Rob pour la relecture et la correction de l'anglais de mes papiers.

Pierre C., merci ! Tu m'as beaucoup appris pendant toutes ces années, que ce soit au CRPG, au LMV ou en conf. et j'ai vraiment adoré passer ces quatre années de thèse accompagné ta bienveillance, ton sourire et ta bonne humeur, et surtout pour avoir sauvé une partie de mes manips grâce à tes conseils. Et merci aussi pour m'avoir donné les bonnes adresses à Clermont, je ne l'oublierai jamais. Merci aussi à toi, Qasid, pour ton soutien immense tout au long de ma thèse, et ta bienveillance me manquera beaucoup.

Merci à tous les doctorants et aux post-docs que j'ai pu côtoyer pendant ma thèse : Arbia et Cécile, qui m'ont accueilli comme bureau au 4ème, également à Marius H., Dorian T., Yafet B., Blandine G., Clarisse P., Mahaud C., Thomas P., Hugo W., Belen M., Julie G., Julien B., Sumith A., et tous les autres. Les week-end docs ont été incroyable et j'en garderai un magnifique souvenir.

Merci à tous les autres étudiants, techniciens, ingénieurs, chercheurs et membres de l'administration que j'ai pu croiser pendant ma thèse. Plus particulièrement à François pour les discussions sur les textures que j'avais dans mes échantillons mais surtout pour ta bonne humeur, ton sourire et tes conseils quand j'avais des doutes.

Je tiens également à remercier Carole Cordier et Lydie Bonal, qui ont été mes tutrices de stages de Master et qui m'ont beaucoup inspiré et qui m'ont permis de découvrir la planéto et la cosmo (et surtout les micrométéorites), sans qui je n'aurais jamais été là. Merci à Yves, qui m'a introduit le sujet de thèse au moment où j'en avais vraiment besoin et sans qui je n'aurai pas eu la chance de vivre cette expérience.

Merci à mes co-bureaux ! Étienne, après le Master on s'est retrouvé ici au CRPG sans le savoir et je n'oublierai jamais notre discussion passionnée sur la musique au premier week-end doc et tous les autres moments passés ensemble. Et Nico, j'ai trop de trucs à dire… je vais quand même faire court. Déjà merci pour les soirées passées ensemble que je n'oublierai jamais, les sessions au bar à jeux avec Olivier et pour ta bonne humeur ! Tu as été un très grand soutien pour moi, tu as toujours su répondre présent quand ça n'allait pas. Quand je venais au labo et que je savais que tu étais là, c'était toujours un bonheur de le savoir. Comme quoi la Normandie et la Bretagne ce n'est pas si incompatible que ça. Merci !

À Cloé, ma future femme, une femme extraordinaire dont je suis extrêmement fier, qui m'a apporté un soutien inimaginable et sans qui je n'aurais jamais pu finir cette thèse. À mes amis, qui malgré la distance ont toujours été là et m'ont soutenu comme ils le pouvaient : Alex parce que ça fait plus de 20 ans qu'on se connait (j'ai perdu le compte) et que tu es une personne magnifique, Max, Luc, Antoine et Davy parce que *« y'en a d'autres que nous qui ont plus de secondes et d'autres moins »* - *Pliboux, 2021,* et vous, vous rendez ces secondes magiques, et tous les autres qui se reconnaitront mais que je peux pas citer sinon, je vais jamais finir d'écrire cette partie. Merci aussi à Chico et Fabien (encore félicitations à vous deux pour vos mariages respectifs) qui ont été là à Grenoble, depuis le début, et avec qui je garde des souvenirs incroyables.

Et puis, je tiens à remercier ma famille, mes grands-parents, mes parents, mes frères, mes nièces et neveu, mes oncles et tantes et ma belle-famille. Ils m'ont toujours encouragé, même si j'en suis sûr, certains ne savent pas encore ce que je fais ou pensent que je suis cosmonaute. Merci surtout à mes parents qui m'ont toujours permis de suivre mes convictions et m'ont offert tout ce dont j'avais besoin pour accomplir mes objectifs. J'espère que vous rend fier car si je suis là, c'est grâce à vous !

Je suis sûr que j'ai oublié des personnes qui m'ont beaucoup aidé pendant toutes ces années, et si c'est le cas merci à vous quand même !

Résumé 🇫🇷

La formation et l'évolution des planètes du Système Solaire résultent de processus complexes survenus dans un environnement primordial chaotique, marqué par des phases successives d'accrétion et de collisions entre corps planétésimaux. Ces événements ont conduit à la formation d'océans magmatiques favorisant la différenciation planétaire, notamment par la ségrégation métal-silicate et par extension, à la formation d'un noyau métallique et d'un manteau silicaté. La compréhension des mécanismes physiques et géochimiques sous-jacents à ce processus de différenciation s'avère fondamentale pour reconstituer l'histoire de la formation des planètes. L'un des enjeux actuels consiste à contraindre les conditions thermodynamiques (pression, température, état redox) et les processus associés à la ségrégation métal–silicate ou à la perte de volatils au cours de formation de ces différents réservoirs. Pour répondre à ce besoin, nous nous sommes intéressés au comportement du germanium (Ge), un élément modérément sidérophile et volatil, afin de mieux contraindre les processus de différenciation planétaire et ségrégation métal-silicate. Le projet s'est articulé autour de trois axes principaux : (1) le développement de protocoles expérimentaux et analytiques innovants pour caractériser la diffusion du Ge à travers l'interface métal–silicate, avec notamment le développement des mesures du Ge par µLIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) et la détermination d'un modèle de concentration à partir duquel nous avons pu extraire des images semi-quantitatives du Ge à hautes résolutions ; (2) la quantification des coefficients de diffusion du Ge dans les différentes phases (métal solide, métal liquide, silicate fondu) en conditions analogues à la formation des noyaux des corps planétaires; (3) l'étude expérimentale du fractionnement isotopique du Ge à l'équilibre entre métal et silicate. Les travaux ont conduit à plusieurs avancées majeures. Un nouvel assemblage expérimental en capsule métallique Fe–Ni a été mis au point pour réaliser des expériences en système fermé, évitant les contaminations externes et les effets liés au carbone. Parallèlement, une méthode d'imagerie par spectroscopie µLIBS semi-quantitative a été développée, offrant une acquisition rapide et à haute résolution des profils de diffusion. Ces outils couplés à des mesures de concentrations par microsonde électronique ont permis de déterminer, les coefficients de diffusion du Ge entre métal et silicate à haute pression et température inédits, et de mettre en évidence l'influence majeure de la fugacité d'oxygène et de la composition des phases (notamment dans les phases métalliques riche en Si) sur ces processus. Enfin, les expériences de fractionnement isotopique ont révélé un découplage entre équilibre chimique et isotopique, i.e. le Ge atteint plus rapidement l'équilibre isotopique que l'équilibre chimique. Ce fractionnement à l'équilibre, avec des phases métalliques systématiquement enrichies en isotopes légers, opposé à celui observé dans les échantillons naturels, suggère que d'autres processus – tels que l'évaporation et/ou les variations de coordination en lien avec la spéciation redox – doivent être envisagés pour expliquer les signatures isotopiques des noyaux planétaires. Les gammes de fractionnement des échantillons expérimentaux montrent également des possibles effets de fractionnement cinétiques.

Abstract

The formation and evolution of the Solar System planets resulted from complex processes that occurred in a chaotic primordial environment, characterized by successive phases of accretion and collisions between planetesimals. These events led to the formation of magma oceans, promoting planetary differentiation through metal–silicate segregation and, consequently, the formation of a metallic core and a silicate mantle. Understanding the physical and geochemical mechanisms driving this differentiation is essential for reconstructing the early history of planetary formation. A key challenge today lies in constraining both the thermodynamic conditions (pressure, temperature, redox state) and the processes associated with metal–silicate segregation and volatile loss during the formation of planetary reservoirs. To address this, we investigated the behavior of germanium (Ge), a moderately siderophile and volatile element, in order to better constrain planetary differentiation and metal–silicate segregation processes. The project was structured around three main objectives: (1) the development of innovative experimental protocols and analytical techniques to characterize Ge diffusion across the metal–silicate interface, notably through the use of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (μLIBS) and the establishment of a concentration model allowing the extraction of high-resolution semi-quantitative images of Ge distributions; (2) the quantification of Ge diffusion coefficients in various phases (solid metal, liquid metal, molten silicate) under pressure-temperature conditions analogous to those of core formation in planetary bodies; (3) the experimental investigation of Ge isotopic fractionation at equilibrium between metal and silicate. This work led to several major advances. A new Fe–Ni metallic capsule assembly was developed to conduct closed-system experiments, avoiding external contamination and eliminating the effects related to carbon presence. In parallel, a μLIBS-based semi-quantitative imaging method was established, enabling rapid and high-resolution acquisition of diffusion profiles. Combined with electron microprobe measurements, these tools allowed the determination of previously unreported Ge diffusion coefficients between metal and silicate at high pressure and temperature. They also revealed a strong influence of oxygen fugacity and phase composition—particularly in Si-rich metal—on Ge diffusion behavior. Finally, isotopic fractionation experiments revealed a decoupling between chemical and isotopic equilibrium, with Ge reaching isotopic equilibrium faster than chemical equilibrium. The observed isotopic fractionation at equilibrium, where metallic phases are systematically enriched in light isotopes, is opposite in direction to that observed in natural samples. This suggests that additional processes – such as evaporation and/or changes in coordination related to redox speciation – must be considered to explain the isotopic signatures of planetary cores. The range of isotopic fractionation observed in experimental samples also points to possible kinetic effects.

Table des matières

Introduction générale 17

Chapitre I – Introduction

I. Formation du Système Solaire et des premiers objets 26

II. La différenciation des corps planétaires 28

1.1. Processus de ségrégation métal-silicate dans les océans magmatiques : migration, percolation et équilibre chimique 28

1.2. Conditions thermodynamiques de la différenciation métal-silicate 30

(a) La Terre : un modèle de référence 31

(b) Mars 33

(c) La Lune 34

(d) Vénus 35

(e) Mercure 35

(f) Vesta et les petits corps du Système Solaire 35

III. Traceurs géochimiques du partage métal-silicate 37

1. Approche élémentaire 37

1.1. Partage métal-silicate des éléments sidérophile 37

1.2. Les anomalies élémentaires des éléments sidérophiles dans le Système Solaire 39

1.3. Diffusion des éléments sidérophiles en conditions de formation du noyau 42

(a) Le principe de la diffusion 42

(b) La diffusion des éléments sidérophiles 44

1.4. Les éléments (modérément) volatils pendant la différenciation 45

2. Approche isotopique 47

2.1. Définitions générales 47

2.2. Principes et mécanismes du fractionnement isotopique dépendant de la masse 47

2.3. Le fractionnement isotopique dépendant de la masse à l'équilibre des éléments sidérophiles pendant la ségrégation métal-silicate 50

(a) Le molybdène (Mo) 51

(b) Le nickel (Ni) 52

(c) Le fer (Fe) 53

(d) Le cuivre (Cu) 54

(e) Le silicium (Si) 54

IV. Le germanium et ses isotopes : un nouveau traceur du partage métal-silicate 56

1. La partage élémentaire métal-silicate du Ge 56
2. Le germanium et les modèles d'accrétion 58
3. La diffusion du Ge 59
4. Géochimie isotopique du Ge 61

Chapitre II – Approche expérimentale : échantillons et méthodes

I. Synthèse des matériaux de départs 71

1. Verres silicatés 72
2. Capsules métalliques 73

II. Piston cylindre : principe et calibrations 75

III. Échantillons 77

1. Échantillons et paramètres expérimentaux 77
2. Discussion sur les échantillons non exploités 84

2.1. Cristallisation 84

2.2. Test d'augmentation de température 85

2.3. Expériences de ségrégation du Ge entre métal liquide et silicate liquide 86

2.4. Les expériences inverses 87

IV. Les analyses *in situ* **89**

1. Préparation des échantillons pour les analyses *in situ* 89
2. Microscope électronique à balayage (MEB) 89
3. Microsonde électronique (EPMA) 91
4. LA-ICP-MS 93
5. µLIBS 96

V. Les analyses *bulk* **98**

1. Préparation pour les analyses *bulk* 98

1.1. Séparation des phases métal et silicate, et dissolution 98

1.2. Dissolution du métal et du silicate 98

(a) Dissolution de la phase métal 99

(b) Dissolution de la phase silicate 99

1.3. Protocoles de purification du Germanium par séparation liquide-liquide et chromatographie ionique. 99

(a) Purification de la phase métal 100

(b) Purification de la phase silicate 101

2. Mesures de concentration du Ge par ICP-MS – Thermo Scientific X-Series II 102

2.1. Quantification du Ge par droite d'étalonnage (phases métalliques) 104

2.2. Quantification du Ge par la méthode des ajouts dosés (phases silicatées) 105

3. Mesures isotopiques du Ge par MC-ICP-MS 106

3.1. Le NeptunePlus ThermoFisher Scientific (HG)-MC-ICP-MS 106

(a) Le système d'introduction à génération d'hydrure (HG) 107

(b) Analyseur électrostatique et secteur magnétique 108

(c) Système de multicollection et cages de Faraday 109

(d) Fractionnement de masse en MC-ICP-MS et méthode de correction 109

3.2. Acquisition des données et traitement analytique 111

Chapitre III – Développements analytiques pour la diffusion du Germanium

I. Résumé de l'article en français **117**

II. Article publié en 2024 dans *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* **119**

Chapitre IV – La diffusion du Germanium entre métal et silicate

I. Résumé de l'article en français **131**

II. Article sous presse à *Geochimica et Cosmochimica Acta : The McDonough SI : Geochemical Insights into Planetary Evolution: from Core to Surface* **133**

Chapitre V – Contraintes expérimentales du fractionnement isotopique du Germanium entre métal et silicate

I. Introduction du chapitre **165**

1. Avant-propos : contexte et objectifs du chapitre 165
2. Notions d'équilibre chimique et isotopique 165

II. Résumé de l'article en français **167**

III. Article en préparation **169**

Chapitre VI – Conclusions et perspectives **189**

Références bibliographiques **197**

ANNEXES **217**

ANNEXE A – Informations supplémentaires des articles 217

A1 – Semi-quantitative μLIBS mapping of germanium diffusion between metal and silicate during planetary core–mantle segregation (Le Bellego et al., 2024)

A2 – Experimental constraints on germanium diffusivity in metal and silicate phases during planetary core formation (Le Bellego et al., sous presse dans GCA)

A3 – Experimental study of germanium partitioning and isotopic fractionation between metal and silicate under planetary differentiation conditions (Le Bellego et al., in prep)

ANNEXE B – Abstract de conférences 224

B1 – Abstract International School "Understanding Oxygen Fugacity in Geoscience" – 2022

B2 – Abstract Goldschmidt 2023

B3 – Abstract Metsoc 2024

B4 – Abstract EMPG 2025

Liste des figures

Chapitre I – Introduction

Figure I.1. Échelles de temps (logarithmiques) de la formation et l'évolution des planètes du Système Solaire interne, déterminées à partir de la datation isotopique (Kleine and Rudge, 2011).

Figure I.2. Modélisation d'une collision de type « hit-and-run » exhumant le noyau métallique d'un astéroïde de type Vesta de 500 km de diamètre d'après Elkins-Tanton and Weiss (2017).

Figure I.3. Représentation schématique des processus de migration du métal dans un contexte de différentiation des planétésimaux (Shi et al., 2013).

Figure I.4. Les conditions thermodynamiques de formations des corps planétaires du Système Solaire (Terre, Lune, Mars, Vénus, Mercure et Vesta et petits corps similaires).

Figure I.5. Illustration schématique de la formation de la Terre (inspirée de Rubie et al., 2011, 2015; Kleine and Rudge, 2011).

Figure I.6. Illustration schématique de la croissance de Mars pendant l'accrétion, au cours de laquelle un océan de magma s'approfondit avec le temps.

Figure I.7. Série temporelle d'un impact (type Theia) entrant en collision avec la Terre et formant la Lune (Canup, 2004).

Figure I.8. Image de l'astéroïde Vesta obtenu lors de la mission DAWN de la NASA. Crédits : NASA/JPL-Caltech/UCLA/MPS/DLR/IDA

Figure I.9. Abondance des éléments dans la Terre silicatée en fonction de la température de condensation (d'après Wood et al., 2019).

Figure I.10. Coefficient de partage du Ni et du Co entre silicate liquide et métal liquide riche en Fe en fonction de la pression.

Figure I.11. Figures modifiées d'après Siebert et al. (2011), illustrant les résultats d'un modèle de formation continue du noyau terrestre basé sur des données expérimentales avec une fugacité d'oxygène croissante (de 0,8 % à 8 % en masse de FeO dans la Terre silicatée).

Figure I.12. (A) Abondances et profils estimés des HSE (Re, Os, Ir, Ru, Pt et Pd) dans les manteaux martien et lunaire par rapport aux péridotites orogéniques terrestres et aux chondrites CI (Bottke et al., 2010). (B) Nombre et tailles minimaux des projectiles chondritiques d'accrétion tardive (Late veneer).

Figure I.13. Coefficients de diffusion d'éléments sidérophiles dans des alliages métalliques solides à 1400 °C.

Figure I.14. Concentrations dans la Terre silicatée (BSE) représentées en fonction des facteurs de volatilité mesurés (Norris and Wood, 2017).

Figure I.15. Différence de masse pour les éléments possédant deux isotopes ou plus, en fonction de leur numéro atomique.

Figure I.16. Exemple de fractionnement dépendant de la masse (MDF) pour un élément E, x et k, les masses différentes des isotopes de l'élément et y, la masse de l'isotope de référence.

Figure I.17. Compilations des facteurs de fractionnement isotopiques $\Delta_{\text{métal-silicate}}$ pour les isotopes : ^{30}Si, ^{57}Fe, ^{62} Ni, ^{65}Cu, ^{74}Ge et ^{98}Mo, d'après les données disponibles dans la littérature.

Figure I.18. (A) Effet de la fO_2 sur le coefficient de partage du Ge entre métal et silicate (D(Ge) metal/silicate) à 1300 °C et 1600 °C d'après Righter et al. (2014). (B) Coefficient de partage du Cu, Ge, Ni et

Co entre métal et silicate en fonction de la pression. (C) Illustration de l'effet de la teneur en soufre du liquide métallique et de la température sur le coefficient de partage D(Ge) métal/silicate (Jana and Walker, 1997; Righter et al., 2011). (D) Évolution de la concentration en Ge dans la phase métallique représenté pour 3 scénarios d'accrétion de la Terre différents.

Figure I.19. Compilation des coefficients de diffusion D(Ge) (m^2/s) en fonction de $1000/T$ (K^{-1}).

Figure I.20. Abondances des isotopes du Ge d'après Rosman and Taylor (1998).

Figure I.21. Variations de la composition isotopique du Ge (Luais, 2007, 2012; Luais et al., 2017; Rouxel and Luais, 2017; El Korh et al., 2017; Florin et al., 2020, 2021) dans différents réservoirs (chondrites, pallasites, météorites de fer magmatiques et non-magmatiques et la Terre silicaté).

Chapitre II – Approche expérimentale : échantillons et méthodes

Figure II.1. Schéma récapitulatif des étapes expérimentales et analytiques utilisées pour étudier le fractionnement élémentaire et isotopique du Ge entre métal et silicate dans des conditions analogues à la formation des planétésimaux.

Figure II.2. Diagramme de phase diopside (Di) - anorthite (An) modifié à partir de Pichavant (2011).

Figure II.3. (A) Photographie du creuset en cuivre utilisé avec le système de chauffage par induction, contenant les pellets de fer (Fe) et de nickel (Ni). (B) Photographie de la sphère métallique en fusion (~1600 °C) en lévitation au sein du creuset.

Figure II.4. Image en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenue par MEB montrant les textures observées dans une section d'un barreau $Fe_{95}Ni_5$.

Figure II.5. Schéma de l'assemblage 3/4" utilisé au piston cylindre modifié à partir (Condamine et al., 2022)

Figure II.6. Photo d'une charge expérimentale produite au piston cylindre.

Figure II.7. Images en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenues par MEB illustrant la diversité des textures cristallines observées dans les capsules expérimentales.

Figure II.8. Images en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenues par MEB illustrant les textures cristallines développées dans l'échantillon GSM-6H (6 h, 2 GPa, 1800 °C).

Figure II.9. Image en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenue par MEB de l'échantillon GSM-20M illustrant les textures internes et les hétérogénéités de composition au sein de la phase métallique.

Figure II.10. Image µLIBS haute résolution (~15 µm) du Ge dans l'échantillon SM-6H.

Figure II.11. Évolution de la composition isotopique δ^{74}Ge (en ‰) mesurée dans la phase métallique par MC-ICP-MS en fonction du temps d'expérience pour les échantillons de la série temporelle inverse SM.

Figure II.12. Image BSE (MEB – CRPG) de l'échantillon MS-10H.

Figure II.13. Image BSE (MEB – CRPG) de l'échantillon S01-M9010 (échantillon de référence sans Ge appelé « blanc expérimental »).

Figure II.14. Schéma simplifié du protocole général pour l'imagerie LIBS modifié à partir de Motto-Ros et al. (2020).

Figure II.15. Profils du cratère et du laser pour différentes niveaux de puissances de 0.35 GW/cm² (≈ 25 µJ) à 97 GW/cm² (≈ 7 mJ) dans un échantillon de cuivre pur, modifié à partir de Picard et al. (2014).

Figure II.16. Courbe d'élution de la résine AG50W-X8 pour le Ge et d'autres éléments pour une solution composée de Fe et de Ni d'après Luais (2012)

Figure II.17. Courbes d'élutions de la résine AG1-X8 pour le Ge et les autres éléments de la matrice silicatée, dans deux géostandards modifié à partir de Luais (2012).

Figure II.18. Représentation schématique du fonctionnement d'un ICP-MS avec cellule de collision (hexapôle CC/R).

Figure II.19. Courbe d'étalonnage utilisée lors des mesures de concentrations du Ge de nos échantillons métalliques.

Figure II.20. Représentation graphique de la méthode des ajouts dosés. Le signal ICP-MS mesurés (en nombre de coups) est tracé en fonction de la quantité de Ge ajoutée à l'échantillon inconnu.

Figure II.21. Représentation schématique du NeptunePlus MC-ICP-MS (modifié à partir de la documentation du NeptunePlus fournies par ThermoFisher Scientific.

Figure II.22. (A) Système à génération d'hydrure HGX-200. (B) Représentation schématique du système à génération d'hydrure (Rouxel and Luais, 2017).

Figure II.23. Diagramme $\delta^{72}Ge/^{70}Ge$ en fonction de $\delta^{74}Ge/^{70}Ge$ pour les échantillons expérimentaux ainsi que les standards Magura et BIR-1, et les standards externes de Ge (JMC et Aldrich).

Chapitre III – Développements analytiques pour la diffusion du Germanium

Figure 1. (A) Schéma simplifié de l'assemblage piston-cylindre (B) Échantillon coupé en deux après une expérience en piston-cylindre, observé sous microscope binoculaire.

Figure 2. Images d'intensité élémentaires acquises par µLIBS

Figure 3. Comparaison des profils de Ge obtenus par microsonde électronique et par analyse µLIBS dans la phase métallique de l'échantillon MS-3H-A.

Figure 4. Courbe d'étalonnage du Ge dans la phase métallique, obtenue à partir de l'intensité de la raie d'émission LIBS du Ge à 265,1 nm (unités arbitraires) et des concentrations en Ge (ppm) mesurées par microsonde.

Figure 5. Courbe d'étalonnage du Ge dans la phase silicatée, obtenue à partir de l'intensité de la raie d'émission LIBS du Ge à 265,1 nm (unités arbitraires) et des concentrations en Ge (ppm) mesurées par microsonde.

Figure 6. Cartes semi-quantitatives du Ge pour trois échantillons : MS-20M (20 min), MS-3H-B (3 h) et MS-12H (12 h).

Chapitre IV – La diffusion du Germanium entre métal et silicate

Figure 1. Coefficients de diffusion des éléments sidérophiles dans des alliages métalliques solides à 1400 °C, classés par affinité croissante avec le métal.

Figure 2. Échantillon F-04 (0,5 GPa, 1350 °C, IW−1,5, t = 6 h). (A) Image en électrons rétrodiffusés (BSE) de l'échantillon complet. (B) Carte semi-quantitative en Ge à haute résolution (~15 µm) obtenue par µLIBS.

Figure 3. Échantillon F-02 (0,5 GPa, 1350 °C, IW−5,4, t = 6 h). (A) Image BSE de l'échantillon complet. (B). Les lignes noires indiquent des gouttelettes riches en Si piégées dans le métal liquide.

Figure 4. Profils de concentration en Ge (µg/g) de tous les échantillons de la série temporelle, déterminés par microsonde électronique.

Figure 5. Profil de concentration en Ge (µg/g) dans l'échantillon MS-20M, mesuré par microsonde électronique.

Figure 6. Traitement analytique des profils de concentrations dans le métal.

Figure 7. (A) Profil de concentration en Ge dans la phase métallique de l'expérience F-01. (B) Image BSE de la paroi de la capsule de la charge expérimentale F-01. (C) Profil détaillé de concentration en Ge dans la région métallique liquide (F-01_1-L). (D) Profil de Ge dans la région métallique solide (F-01_1-S). (E, F) Ajustement des profils de diffusion du Ge dans les phases métalliques liquide et solide.

Figure 8. Traitement analytique des profils de concentrations dans le silicate.

Figure 9. Coefficients de diffusion du Ge dans le métal ($D(\mathrm{Ge})_{\mathrm{métal}}$) en fonction de la durée expérimentale.

Figure 10. Compilation des coefficients de diffusion du Ge ($D(\mathrm{Ge})$) tracés en fonction de $1000/T$ (K^{-1}).

Figure 11. Coefficients de diffusion du Ge dans le métal en fonction de la fugacité d'oxygène relative au tampon fer-wüstite (IW) à 0,5 GPa et 1350 °C après 6 heures.

Figure 12. Image µLIBS à haute résolution montrant la distribution du Ge dans l'échantillon expérimental F-02.

Figure 13. (A) Schéma illustrant les différents processus de ségrégation métal-silicate qui ont pu se produire durant l'accrétion terrestre et la formation du noyau (Rubie et al., 2011, 2015 ; Kleine et Rudge, 2011 ; Siebert et al., 2013). (B) Vue agrandie d'un fragment de noyau d'impacteur en cours d'émulsification, s'enfonçant dans l'océan magmatique du corps planétaire en formation. (C) Distances de diffusion du Ge sur différentes échelles de temps (1 seconde à 10 milliards d'années), dans différentes matrices, à 1350 °C et 1800 °C.

Chapitre V – Contraintes expérimentales du fractionnement isotopique du Germanium entre métal et silicate

Figure V.1. (A) Schéma des modes de déplacement d'une molécule. (B) Courbe schématique de l'énergie potentielle pour l'interaction de deux atomes dans une molécule stable ou entre deux molécules dans un liquide ou un solide (d'après Bigeleisen, 1965).

Figure 1. Variations de $\delta^{74}\mathrm{Ge}$ (‰) parmi les chondrites, les météorites de fer magmatiques et non magmatiques, les pallasites, et les roches silicatées terrestres.

Figure 2. Diagramme $\delta^{72}Ge/^{70}Ge$ en fonction de $\delta^{74}Ge/^{70}Ge$ pour les échantillons expérimentaux ainsi que les standards Magura et BIR-1, et les standards externes de Ge (JMC et Aldrich).

Figure 3. Valeurs de $\delta^{74}Ge$ (‰) pour les échantillons expérimentaux, classées par série d'expériences (voir Tableau 3).

Figure 4. (A) Concentrations en Ge (ppm) dans la phase métallique et dans la phase silicatée en fonction du temps pour les échantillons expérimentaux de la série chronologique « MS- » (20 min à 48 h). (B) Évolution de $\delta^{74}Ge$ (‰) en fonction du temps pour les échantillons expérimentaux de la série temporelle « MS- » (20 minutes à 48 heures).

Figure 5. Évolution de la valeur globale de $\delta^{74}Ge$ (‰) et de la concentration en Ge dans les phases métalliques en fonction du temps pour la série temporelle « MS- » (20 minutes à 48 heures).

Liste des tableaux

Chapitre I – Introduction

Tableau I.1. Classification générale des éléments sidérophiles (A > 40) appauvris dans le manteau terrestre en fonction de leur volatilité (Walter et al., 2000).

Chapitre II – Approche expérimentale : échantillons et méthodes

Tableau II.1. Tableau récapitulatif de toutes les expériences réalisées et échantillons produits au piston cylindre du CRPG

Tableau II.2. Paramètres d'analyses au LA-ICP-MS (LMV - Clermont-Ferrand) et standards internes et externes utilisés pour la détermination des concentrations en Ge dans les différentes phases des échantillons

Tableau II.3. Interférences isobariques, abondances sur les masses 70, 72, 73, 74 et 76 du Ge lors des mesures par ICP-MS (May and Wiedmeyer, 1998; Luais, 2012). Les cages de Faraday utilisées pour leur collection et leur position sont également indiquées lors des mesures isotopiques par MC-ICP-MS.

Tableau II.4. Valeurs moyennes (relatives au NIST3120a) et reproductibilité des standards et géostandards mesurés pour cette thèse et pour Luais (2012), Rouxel and Luais (2017) et thèse de Guillaume Florin (2020)

Chapitre III – Développements analytiques pour la diffusion du Germanium

Tableau 1. Compositions des matériaux de départ (en % massique, sauf pour le Ge en ppm).

Chapitre IV – La diffusion du Germanium entre métal et silicate

Tableau 1. Concentrations en éléments majeurs (en wt.%) du matériau de départ métallique et de la phase métallique dans les expériences menées sur différentes durées aux fO_2 calculés.

Tableau 2. Concentrations en éléments majeurs (en wt.%) du matériau de départ silicaté et de la phase silicatée dans les expériences menées sur différentes durées aux fO_2 calculés.

Tableau 3. Conditions expérimentales et valeurs calculées de D(Ge) pour chaque profil dans tous les échantillons.

Chapitre V – Contraintes expérimentales du fractionnement isotopique du Germanium entre métal et silicate

Tableau 1. Concentrations en éléments majeurs (en wt.%) et compositions isotopiques en δ^{74}Ge des matériaux de départ.

Tableau 2. Valeurs moyennes (par rapport au standard NIST3120a) et reproductibilité des standards et géostandards mesurés dans cette étude, ainsi que dans Luais (2012), Rouxel et Luais (2017) et la thèse de doctorat de Florin (2020).

Tableau 3. Concentrations en Ge (en ppm) et compositions isotopiques du Ge (δ^{72}Ge, δ^{73}Ge et δ^{74}Ge, en ‰) des échantillons expérimentaux, par rapport au NIST3120a, pour différentes durées aux fO_2 calculés.

Tableau 4. Facteurs de fractionnement isotopique du Ge $\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ des échantillons expérimentaux pour différentes durées aux fO_2 calculés.

Introduction générale

Aujourd'hui, sur Terre, le ciel nocturne ne se contente plus d'inspirer poètes, rêveuses et rêveurs. Les étoiles qui scintillent au-dessus de nos têtes éveillent désormais une curiosité plus vaste, plus profonde : celle de savoir si, quelque part parmi elles, une autre forme de vie pourrait contempler un ciel semblable au nôtre. La voûte céleste, jadis miroir de nos imaginaires, est devenue un champ d'investigation scientifique. L'exploration du Système Solaire ne répond plus seulement à une soif de découverte, elle s'inscrit au cœur de questions fondamentales : comment notre système planétaire s'est-il formé ? Qu'est-ce qui a façonné sa diversité actuelle ? Quelles sont les conditions nécessaires à l'apparition de la vie, et comment celle-ci a-t-elle émergé et évolué sur Terre — et peut-être ailleurs ? L'étude des planètes et des petits corps du Système Solaire, témoins de ses origines, offre une fenêtre unique sur notre propre histoire cosmique. En les comprenant, nous tentons de retracer les premiers instants de notre monde, d'identifier les ingrédients de la vie, et de répondre à cette interrogation millénaire : sommes-nous seuls dans l'Univers ?

La formation et l'évolution des planètes du Système Solaire sont le résultat de processus complexes qui se sont déroulés dans un environnement primordial chaotique, marqué par des phases successives d'accrétion et de collisions entre corps planétésimaux. Ces événements ont conduit à la formation d'océans magmatiques, favorisant la différenciation planétaire par la séparation de noyaux métalliques et de manteaux silicatés (*e.g.* Elkins-Tanton, 2012). Comprendre les mécanismes à l'origine de cette différenciation constitue une étape essentielle pour reconstituer l'histoire de la formation et de l'évolution des planètes. Un des enjeux actuels réside dans l'identification de traceurs géochimiques pertinents capables de renseigner à la fois sur les conditions physiques (pression, température, état redox) et sur les processus tels que la ségrégation métal-silicate ou la perte de volatils durant les phases précoces de formation. Le comportement des éléments sidérophiles et volatils dans ces environnements extrêmes permet en effet de mieux contraindre les grandes étapes de la différentiation planétaire (*e.g.* Siebert et al., 2011). Toutefois, certains résultats expérimentaux sur les isotopes stables, notamment en conditions de formation des noyaux des planétésimaux, ne permettent pas toujours d'expliquer les fractionnements isotopiques observés dans les échantillons naturels (*e.g.* Hin et al., 2013; Guignard et al., 2020). Dans ce contexte, il apparaît nécessaire d'adopter de nouvelles approches intégrant à la fois les processus de partage élémentaire et isotopique entre métal et silicate et les mécanismes de transport élémentaire telle que la diffusion. L'étude conjointe du germanium et ses isotopes – un élément modérément sidérophile et modérément volatil - offre de nouvelles opportunités pour mieux contraindre les processus de différenciation et de formations des noyaux des planètes et des petits corps du Système Solaire.

Ce projet de thèse, initialement construit sur les travaux de Luais et al. (2007, 2019), vise à préciser le sens et la gamme du fractionnement isotopique du Ge à l'équilibre entre phase métal et silicate, c'est-à-dire en système fermé afin de supprimer l'évaporation. Il est également enrichi d'un axe dédié à la diffusion du Ge entre métal et silicate dans les conditions de formation des planétésimaux. Ainsi, le projet s'articulé autour de trois axes principaux :

(1) Le développement de protocoles expérimentaux et de techniques d'imagerie, en particulier la spectroscopie µLIBS, permettant de caractériser avec une haute résolution la diffusion du Ge à travers l'interface métal-silicate et au sein des deux phases ;

(2) La quantification de la diffusion du Ge entre métal et silicate, ainsi que l'évaluation de l'effet des paramètres thermodynamiques (fO_2, T, P, composition des phases) dans le contexte des océans magmatiques.

(3) L'étude expérimentale du fractionnement élémentaire et isotopique du Ge à l'équilibre entre métal et silicate, réalisée en piston-cylindre à haute pression et haute température, à faibles fO_2, en système fermé et en capsule métallique Fe-Ni exempte de C.

Ce manuscrit est structuré en 6 chapitres.

Le **chapitre I** propose une contextualisation générale ainsi qu'un état de l'art. Il s'ouvre sur une présentation des grandes étapes de la formation du Système solaire, avant de se concentrer sur les processus de différenciation planétaire. Cette partie aborde notamment les notions de ségrégation métal-silicate et les conditions thermodynamiques associées à la formation des planètes telluriques (Terre, Mars, Vénus et Mercure), ainsi que celles de la Lune, de l'astéroïde Vesta et d'autres petits corps du Système solaire. La dernière section de ce chapitre est consacrée au rôle des éléments sidérophiles comme traceurs géochimiques permettant de contraindre ces processus de différenciation. Cette approche est traitée sous deux angles complémentaires : d'une part, le comportement élémentaire à travers le partage métal-silicate et la diffusion ; d'autre part, l'approche isotopique, avec un focus particulier sur le cas du Ge (notre élément d'intérêt), afin de dresser un état des lieux des connaissances actuelles sur son partage élémentaire et isotopique, sur la base des données expérimentales et des observations issues d'échantillons naturels.

Le **chapitre II** présente l'ensemble des étapes expérimentales et analytiques mises en œuvre pour étudier le fractionnement élémentaire et isotopique du Ge entre métal et silicate, dans des conditions analogues à la formation du noyau et de l'accrétion des planétésimaux. La première partie est consacrée à la synthèse des matériaux de départ : des alliages métalliques homogènes Fe-Ni-(Ge), représentant la composition des noyaux planétaires, et des poudres silicatées CMAS (CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2), représentatives d'un liquide magmatique primitif. La deuxième partie décrit les expériences réalisées en piston-cylindre, sous diverses conditions de pression, température et fugacité d'oxygène (fO_2), afin de reproduire un large spectre de scénarios de différenciation planétaire. La troisième partie présente les échantillons obtenus au cours de ces expériences, ainsi que les paramètres expérimentaux associés. La quatrième partie détaille la préparation des charges pour les analyses élémentaires *in situ* (MEB, EPMA, LIBS, LA-ICP-MS), visant à caractériser la composition, la texture, l'homogénéité et les profils de diffusion du Ge dans les phases métalliques et silicatées. Enfin, la cinquième partie décrit la préparation des échantillons pour les analyses *bulk* (ICP-MS et MC-ICP-MS), permettant de quantifier le fractionnement élémentaire et isotopique du Ge entre métal et silicate.

Le **chapitre III** est consacré au développement et à l'application de la technique μLIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) au système métal-silicate dans le cadre de la différenciation planétaire. Ce chapitre est structuré en deux parties complémentaires. La première partie propose un résumé analytique des principaux résultats obtenus par μLIBS, en mettant en lumière la distribution spatiale du Ge au sein des phases métalliques et silicatées issues des expériences à haute pression et haute température. Ces résultats permettent d'illustrer le potentiel de la μLIBS pour produire des cartographies élémentaires à haute résolution, en particulier pour le Ge. Cette partie présente également les implications géochimiques des observations réalisées, en lien avec les conditions de formation des corps planétaires. La seconde partie de ce chapitre reprend intégralement l'article publié en 2024 dans la revue *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. Ce travail présente en détail la méthodologie expérimentale, les protocoles d'étalonnage croisés (notamment avec les mesures de concentration à la microsonde électronique) et les résultats obtenus sur les échantillons expérimentaux, en soulignant l'intérêt de la μLIBS pour l'étude des éléments en traces dans les systèmes complexes métal-silicate. Les informations supplémentaires du papier sont fournies dans l'**Annexe A**.

Le **chapitre IV** s'intéresse à la diffusion du Ge dans des phases métalliques et silicatées, dans le but de mieux contraindre les mécanismes de transport dans un contexte de ségrégation noyau-manteau au cours de la différenciation des corps planétaires. Ce chapitre se divise en deux parties. La première présente une synthèse des principaux résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de cette étude, en mettant en avant l'influence des paramètres physico-chimiques (pression, température, fugacité d'oxygène, composition des phases) sur les coefficients de diffusion du Ge dans des alliages métalliques (Fe-Ni) et dans un liquide silicaté CMAS. Cette partie discute également les implications de ces coefficients de diffusion pour les échelles de temps de mise en équilibre chimique entre métal et silicate lors de l'accrétion planétaire. La seconde partie du chapitre correspond à l'article soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*, dans le cadre du numéro spécial dédié à W.F. McDonough "Geochemical Insights into Planetary Evolution: from Core to Surface". L'article, actuellement *sous presse dans GCA*, détaille les méthodes expérimentales mises en œuvre, les modèles de traitement des données et les implications de ces nouvelles contraintes sur les mécanismes de transport du Ge lors de la formation du noyau terrestre et des petits corps du Système solaire. L'ensemble des informations supplémentaires sont présentés dans l'**Annexe A**.

Le **chapitre V** est dédié à l'étude du fractionnement isotopique à l'équilibre du Ge entre métal et silicate, dans des conditions expérimentales analogues à celles de la formation des noyaux planétaires. Ce chapitre se structure en trois parties. La première propose un avant-propos exposant les objectifs spécifiques de l'étude : comprendre les mécanismes à l'origine des différences isotopiques observées entre les réservoirs métalliques (notamment les noyaux planétaires, représentés par les météorites de fer) et les réservoirs silicatés (comme le manteau terrestre). Cette section introductive revient également sur les notions fondamentales d'équilibre chimique et isotopique, en posant les principes nécessaires à l'interprétation des données expérimentales de fractionnement isotopique. La deuxième partie constitue une synthèse des résultats obtenus à partir d'expériences de partition métal-silicate menées à haute pression (0,5

à 1 GPa), haute température (1350 °C) et dans un large éventail de conditions redox (de IW–5,4 à IW–1,5), sur des systèmes synthétiques composés de verre silicaté CMAS enrichi en Ge et d'alliages métalliques Fe–Ni. Cette partie présente également les implications de ces résultats pour la compréhension des processus de différenciation planétaire, en particulier dans le contexte d'un fractionnement isotopique contrôlé par des processus à l'équilibre. La troisième partie de ce chapitre présente l'article scientifique en cours de rédaction, destiné à être soumis dans les mois suivant le dépôt de cette thèse. Cet article expose de manière détaillée la méthodologie expérimentale, les procédures d'analyse isotopique (MC-ICP-MS), ainsi que les interprétations possibles des données en lien avec les modèles actuels de formation des noyaux. Les informations complémentaires seront également regroupées dans l'**Annexe A**.

Le **chapitre VI** conclut cette thèse en synthétisant les résultats majeurs issus des trois grands volets de ce travail : l'approche expérimentale, la visualisation et la quantification de la diffusion du Ge entre métal et silicate, ainsi que le fractionnement isotopique du Ge à l'équilibre. Il met en perspective ces résultats dans le cadre des processus de différenciation planétaire, en soulignant leurs implications et leurs limites. Ce chapitre propose également des pistes pour de futurs travaux, tant expérimentaux qu'analytique, et revient sur les principales collaborations scientifiques qui ont contribué au développement de ce projet au cours de ces quatre dernières années.

Les annexes sont divisées en 2 parties :

Annexe A rassemble les informations supplémentaires des 3 articles inclus dans ce manuscrit.

Annexe B regroupe les abstracts de conférences.

Chapitre I

Introduction

Chapitre I – Introduction

I. Formation du Système Solaire et des premiers objets 26

II. La différenciation des corps planétaires 28

1.1. Processus de ségrégation métal-silicate dans les océans magmatiques : migration, percolation et équilibre chimique 28

1.2. Conditions thermodynamiques de la différenciation métal-silicate 30

(a) La Terre : un modèle de référence 31

(b) Mars 33

(c) La Lune 34

(d) Vénus 35

(e) Mercure 35

(f) Vesta et les petits corps du Système Solaire 35

III. Traceurs géochimiques du partage métal-silicate 37

1. Approche élémentaire 37

1.1. Partage métal-silicate des éléments sidérophile 37

1.2. Les anomalies élémentaires des éléments sidérophiles dans le Système Solaire 39

1.3. Diffusion des éléments sidérophiles en conditions de formation du noyau 42

(a) Le principe de la diffusion 42

(b) La diffusion des éléments sidérophiles 44

1.4. Les éléments (modérément) volatils pendant la différenciation 45

2. Approche isotopique 47

2.1. Définitions générales 47

2.2. Principes et mécanismes du fractionnement isotopique dépendant de la masse 47

2.3. Le fractionnement isotopique dépendant de la masse à l'équilibre des éléments sidérophiles pendant la ségrégation métal-silicate 50

(a) Le molybdène (Mo) 51

(b) Le nickel (Ni) 52

(c) Le fer (Fe) 53

(d) Le cuivre (Cu) 54

(e) Le silicium (Si) 54

IV. Le germanium et ses isotopes : un nouveau traceur du partage métal-silicate 56

1. La partage élémentaire métal-silicate du Ge 56
2. Le germanium et les modèles d'accrétion 58
3. La diffusion du Ge 59
4. Géochimie isotopique du Ge 61

Chapitre I – Introduction

I. Formation du Système Solaire et des premiers objets

Le Système Solaire s'est formé suite à l'effondrement gravitaire d'une partie d'un nuage moléculaire géant composé majoritairement de gaz interstellaire et de poussières (Bermingham et al., 2020). La conservation du moment cinétique a permis la formation d'un disque d'accrétion (ou disque protoplanétaire) autour d'une proto-étoile centrale. Très tôt dans l'histoire du disque, une masse importante de gaz et de poussières a migré vers le centre, s'accumulant sur la proto-étoile ou ayant été éjectée par des processus de photo-évaporation (*e.g.* Williams and Cieza, 2011). La condensation du gaz dans le disque a permis la formation des premiers solides du Système Solaire : des inclusions réfractaires riches en calcium (Ca) et en aluminium (Al) appelées CAIs. La datation de ces inclusions s'est initialement appuyée sur deux approches : la chronologie absolue Pb–Pb (*e.g.* Amelin et al., 2010; Connelly et al., 2012; Bollard et al., 2017) et la chronologie relative *in situ* fondée sur le système ^{26}Al–^{26}Mg (*e.g.* Villeneuve et al., 2009; Pape et al., 2019; Siron et al., 2021). Ces travaux ont permis d'estimer un âge absolu de 4 567,30 ± 0,16 millions d'années (Ma) pour la formation du Système Solaire, une valeur largement reconnue comme référence (Connelly et al., 2012). Plus récemment, une étude s'appuyant sur l'analyse du système ^{26}Al–^{26}Mg dans les spinelles (Piralla et al., 2023) a proposé une réévaluation de cet âge 4568,67 $^{+0,79}_{-0,59}$ Ma, constituant à ce jour la meilleure estimation de l'âge initial du Système Solaire.

Des agrégats de plus en plus gros se forment très rapidement jusqu'à donner naissance à des planétésimaux, premiers corps solides d'une taille typiquement supérieure à ~1 km. Une centaine d'embryons planétaires, de plusieurs centaines de kilomètres de diamètre, auraient déjà émergé à l'emplacement actuel de l'orbite terrestre (1 AU) dans le premier million d'années après la formation des CAIs (Kleine and Rudge, 2011). Au sein d'un disque de planétésimaux, les corps les plus massifs connaissent une croissance accélérée en raison de l'augmentation de la probabilité de collisions, favorisant ainsi la formation d'une population d'embryons planétaires (Greenberg et al., 1978).

La chaleur générée par les impacts successifs très énergétiques (*e.g.* Safronov, 1972; Wetherill, 1980; Tonks and Melosh, 1993) ainsi que la désintégration des radionucléides, notamment le ^{26}Al (*e.g.* Urey, 1955; Fish et al., 1960; Lee et al., 1976; LaTourrette and Wasserburg, 1998; Bizzarro et al., 2005), provoquent la fusion partielle à totale de nombreux corps astéroïdaux (rayon supérieur de plusieurs dizaines à centaines de kilomètres ; Elkins-Tanton, 2012), conduisant à la formation d'océan magmatique et leur différenciation en noyau métallique et manteau silicaté. Dans ce contexte, les météorites de fer, majoritairement issues des noyaux métalliques de ces corps différenciés, apportent des contraintes chronologiques essentielles : la chronologie Hf–W montre que leurs corps parents se sont différenciés en moins de 1 Ma après la formation des CAIs (Bizzarro et al., 2005; Baker et al., 2005; Scherstén et al., 2006; Kleine et al., 2009), soit avant même l'accrétion des chondres et des chondrites (Fig. I.1).

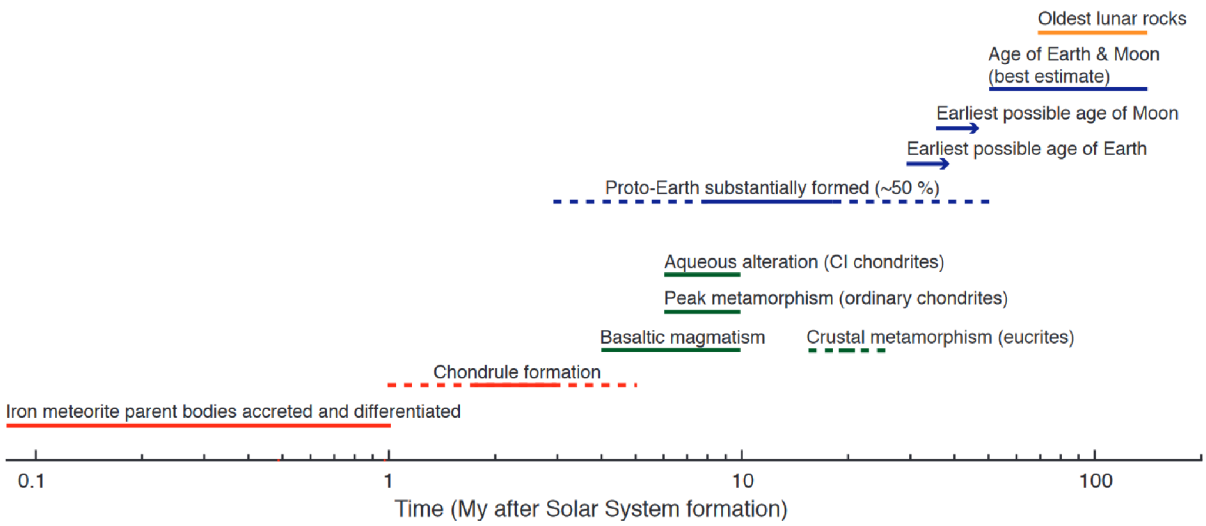


Figure I.1. Échelles de temps (logarithmiques) de la formation et l'évolution des planètes du Système Solaire interne, déterminées à partir de la datation isotopique (Kleine and Rudge, 2011). Les lignes pointillées indiquent les échelles de temps incertaines ; les flèches indiquent la date de formation la plus ancienne possible.

Alors que ces corps parents ont longtemps été considérés comme de petits astéroïdes (20–200 km de diamètre), il est aujourd'hui envisagé qu'ils aient été beaucoup plus grands et aient subi des collisions de type "hit-and-run" ayant mis à nu leur noyau métallique (Fig. I.2 ; *e.g.* Yang et al., 2007; Asphaug, 2010; Elkins-Tanton and Weiss, 2017). Les météorites de fer représenteraient donc les vestiges de premiers embryons planétaires, formés dans la région interne du Système Solaire et ultérieurement dispersés vers la ceinture d'astéroïdes (*e.g.* Bottke et al., 2010).

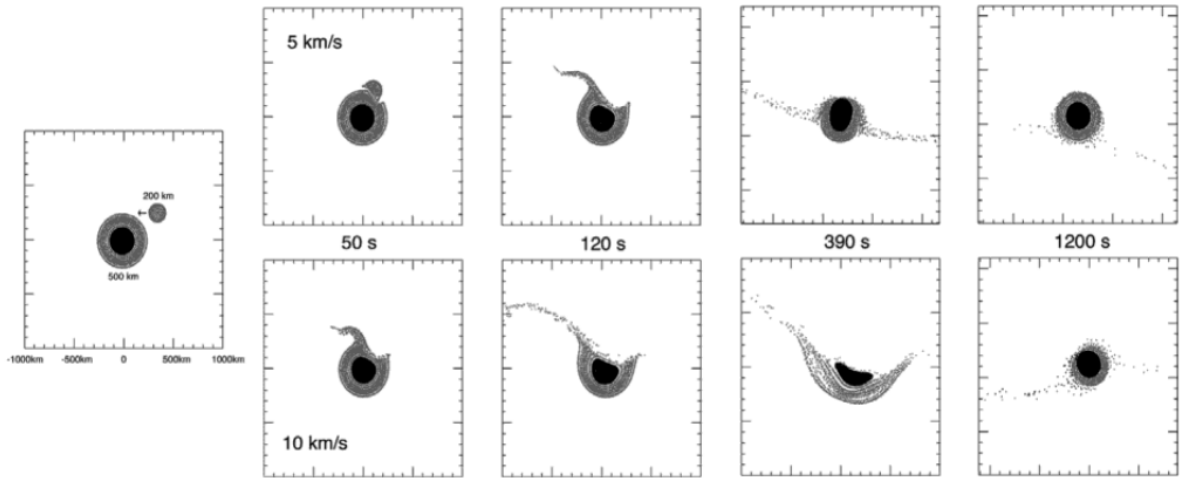


Figure I.2. Modélisation d'une collision de type « hit-and-run » exhumant le noyau métallique d'un astéroïde de type Vesta de 500 km de diamètre (70% roche en gris et 30% de métal en noir) impacté par un corps de 200 km de diamètre venant de la droite à une vitesse de 5 km/s (en haut) et de 10 km/s (en bas) et à un angle de 45° (angle d'impact le plus probable dans cette configuration) d'après Elkins-Tanton and Weiss (2017).

Cette période est suivie par la phase du Système Solaire primordial (Coradini et al., 2011), marquée par un environnement encore chaotique où les planétésimaux continuent d'évoluer par croissance oligarchique. C'est également à cette époque que les quatre planètes géantes gazeuses achèvent la formation de leur noyau et accrètent l'enveloppe gazeuse résiduelle. Dans les 4 à 10 Ma suivant la formation des CAIs (Fig. I.1), différents processus ont affecté les corps parents de météorites : extrusion de laves, métamorphisme thermique, ou altération aqueuse, selon leur taille, leur composition, ou leur teneur initiale en ^{26}Al (Kleine et al., 2009).

Finalement, les simulations numériques d'accrétion « *N-body* » réalisées par O'Brien et al. (2006), considérant des embryons planétaires et des planétésimaux répartis entre 0,3 et 4 unités astronomiques (UA ; 1 UA = 1.46 x 10^8 km), aboutissent à la formation de trois à quatre planètes, avec plusieurs caractéristiques similaires aux planètes telluriques du Système Solaire. Les corps formés sont généralement localisés entre 0,5 et 2 UA et possèdent des masses comprises entre 0,3 et 1,6 M_T (M_T : masse terrestre).

II. La différenciation des corps planétaires

Trois grands processus de différenciation des premiers corps astéroïdaux sont généralement reconnus : (1) la ségrégation métal-silicate (formation du noyau ; *e.g.* Neumann et al., 2012; Rubie et al., 2015), (2) la cristallisation de l'océan magmatique. Lors de cette cristallisation, qu'elle soit faite « bottom-up », i.e. une cristallisation à partir de la base de l'océan magmatique (*e.g.* Solomatov and Stevenson, 1993; Abe, 1997) ou à des profondeurs intermédiaires (Labrosse et al., 2007; Stixrude et al., 2009; Nomura et al., 2011), elle permet l'enrichissement des éléments volatils dans le liquide résiduel formant les couches supérieures de l'océan magmatique (Elkins-Tanton, 2008; Sim et al., 2024), et (3) la migration des volatils accompagnée d'un dégazage (Suckale and Elkins-Tanton, 2011; Elkins-Tanton, 2012; Hirschmann, 2012; Hirschmann et al., 2021; Suer et al., 2023). Parmi ces processus, la ségrégation métal-silicate constitue une étape-clé dans la formation d'un noyau métallique. Dans le cadre de cette thèse, nous nous concentrons spécifiquement sur ce processus de ségrégation métal-silicate, car il permet de mieux contraindre les conditions thermiques, mécaniques et temporelles de la différenciation précoce.

1.1. Processus de ségrégation métal-silicate dans les océans magmatiques : migration, percolation et équilibre chimique

La différenciation noyau-manteau des corps planétaires résulte d'une interaction complexe entre des processus physiques (tels que la migration gravitaire du métal) et des processus chimiques (tels que l'équilibre élémentaire entre phases métalliques et silicatées ; Rubie et al., 2015). Ces mécanismes se déroulent principalement au cours de phases d'océans magmatiques transitoires, où des conditions redox fortement réductrices entrainent la séparation de phases. Dans ces environnements, un liquide métallique dense, généralement riche en fer, se sépare du liquide silicaté sous forme de gouttelettes immiscibles. Ces gouttelettes migrent vers le

centre du corps sous forme de diapirs, en raison de leur densité supérieure (Shi et al., 2013). Ce transport par diapir est favorisé dans des océans magmatiques peu profonds à modérément profonds (pression < 50 GPa), où le liquide métallique peut s'accumuler sous forme de poches à la base de l'océan, au niveau du liquidus du silicate (Fig. I.3). À des pressions plus élevées (P > 50 GPa pour la Terre), comme celles du manteau profond de corps différenciés, le processus dominant devient la percolation. Ce changement de mode de migration est contrôlé par l'angle dièdre θ entre le liquide métallique et les joints triples des minéraux. Lorsque θ > 60°, le liquide reste piégé sous forme de gouttelettes isolées dans la matrice silicatée. En revanche, lorsque θ < 60°, un réseau interconnecté de liquide métallique se développe, facilitant la percolation à travers la matrice minérale (Shi et al., 2013). Les expériences de Terasaki et al. (2008) sur des assemblages riches en pérovskite ont également montré que lorsque la pression augmente, la quantité d'oxygène diminue dans le liquide métallique, et par conséquent, l'angle dièdre augmente.

Lors de collisions majeures impliquant des impacteurs déjà différenciés, la ségrégation métal-silicate devient plus complexe. Des fragments du noyau de l'impacteur peuvent s'enfoncer directement dans l'océan magmatique de l'astre cible, en s'émulsifiant partiellement avec le métal préexistant, mais sans atteindre un équilibre chimique complet (Wade and Wood, 2005; Rubie et al., 2011, 2015; Siebert et al., 2013; Deguen et al., 2014).

La diversité des structures internes observées parmi les corps différenciés du Système Solaire : Terre, Mars, Lune, Vesta, le corps parent des HED, et potentiellement Mercure (possible corps parent des aubrites ; Cartier et al., 2022) est due aux conditions thermodynamiques, de son état thermique et de la durée de son océan magmatique (*e.g.* Elkins-Tanton, 2012), ce qui permet d'expliquer la diversité de tailles et de compositions des noyaux des corps du Système Solaire.

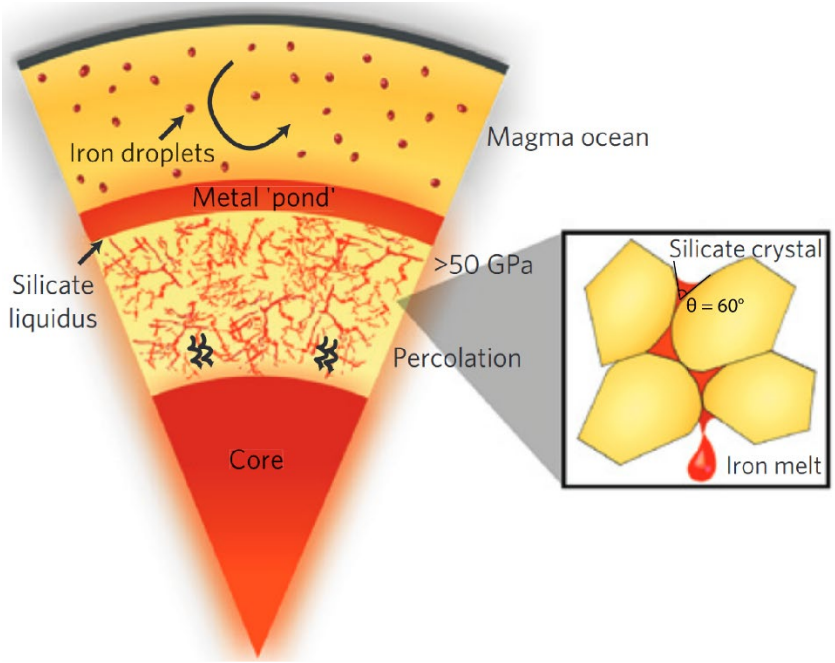


Figure I.3. Représentation schématique des processus de migration du métal dans un contexte de la différentiation planétaire de la Terre (Shi et al., 2013).

1.2. Conditions thermodynamiques de la différenciation métal-silicate

La diversité des structures internes observées au sein des corps différenciés du Système Solaire (Fig. I.4A et I.4B ; *e.g.* Bottke et al., 2010; Coradini et al., 2011; Hauck II et al., 2013; Trønnes et al., 2019; Yoshizaki and McDonough, 2020; Dehant et al., 2022) reflète la variété des conditions physiques et chimiques ayant régné lors de leur formation. En fonction du temps de formation, de la durée de l'accrétion et de la source de chaleur disponible (Neumann et al., 2012) ainsi que la position dans le Système Solaire (gradient de fO_2 croissant du centre vers l'extérieur du disque protoplanétaire ; Grossman et al., 2008), les pressions, températures et fO_2 varient considérablement (Fig. I.4C ; Cartier and Wood, 2019), influençant la nature et la composition des noyaux formés. Ces paramètres déterminent la profondeur de l'équilibre métal-silicate (*e.g.* Bouhifd and Jephcoat, 2011; Righter et al., 2015; Rubie et al., 2015), la composition des phases liquides en interaction, ainsi que le partage des éléments sidérophiles (*e.g.* Siebert et al., 2011) et/ou des éléments légers dans le métal (*e.g.* Dalou et al., 2017). L'étude comparative de corps de tailles variées, comme la Terre, Mars ou Vesta, permet ainsi de mieux comprendre les effets de l'échelle et des conditions thermodynamiques sur les processus de formation du noyau (Fig. I.4).

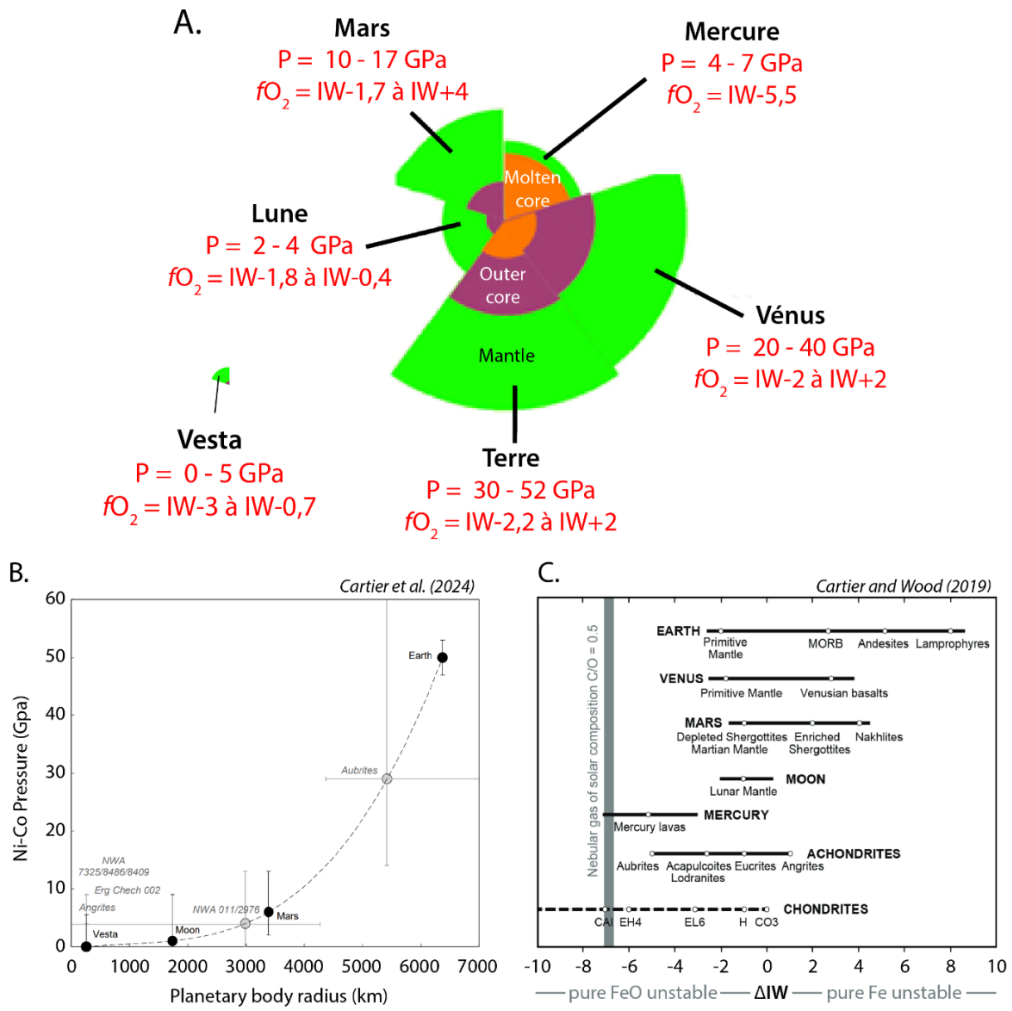


Figure I.4. Les conditions thermodynamiques de formations des corps planétaires du Système Solaire (Terre, Lune, Mars, Vénus, Mercure et Vesta et petits corps similaires). (A) Représentation schématique (modifiée d'après le site de l'Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique, crédits GH Rieke, Université d'Arizona ; https://www.aeronomie.be/fr/encyclopedie/venus-structure-interne) des structures internes des planètes et des conditions (P et fO_2) de formations (Righter and Drake, 1996; Bouhifd and Jephcoat, 2011; Rubie et al., 2015; Steenstra et al., 2016; Cartier and Wood, 2019; Cartier et al., 2024). P : pression estimée pour l'équilibre métal/silicate, i.e. pression de la formation du noyau ; fO_2 exprimée relative au tampon IW. (B) Pressions de formation du noyau des corps planétaires (calculées à partir des coefficients de partage Ni-Co) en fonction de leur rayon respectif (Cartier et al., 2024). (C) Fugacité d'oxygène des différents objets du Système Solaire, relatif à l'équilibre IW et comparé à la fO_2 du gaz nébulaire de composition solaire (Cartier and Wood, 2019).

(a) La Terre : un modèle de référence

La Terre constitue le cas de référence pour l'étude des processus de différenciation planétaire, tant par son accessibilité que la richesse des données disponibles et par l'étendue des travaux expérimentaux et théoriques qui lui sont consacrés (*e.g.* Fischer and McDonough, 2025). Elle aurait commencé à s'accréter au moins 62 ± 10 Ma après la formations des météorites de fer (chronométrie des météorites basée sur le système ^{182}Hf-^{182}W ; Lee and Halliday, 1995). Sa différenciation s'est opérée sous des pressions et températures extrêmes, typiques des corps de

grande taille. Les contraintes géochimique et sismologique suggèrent que la séparation entre le métal et le silicate s'est produite dans des conditions de pression équivalentes à environ 40-50 % de la pression à la limite entre le noyau et le manteau de la Terre actuelle (environ 136 GPa). Des études indiquent notamment que la séparation s'est produite dans des profondeurs intermédiaires du manteau terrestre, à des niveaux d'environ 55 à 70 GPa (Bouhifd and Jephcoat, 2011; Rubie et al., 2015; Cartier et al., 2024). La fugacité d'oxygène au moment de la formation du noyau terrestre est estimée entre IW–5 et IW–2 (Righter and Drake, 1996; Rubie et al., 2011; Siebert et al., 2011; Cartier et al., 2024), indiquant des conditions initialement très réductrices.

Deux grands modèles se distinguent pour expliquer la formation du noyau terrestre (Fig. I.5). Le premier, proposé par Wade and Wood (2005), repose sur un équilibre métal-silicate atteint à la base d'un océan magmatique en croissance continue au fur et à mesure de l'accrétion. Le second, développé par Rubie et al. (2011, 2015) est le modèle majoritairement accepté aujourd'hui. Il s'appuie sur un scénario d'accrétion hétérogène, au cours duquel l'accrétion continue est ponctuée par des impacts très énergétiques, par des impacteurs différenciés qui s'ajoutent progressivement à la proto-Terre. Dans ce cadre, les noyaux métalliques des impacteurs les plus petits s'émulsionneraient entièrement dans l'océan magmatique et s'équilibreraient avec le silicate liquide, tandis que ceux des plus gros ne s'équilibreraient que partiellement lors de leur migration vers le centre. Ce modèle implique une évolution progressive de la composition de la matière accrétée, avec un apport initial de matériaux très réduits (60 à 70 % de la masse) suivi par une accrétion plus oxydée (30 à 40 % restants). Ces deux approches s'accordent toutefois sur l'existence d'une évolution des conditions redox au cours de l'accrétion. Autrement dit, la Terre serait née d'un petit corps très réduit et, à mesure que la masse accrétée augmenterait, les conditions redox seraient progressivement de plus en plus oxydées (*e.g.* Wade and Wood, 2005; Wood et al., 2008; Siebert et al., 2013; Rubie et al., 2015) avec une concentration en FeO dans la Terre silicaté augmentant de 0,8 (fO_2 < IW-2 ; Wood et al., 2008) à 8 wt.% (~IW-2 ; Siebert et al., 2011).

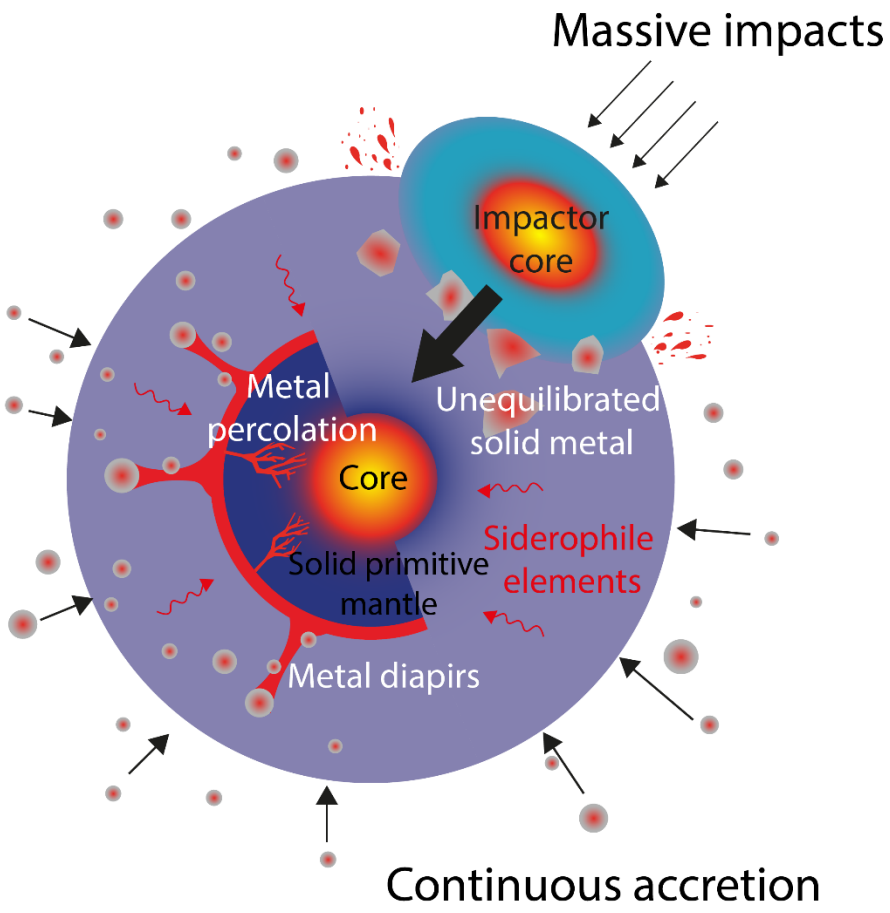


Figure I.5. Illustration schématique de la formation de la Terre (inspirée de Rubie et al., 2011, 2015; Kleine and Rudge, 2011).

Un aspect fondamental de la formation du noyau terrestre réside dans l'anomalie de densité observée. Les données sismiques révèlent que le noyau externe possède une densité inférieure de près de 10 % à celle attendue pour un alliage Fe–Ni pur du modèle PREM (Preliminary Reference Earth Model ; (Birch, 1952; Poirier, 1994). Cette observation implique nécessairement la présence d'éléments légers dans le noyau. Diverses études expérimentales ont tenté de quantifier les proportions de ces éléments nécessaires pour expliquer cette anomalie, bien qu'aucun consensus n'ai été déterminé. Selon Murthy (1991), il faudrait incorporer 1–3 % d'O et de Si, tandis que Badro et al. (2014) estiment qu'un mélange de 3–6 % d'O et 1,2–3,6 % de Si à 4300 K serait compatible avec les observations. Blanchard et al. (2015) suggèrent moins de 5 % d'éléments légers pour des profondeurs d'océan magmatique supérieures à 1300 km. Righter et al. (2017) avancent des teneurs allant jusqu'à 10,2 % de Si, 2 % de S et 1,1 % de C dans un modèle intégrant une fO_2 variable. Plus récemment, Hirose et al. (2021) ont synthétisé les données de physique minérale avec des estimations cosmo- et géochimiques afin d'obtenir les gammes possibles des compositions du noyau externe (Fe + 5 % Ni + 1,7 % S + 0 à 4,0 % Si + 0,8 à 5,3 % O + 0,2 % C + 0 à 0,26 % H en poids) et du noyau interne terrestre (Fe + 5 % Ni + 0 à 1,1 % S + 0–2,3

% Si + 0–0,1 % O + 0–1,3 % C + 0–0,23 % H en poids). La composition exacte du noyau reste néanmoins inconnue.

(b) Mars

Mars s'est formée très tôt, avant la Terre et la Lune, avec une accrétion dans les premières 10 Ma du Système Solaire (Kleine et al., 2004; Foley et al., 2005; Nimmo and Kleine, 2007; Dauphas and Pourmand, 2011). Righter et al. (2015) a montré qu'à mesure que Mars accumule de la masse lors de son accrétion et de sa différentiation, la pression dans l'océan magmatique estimée pour l'équilibre métal/silicate lors de la formation du noyau est de 1 GPa et augmente jusqu'à atteindre un maximum d'environ 14 GPa (Fig. I.6). Ces modèles de formation de Mars (Righter and Chabot, 2011; Righter et al., 2015; Yang et al., 2015) ont pu reproduire les concentrations de nombreux éléments sidérophiles (Fe, Ni, Co, Mo, W, Ga, V, Cr, Mn, Cu, Zn, As, Sb, Sn, In, Ge et les HSE).

Plus généralement, les conditions probables de formation du noyau de Mars sont des pressions estimées entre 10 et 17 GPa, des températures variant de 1900 à 2300 K, et une fO_2 comprise entre IW–1,7 et IW+4 (Righter and Chabot, 2011; Rai and van Westrenen, 2013; Righter et al., 2015; Yoshizaki and McDonough, 2020; Cartier et al., 2024).

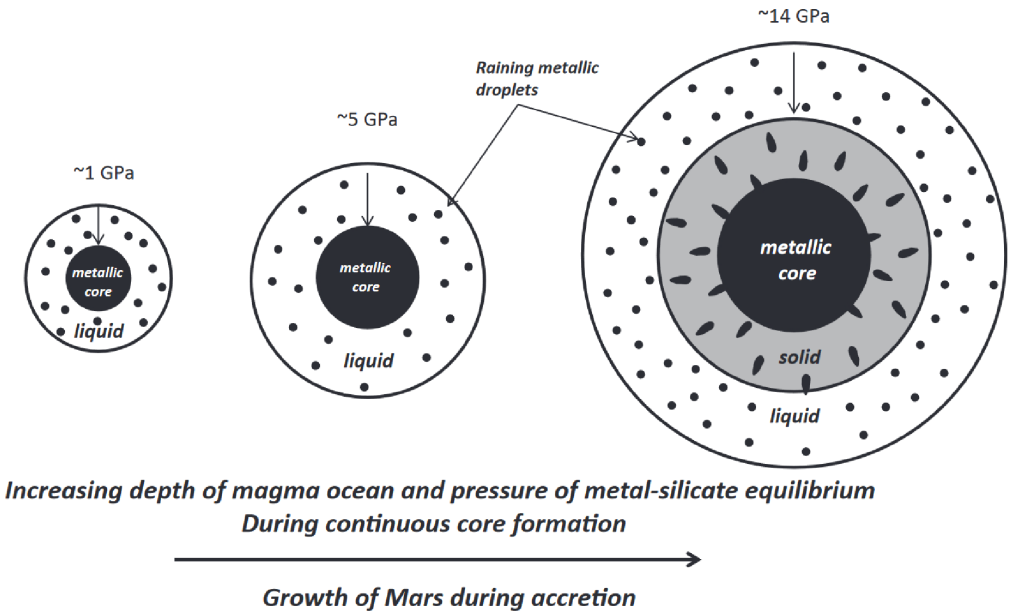


Figure I.6. Illustration schématique de la croissance de Mars pendant l'accrétion, au cours de laquelle un océan de magma s'approfondit avec le temps. L'équilibre métal-silicate est continu, car le métal ségrégue et s'équilibre progressivement avec l'océan magmatique (Righter et al., 2015).

(c) La Lune

La Lune se serait formée à la suite d'un impact géant entre la proto-Terre et un corps de la taille de Mars, appelé Theia, survenu à la fin de l'accrétion terrestre. Ce scénario, proposé initialement par Hartmann and Davis (1975), explique la perte du moment angulaire, l'absence de fer dans la Lune, et sa position orbitale actuelle. Les simulations numériques modernes ont raffiné ce modèle en montrant qu'un tel impact, à un angle oblique, aurait généré un disque de débris circumterrestre composé majoritairement de silicates, à partir duquel la Lune s'est accrétée (Fig. I.7 ; (Canup and Asphaug, 2001; Canup, 2004).

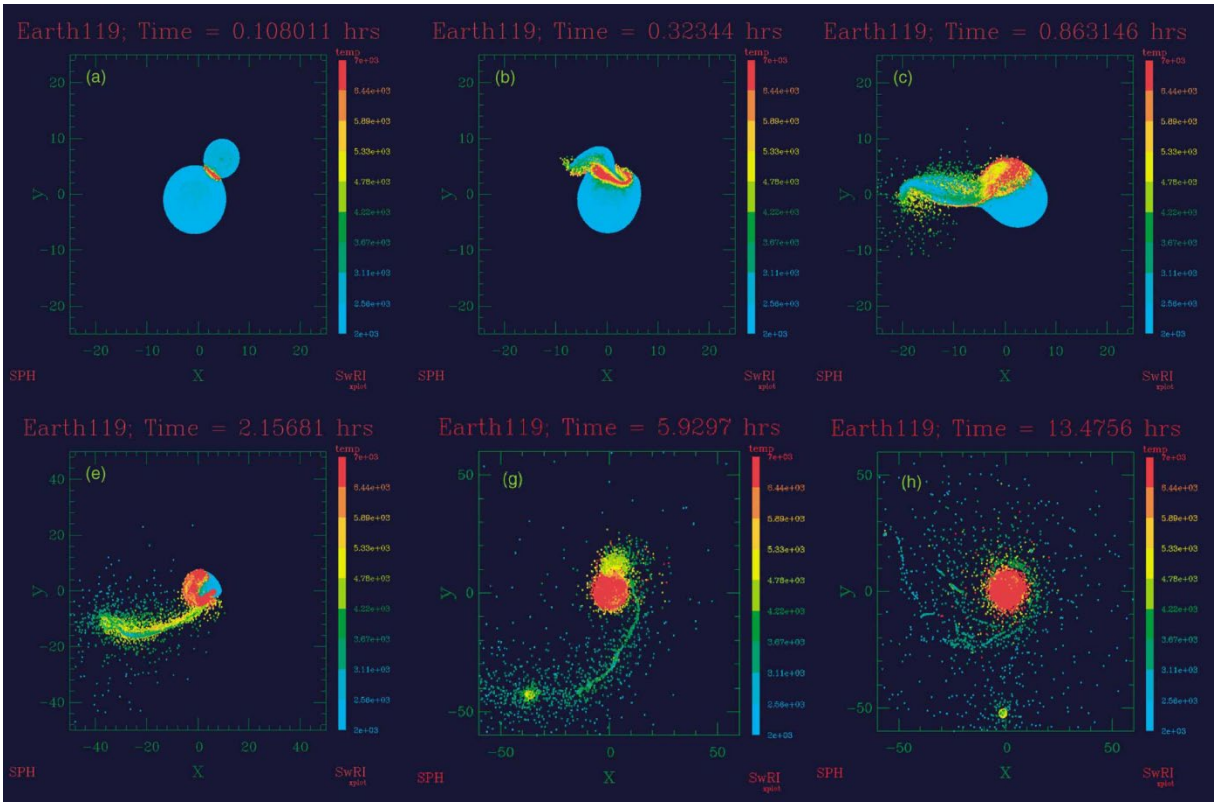


Figure I.7. Série temporelle d'un impact (type Theia) entrant en collision avec la Terre et formant la Lune (Canup, 2004). Les temps sont indiqués en heures, l'échelle de couleur représente la température (K) des particules formées par l'impact et les distances sont exprimées en 10^3 km.

Suite à son accrétion, elle aurait subi un épisode majeure d'océan magmatique partiel ou global (Elkins-Tanton, 2012). Les conditions de pression de formation de son noyau estimées sont comprises entre 2 et 4 GPa (*e.g.* Righter and Drake, 1996; Steenstra et al., 2016) avec une fugacité d'oxygène entre IW–1,8 et IW–0,4 (Cartier et al., 2024). Ces conditions redox sont cohérentes avec une origine majoritairement terrestre du manteau lunaire, renforcée par le modèle de l'impact géant. Toutefois, la Lune s'est différenciée plus rapidement et à plus basse pression que la Terre, ce qui a pu favoriser une ségrégation précoce du métal et une moindre incorporation d'éléments légers dans son noyau.

(d) Vénus

Faute de données géochimiques directes, les conditions de différenciation de Vénus sont généralement déduites par analogie avec la Terre ($P \approx 20 – 40$ GPa et IW-2), et par des modèles de formation de type « *N-body* » (Jacobson et al., 2017). Elle présente une structure similaire à la Terre mais pourrait avoir connu des différences majeurs lors de son évolution, mis en évidence par l'absence d'un champ magnétique induit par effet dynamo. Jacobson et al. (2017) avance notamment que l'accrétion de Vénus se caractérise par l'absence d'impacts géants énergétiques (tels que l'impact ayant formé la Lune).

(e) Mercure

Mercure représente un cas extrême de différenciation sous conditions très réductrices. La fugacité d'oxygène y est estimée entre IW–7 et IW–3 (McCubbin et al., 2012; Zolotov et al., 2013) et plus récemment à IW-5.5 (Namur et al., 2016; Cartier and Wood, 2019). Ces conditions permettent la dissolution d'éléments lithophiles comme le Si dans le noyau métallique, ce qui réduit significativement sa densité. La pression d'équilibre de la limite noyau-manteau est estimée entre 4 et 7 GPa (*e.g.* Xu et al., 2024). Ce contexte redox extrême, combiné à une différenciation à faible pression, confère au noyau de Mercure une composition distincte, dominée par un alliage Fe-Si et des traces de S (Morard and Katsura, 2010; Malavergne et al., 2014; Namur et al., 2016; Cartier and Wood, 2019).

(f) Vesta et les petits corps du Système Solaire

La mission spatiale DAWN (NASA), lancé en septembre 2007, a exploré la surface de Vesta (Fig. I.8) en juillet 2011. Elle a permis de préciser les paramètres physiques de l'astéroïde et de caractériser la structure et la composition minéralogique de la croûte Vesta (*e.g.* McCord and Scully, 2015), par des mesures de champ de gravité, de topographie, et d'images spectrales. Les calculs de densités estimés les plus récents fait à partir des données de la mission DAWN suggèrent un noyau métallique dense de rayon 262.7 ± 0.1 km avec une densité de 3456 ± 35 kg.m^3 (Russell et al., 2012; Toplis et al., 2013; Toplis et al., 2014). Les expérimentations récentes du fractionnement métal-silicate, couplées aux modèles théoriques à partir de données géophysiques et géochimiques de la mission Dawn ainsi que les données géochimiques (*e.g.* Drake, 2001; McSween et al., 2011) issues des météorites HED (howardites, eucrites et diogénites), ont permis de déterminer que ces dernières pouvaient provenir de l'astéroïde 4-Vesta (mis en évidence pour la première fois par McCord et al., 1970). L'étude de ces météorites nous permet ainsi de contraindre les conditions de différenciation et de déterminer une fugacité d'oxygène de l'ordre de $\Delta IW \approx -2$ et des températures comprises entre 1725 et 1850 K (*e.g.* Righter and Drake, 1996) au sein du petit corps au moment de sa formation. La présence d'un noyau enrichi en S témoigne de conditions modérément réductrices et les pressions estimées autour de 1 kbar (selon le modèle de Cartier et al. (2024), caractéristiques de petits corps différenciés. Vesta offre ainsi un

exemple de différenciation très précoce dans un environnement thermique dominé par la chaleur radiogénique, aboutissant à une structuration interne rapide.

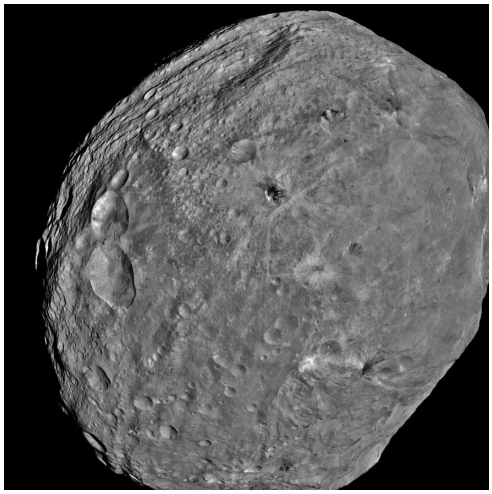


Figure I.8. Image de l'astéroïde Vesta obtenu lors de la mission DAWN de la NASA. Crédits : NASA/JPL-Caltech/UCLA/MPS/DLR/IDA

La différenciation de Vesta (4563,2 ± 1,4 Ma ; Kleine et al., 2004) est marquée par sa rapidité et son intensité, conséquence directe de l'abondance de ^{26}Al dans les premiers millions d'années du Système Solaire (*e.g.* Chaussidon and Gounelle, 2007). La chaleur dégagée par la désintégration radioactive de ^{26}Al a conduit à une fusion partielle à quasi totale des silicates, conduisant la formation d'un noyau métallique et d'un manteau différencié. La formation du noyau aurait eu lieu entre 0,45 et 3,06 millions d'années après l'accrétion, à des températures atteignant jusqu'à un maximum de 1637 K (Formisano et al., 2013). Parmi les scénarios proposés, le modèle de « pluie de fer » (Neumann et al., 2014) suggère que le métal fondu, libéré lors de la fusion des silicates, aurait migré par gravité vers le centre pour former un noyau, nécessitant une fusion de plus de 40 % du manteau et des températures supérieures à 1623 K. Ce noyau, composé essentiellement de fer, contiendrait jusqu'à 15 % en masse de soufre. Les simulations numériques indiquent que cette différenciation s'est produite dans un contexte d'océan magmatique peu profond, de quelques dizaines de kilomètres d'épaisseur, en convection active durant 10^4 à 10^6 ans (Mandler and Elkins-Tanton, 2013). Cette dynamique aurait facilité l'homogénéisation chimique du manteau supérieur et la formation d'une croûte basaltique.

III. Traceurs géochimiques du partage métal-silicate

1. Approche élémentaire

1.1. Partage métal-silicate des éléments sidérophile

Les éléments sidérophiles, caractérisés par leur affinité pour le fer, sont classés selon leur coefficient de partage métal–silicate ($D_{\text{métal-silicate}}$; Tableau I.1) ainsi que leur volatilité, définie par leur température de 50% condensation à P = 10^{-4} bar dans la nébuleuse solaire (Fig. I.9). Cette double classification permet d'identifier les éléments les plus sensibles aux conditions de différenciation planétaire. Le tableau présenté se concentre sur les éléments sidérophiles et volatils de masse A > 40, appauvris dans les manteaux terrestre et lunaire par rapport aux chondrites CI. Les éléments plus légers (C, S, N…) ne sont pas représentés ici.

Tableau I.1. Classification générale des éléments sidérophiles (A > 40) appauvris dans le manteau terrestre en fonction de leur volatilité (Walter et al., 2000).

Volatilité[1]	Peu sidérophile[2,1]	Modérément sidérophile (MSE) [2,2]	Très sidérophile (HSE) [2,3]
Réfractaire	V	Mo, W	Re, Os, Ir, Pt, Ru, Rh
Transition	Cr	Fe, Co, Ni	Pd
Modérément volatil	Mn	P, Cu, Ga, **Ge**, As, Ag, Sb	Au
Volatil	-	Sn, Ti, Bi	-

[1] Défini par la température de condensation : température à laquelle 50% de l'élément est condensé à partir de la composition du gaz solaire à P = 10^{-4} bar (Fig. I.9). Réfractaire ≥ 1400K, transition = 1250 – 1400 K, modérément volatil = 800 – 1250 K, volatil ≤ 800 K.

[2] Défini par le coefficient de partage métal-silicate (valeur générale pouvant être dépendante des conditions P – T – fO_2). [2,1] $D_{\text{métal-silicate}}$ de 1 - 10 ; [2,2] $D_{\text{métal-silicate}}$ < 10 000 ; [2,3] $D_{\text{métal-silicate}}$ ≥ 10 000.

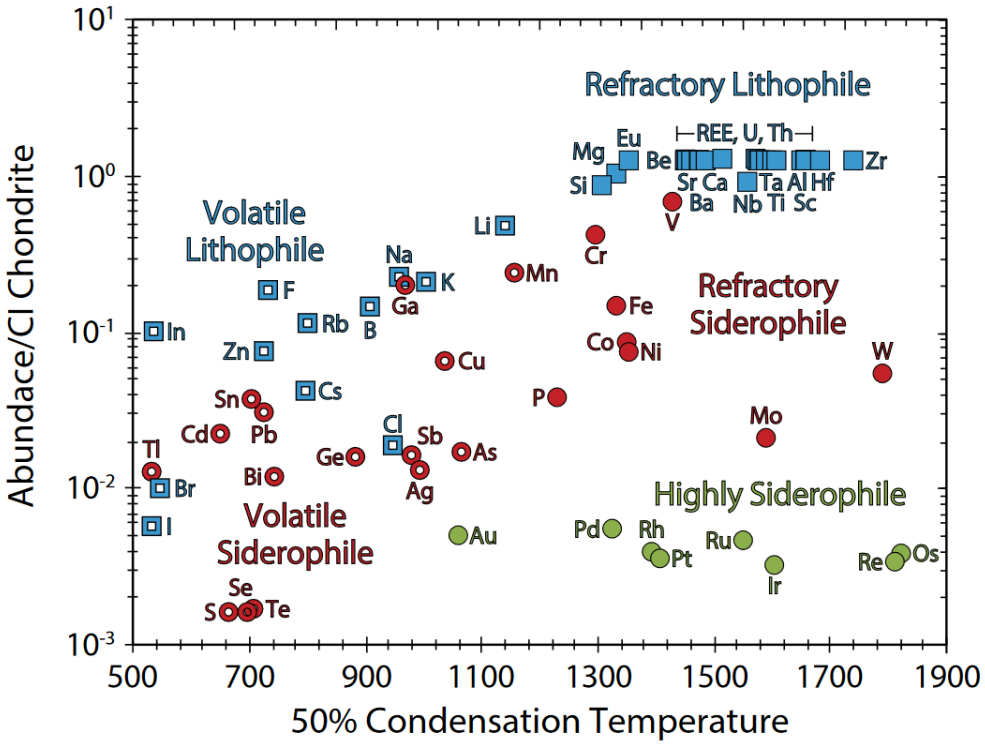


Figure I.9. Abondance des éléments dans la Terre silicatée, rapportée à celle des chondrites CI (Palme and O'Neill, 2014), normalisée à Mg = 1,0, en fonction de la température calculée (Lodders, 2003) à laquelle 50 % de l'élément se condenserait à partir d'un gaz de composition solaire à 10^{-4} bar (d'après Wood et al., 2019).

La répartition des éléments entre réservoirs silicatés et métalliques reflète un fort fractionnement sous conditions de haute température, haute pression et faible fugacité d'oxygène. Les éléments modérément sidérophiles, tels que le Ni et le Co, ont été utilisés comme traceurs des conditions de formation du noyau. Li and Agee (1996), en extrapolant le rapport Ni/Co (Fig. I.10A), ont proposé que l'équilibre métal–silicate terrestre s'est produit à une pression d'environ 28 GPa, tardivement dans l'histoire d'accrétion, lorsque la Terre avait déjà accumulé près de 90 % de sa masse. Bouhifd and Jephcoat (2011) ont confirmé expérimentalement ces résultats à plus haute pression (52 GPa) et haute température (3500 K), soutenant l'hypothèse de l'existence d'un océan magmatique profond (≈2000 km) lors de la formation du noyau (Fig. I.10B). Enfin, plus récemment, Cartier et al. (2024) ont pu modéliser à partir des coefficients de partage Ni et Co, une pression de formation du noyau entre 47 et 53 GPa (Fig. I.4A).

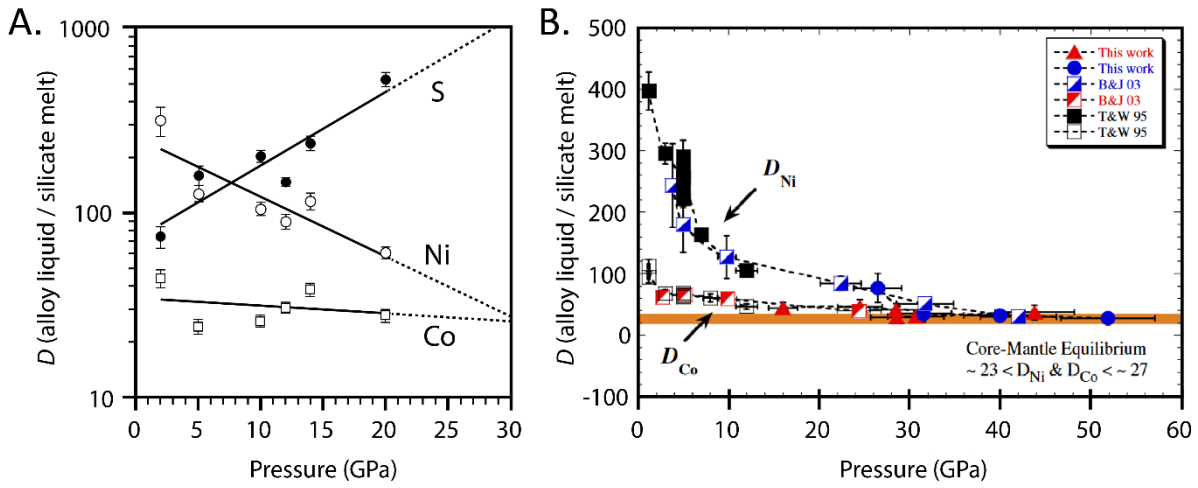


Figure I.10. Coefficient de partage du Ni et du Co entre silicate liquide et métal liquide riche en Fe en fonction de la pression. L'équilibre noyau-manteau est considéré lorsque $D^{Ni}/D^{Co} \approx 1.$, autrement quand les droites s'interceptent. (A) Données modélisées par Li and Agee (1996) et extrapolées par une méthode de régression linéaire des moindres carrés. Les droites en pointillées s'interceptent à P ≈ 28 GPa, correspondant à la pression limite inférieure pour laquelle l'équilibre est déterminé. (B) Données expérimentales acquises par Bouhifd and Jephcoat (2011)dans des conditions fO_2 = IW-2 et T = 3000-3500 K.

1.2. Les anomalies élémentaires des éléments sidérophiles dans le Système Solaire

Les teneurs mantelliques de certains éléments modérément sidérophiles ont pu être reproduites par des modèles d'accrétion en plusieurs étapes (Rubie et al., 2011), ou dans des conditions extrêmes de haute pression et température, combinées à une fugacité d'oxygène croissante (de 0,8 % à 8 % en masse de FeO dans la Terre silicatée ; Siebert et al., 2013). Toutefois, Siebert et al. (2011) ont montré que ces modèles, bien que cohérents pour des éléments comme Co, Ni, Mn, Zn, V, Cr, Nb, As, Mo ou W (Fig. I.11A), échouent à expliquer les très faibles teneurs mesurées en Ga et Ge, deux éléments modérément sidérophiles et volatils. Dans les deux cas, les concentrations modélisées de Ga (Fig. I.11B) et Ge (Fig. I.11C) sont inférieures aux observations du manteau terrestre. Deux hypothèses principales ont été avancées pour expliquer cette anomalie. La première hypothèse suggère que le Ga et le Ge deviennent progressivement plus sidérophiles au cours du temps, en réponse à des conditions redox de plus en plus oxydantes (Siebert et al., 2013). Cette interprétation paraît toutefois paradoxale, dans la mesure où il a été démontré que, pour ces éléments, le coefficient de partage métal–silicate diminue lorsque la fO_2 augmente. La seconde repose sur l'existence d'un processus externe à la ségrégation métal–silicate, tel qu'un enrichissement tardif du manteau par des matériaux extérieurs lors des épisodes d'océan magmatique.

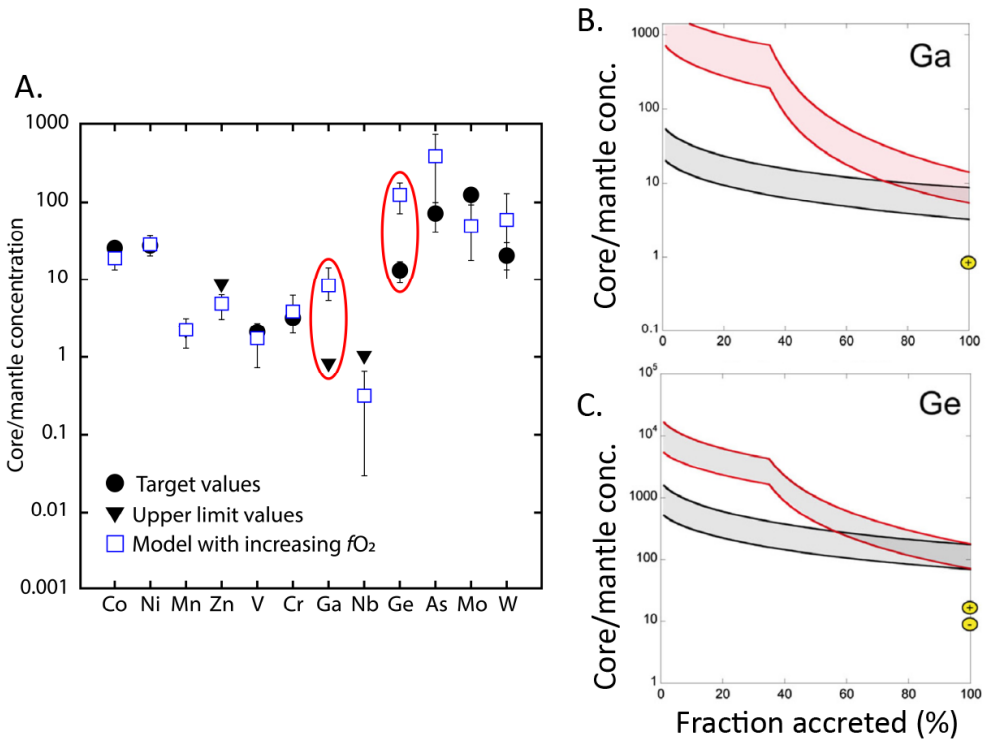


Figure I.11. Figures modifiées d'après Siebert et al. (2011), illustrant les résultats d'un modèle de formation continue du noyau terrestre basé sur des données expérimentales avec une fugacité d'oxygène croissante (de 0,8 % à 8 % en masse de FeO dans la Terre silicatée). Les barres d'erreur indiquent des incertitudes à 2σ. (A) Coefficients de partage noyau–manteau calculés pour différents éléments sidérophiles. Les cercles noirs pleins représentent les valeurs cibles observées dans la Terre, et les triangles noirs les limites supérieures. Les carrés bleus vides montrent les résultats du modèle. (B) et (C) Évolution du partage apparent du Ga (B) et du Ge (C) durant la ségrégation continue du noyau dans un océan magmatique profond (29 GPa). Les symboles + et - représentent les limites supérieure et inférieure des valeurs de partage observées pour la Terre. La courbe noire correspond à un modèle avec fugacité d'oxygène constante (8 % FeO), et la courbe rouge à un modèle avec fugacité croissante. Dans les deux cas, les valeurs nécessaires pour reproduire le comportement du Ga et du Ge ne sont pas atteintes.

En parallèle de ces études expérimentales, les observations géochimiques révèlent une contradiction majeure pour les éléments sidérophiles. L'étude de Bottke et al. (2010) montrent que les profils plats (Fig. I.12A) indiquent que les trois manteaux de la Terre, la Lune et Mars ont des abondances relatives en HSE (Tableau I.1) approximativement chondritiques, bien que les abondances dans le manteau lunaire soient >20 fois inférieures à celles de la Terre, ce qui est incompatible avec un fractionnement différentiel hérité d'un équilibre métal–silicate. Ces résultats suggèrent que les HSE présents dans les enveloppes silicatées des planètes ne proviennent pas uniquement des processus de différenciation internes.

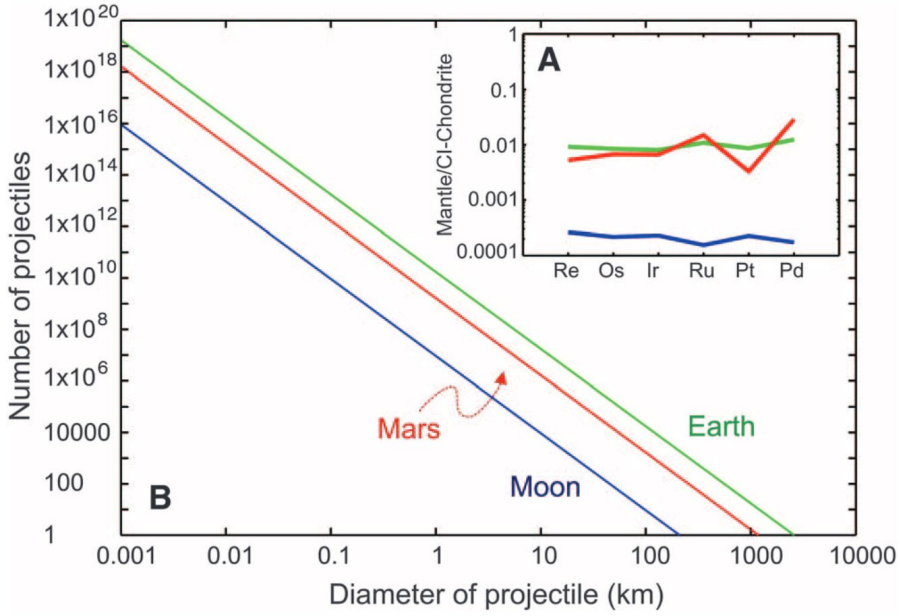


Figure I.12. (A) Abondances et profils estimés des HSE (Re, Os, Ir, Ru, Pt et Pd) dans les manteaux martien et lunaire par rapport aux péridotites orogéniques terrestres et aux chondrites CI (Bottke et al., 2010). La Terre, Mars et la Lune sont représentées respectivement en vert, rouge et bleu. (B) Nombre et tailles minimaux des projectiles chondritiques d'accrétion tardive (Late veneer) nécessaires pour apporter les abondances estimées en HSE aux manteaux de la Lune, de Mars et de la Terre, en supposant une efficacité d'accrétion de 100 %. Ces valeurs sont des limites inférieures en termes de masse apportée, car le processus est peu susceptible d'être efficace à 100 %.

Pour expliquer cette anomalie, de nombreux travaux (*e.g.* Warren et al., 1999; Walker et al., 2004; Walker, 2009) ont proposé l'hypothèse du « Late veneer ». Ce modèle postule qu'un apport exogène de matériaux chondritiques a eu lieu après la formation des noyaux, par le biais d'une accrétion tardive. Cette phase d'accrétion secondaire aurait enrichi les réservoirs silicatés en HSE, annulant ainsi l'effet de ségrégation métallique initial. Ce scénario est d'autant plus probable qu'il concerne non seulement la Terre, mais également la Lune et Mars, qui présentent des signatures similaires en HSE. Selon les estimations actuelles, cet apport tardif aurait eu lieu vers 4,45 milliards d'années, soit peu de temps après la formation du noyau et l'impact géant à l'origine de la Lune. Il aurait représenté environ 0,5 à 1 % de la masse terrestre, suffisant pour expliquer les teneurs observées en HSE dans le manteau terrestre (*e.g.* Brenan and McDonough, 2009; Schlichting et al., 2012; Kruijer et al., 2015; Brasser et al., 2016). Dans le système Terre–Lune, cela implique qu'une quantité significative de masse a été accrétée après l'événement de formation de la Lune, modifiant ainsi la composition chimique des réservoirs silicatés sans affecter le noyau métallique déjà en place.

Bien que ce modèle ait longtemps été considéré comme relativement bien contraint, des travaux très récents tendent à en remettre en question sa validité. Wang et al. (2023) montrent, à partir des signatures isotopiques du S, du Se et du Te dans le manteau terrestre (BSE), que l'apport tardif « Late veneer » aurait joué un rôle bien moins important dans l'apport des éléments volatils qu'on ne le pensait jusqu'alors. En parallèle, Kondo et al. (2024) démontrent que plus la

concentration initiale des HSE est faible dans les silicates, plus leur solubilité augmente, et qu'il est possible d'atteindre des abondances relatives similaires aux chondrites dans ces conditions. La révision des coefficients de partage proposée par les auteurs permet non seulement de résoudre l'écart précédemment observé entre la composition en HSE du manteau terrestre et celle du manteau primitif, mais explique également la composition du manteau lunaire sans faire appel au « Late veneer ».

Pour conclure, le scénario d'un apport tardif ne permet pas d'expliquer de manière satisfaisante les abondances observées en Ge et Ga dans la Terre silicatée (Siebert et al., 2011). En prenant en compte les abondances naturelles estimées (McDonough and Sun, 1995; Palme and O'Neill, 2003) et les coefficients de partage métal-silicate issus de ces travaux, il faudrait envisager l'ajout d'au moins 3 % de matière de type CI pour reproduire les concentrations en Ge, et jusqu'à 20 % pour le Ga – des valeurs bien trop élevées et irréalistes. En complément du modèle de « Late veneer », d'autres hypothèses ont été proposées pour expliquer les anomalies dans les concentrations de Ga. Blanchard et al. (2015) ont montré qu'à très haute pression (≥ 50 GPa), l'incorporation d'éléments légers comme l'O ou le Si dans le noyau pouvait modifier la chimie du métal, affectant ainsi le comportement du Ga lors de la différenciation. Par ailleurs, Mann et al. (2009) ont suggéré que la volatilité modérée du Ga, combinée à une perte partielle durant les premières phases de dégazage ou d'accrétion, pourrait également jouer un rôle. En revanche, l'origine des abondances en Ge demeure à ce jour non contrainte.

Ces travaux soulignent la complexité des processus gouvernant la distribution des éléments sidérophiles, influencés par des paramètres thermodynamiques et structuraux à toutes les étapes de la formation des corps planétaires. Si l'étude de leur partage métal–silicate constitue une approche essentielle, elle peut être plus contrainte par l'analyse des processus de diffusion, permettant d'explorer les mécanismes de transport précédant ou accompagnant leur répartition entre les réservoirs mantellique et métallique.

1.3. Diffusion des éléments sidérophiles en conditions de formation du noyau

(a) Le principe de la diffusion

Cette section propose un bref aperçu des principes de la diffusion (*e.g.* Crank, 1975; Zhang, 2010; Shewmon, 2016) appliqués à notre système (voir Chapitre IV).

La diffusion est un processus par lequel la matière se déplace au sein d'un système sous l'effet du mouvement aléatoire des molécules. Pour illustrer cette théorie, prenons l'exemple d'un élément placé dans un milieu donné. Il a été observé que, dans un premier temps, une séparation nette apparaît entre les zones concentrées et les zones appauvries. Avec le temps cette frontière s'estompe, l'élément se répartit progressivement, et la concentration devient homogène dans l'ensemble du système.

La diffusion est décrite par la première loi de Fick (1855) :

$$J = -D\frac{\partial C}{\partial x} \qquad Eq.\ \text{I.1}$$

Avec J, le flux de masse diffusif, D est le coefficient de diffusion (aussi appelé diffusivité, en m^2/s), C la concentration de l'élément considéré, x la distance, et $\partial C/\partial x$ le gradient de concentration. Le signe négatif indique que le flux diffusif se dirige dans le sens opposé au gradient de concentration : autrement dit, la diffusion s'effectue des zones de forte concentration vers les zones de faible concentration, alors que le gradient est défini dans le sens inverse (de la faible vers la forte concentration).

Lorsque l'on parle de diffusion sans autre précision, il s'agit généralement de la diffusion de volume, c'est-à-dire du transport d'éléments à l'intérieur d'une phase cristalline, par mouvement aléatoire thermiquement activé (Zhang, 2010). Elle implique des déplacements atomiques au sein du réseau cristallin, soit par diffusion interstitielle (dans les espaces entre les atomes), soit par diffusion par lacune (migration via des sites vacants). On distingue plusieurs types de diffusion selon le gradient chimique présent : l'autodiffusion (absence de gradient chimique, contrôlée par le fractionnement isotopique), la diffusion d'éléments en trace, et la diffusion chimique (toutes deux en présence d'un gradient de concentration). En parallèle, la diffusion aux joints de grains (grain boundary diffusion) se produit le long des interfaces entre les grains d'un matériau cristallin. Ces joints, riches en défauts et discontinuités structurales (lacunes, dislocations, impuretés), offrent des voies de diffusion beaucoup plus rapides que la diffusion de volume. Les différences de diffusivité entre la diffusion aux joints de grains et la diffusion de volume peuvent atteindre jusqu'à 9 ordres de grandeur, comme démontré pour la diffusion du Si dans la forstérite à 1200 °C (Farver and Yund, 2000).

Dans le cas d'une diffusion à une dimension, l'équation I.1 peut être simplifiée à la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \qquad Eq.\ \text{I.2}$$

La diffusion peut être interprété thermodynamiquement à travers la théorie des gradients de l'énergie de Gibbs (*e.g.* Shewmon, 2016). L'énergie libre de Gibbs (G), définie comme :

$$G = H - TS \qquad Eq.\ \text{I.3}$$

où H est l'enthalpie, T la température et S l'entropie, exprime l'énergie disponible à température et pression constantes. Lorsqu'il existe un gradient de potentiel chimique, les atomes se déplacent spontanément du milieu à plus haute énergie libre vers celui à plus basse énergie libre, réduisant ainsi les déséquilibres énergétiques. Parmi les facteurs contrôlant la diffusion, la température est le moteur principal (*e.g.* Zhang, 2010) : elle gouverne l'agitation thermique des atomes et contrôle la probabilité qu'ils franchissent les barrières d'énergie d'activation, comme exprimé dans la loi d'Arrhenius :

$$D = D_0 \mathrm{e}^{-E/\mathrm{R}T} \qquad Eq.\ \text{I.4}$$

où D_0 est le facteur pré-exponentiel (valeur de D à température infinie), E l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits (= 8.3145 $J.mol^{-1}.K^{-1}$), et T la température absolue (en K).

La dépendance à la pression peut être positive ou négative. Elle est prise en compte par l'expression suivante :

$$D = D_0 \mathrm{e}^{-(E+P\Delta V)/\mathrm{R}T} \qquad Eq.\ \mathrm{I}.5$$

où ΔV est le volume d'activation. Un ΔV positif implique une diminution de la diffusivité avec la pression, tandis qu'un ΔV négatif conduit à une augmentation. Par conséquent, l'énergie d'activation varie avec la pression si $\Delta V \neq 0$, et inversement, ΔV peut aussi dépendre de la température, modifiant alors la forme de l'équation.

La diffusion en milieu semi infini (i.e. considérant la diffusion dans une seule direction et avec une concentration initiale du milieu nulle) et la diffusion en milieu infini (i.e. sans effets de bords avec une diffusion Gaussienne) sont exprimées dans le **Chapitre IV**.

(b) La diffusion des éléments sidérophiles

Le comportement diffusif des éléments sidérophiles dans les phases métalliques constitue un paramètre fondamental pour contraindre la cinétique de la formation du noyau (O'Neill et al., 1995; Jana and Walker, 1997; Righter and Drake, 1999; Fleet et al., 1999; Li and Agee, 2001). Les coefficients de diffusion de ces éléments sont principalement gouvernés par des paramètres thermodynamiques, en particulier la température. Bien que de nombreuses études aient examiné la diffusion dans des systèmes métalliques, relativement peu d'entre elles ont été menées dans des conditions directement représentatives de la différenciation précoce des planétésimaux. Encore plus rares sont les études portant sur la diffusion dans les systèmes métal-silicate, dans lesquels les éléments sidérophiles peuvent, sous certaines conditions, se répartir simultanément entre les deux phases. Comme l'ont montré plusieurs travaux antérieurs (Watson and Watson, 2001; Righter et al., 2005; Watson et al., 2008), les vitesses de diffusion augmentent significativement avec la température, du fait de l'accroissement de la mobilité atomique à haute température (voir section III.1.3.a). En revanche, la pression exerce une influence relativement faible sur les taux de diffusion : seules de faibles différences ont été observées entre les expériences réalisées à 1 GPa et à 10 GPa dans le système $Fe_{90}Ni_{10}$ (Watson et al., 2008).

La composition du milieu constitue également un facteur déterminant dans les processus de diffusion : les coefficients de diffusion peuvent varier de plusieurs ordres de grandeur selon que le milieu soit un alliage métallique synthétique, une météorite de fer, un liquide silicaté ou une phase monocristalline (par exemple, Fig. I.13 ; Wai et al., 1968; Vogel et al., 1983; Mehrer et al., 1997; Watson and Watson, 2003; Righter et al., 2005, 2010; Minke and Jackson, 2005; Watson and Baxter, 2007; Neumann and Tuijn, 2009). Pour certains éléments multivalents tels que Re, Os et Pt (HSE, Tableau I.1), les coefficients de diffusion peuvent augmenter dans des conditions oxydantes, en raison de changements d'état de valence affectant leur mobilité élémentaire (Righter et al., 2005).

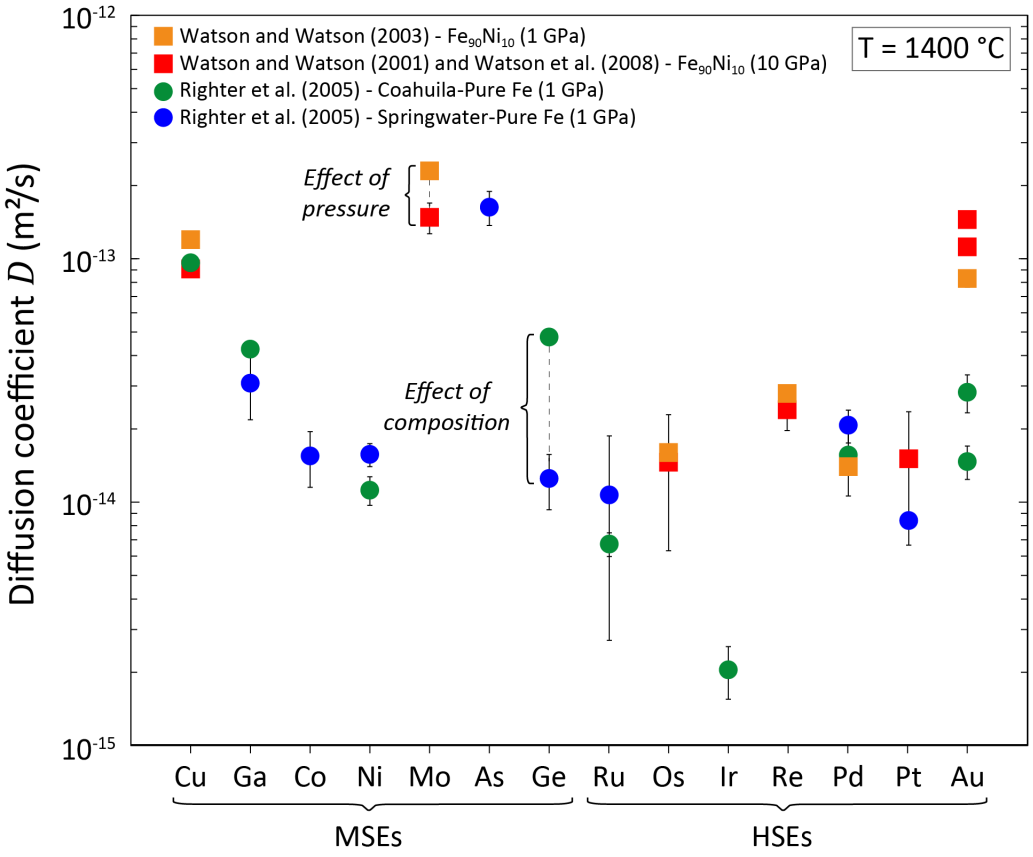


Figure I.13. Coefficients de diffusion d'éléments sidérophiles dans des alliages métalliques solides à 1400 °C, classés par affinité croissante pour le métal : des éléments modérément sidérophiles (MSEs : Cu, Ga, Co, Ni, Mo, As, Ge) à gauche, aux éléments hautement sidérophiles (HSEs : Ru, Os, Ir, Re, Pd, Pt, Au) à droite. Les données représentées par des carrés orange (diffusion dans le système $Fe_{90}Ni_{10}$ à 1 GPa ; Watson and Watson, 2003) et des carrés rouges (diffusion dans $Fe_{90}Ni_{10}$ à 10 GPa ; Watson and Watson, 2001; Watson et al., 2008) illustrent l'effet de la pression. Les données représentées par des cercles verts (diffusion entre la météorite de fer Coahuila et du fer pur à 1 GPa ; Righter et al., 2005) et des cercles bleus (diffusion entre la météorite de fer Springwater et du fer pur à 1 GPa ; Righter et al., 2005) mettent en évidence l'effet de la composition.

1.4. Les éléments (modérément) volatils pendant la différenciation

Les processus d'évaporation durant les épisodes d'océan magmatique et leurs implications dans les modèles de formation d'accrétion planétaire et de formation du noyau ont été mis en évidence par différentes études sur des éléments sidérophiles et volatils (A > 40, tableau I.1 ; (Richter et al., 2009; Jordan et al., 2019; Young et al., 2019). Les processus d'évaporation sont à l'origine d'un enrichissement en éléments volatils dans la phase vapeur et, par conséquent, un appauvrissement dans la phase résiduelle.

Norris and Wood (2017) ont étudié expérimentalement les processus à l'origine de la faible teneur en éléments volatils de la Terre silicatée (BSE) par rapport aux chondrites. Leurs résultats montrent que, dans le manteau terrestre primitif, les concentrations en éléments modérément volatils augmentent quand leur volatilité diminue (Fig. 14). Cette distribution est bien mieux reproduite par des volatilités mesurées lors de la fusion de silicates à faible fO_2 que

par les températures de condensation dans un gaz de composition solaire. Ces observations suggèrent que l'appauvrissement en éléments volatils dans la Terre résulte de processus d'équilibre liquide–vapeur (évaporation et recondensation), opérant en l'absence d'un gaz nébulaire réducteur. Selon les auteurs, ces mécanismes pourraient avoir eu lieu (1) soit au sein de petits corps planétaires en fusion, où la faible gravité favorise la perte d'éléments volatils, (2) soit plus tard, dans le système Terre–Lune, notamment à la suite de l'impact géant.

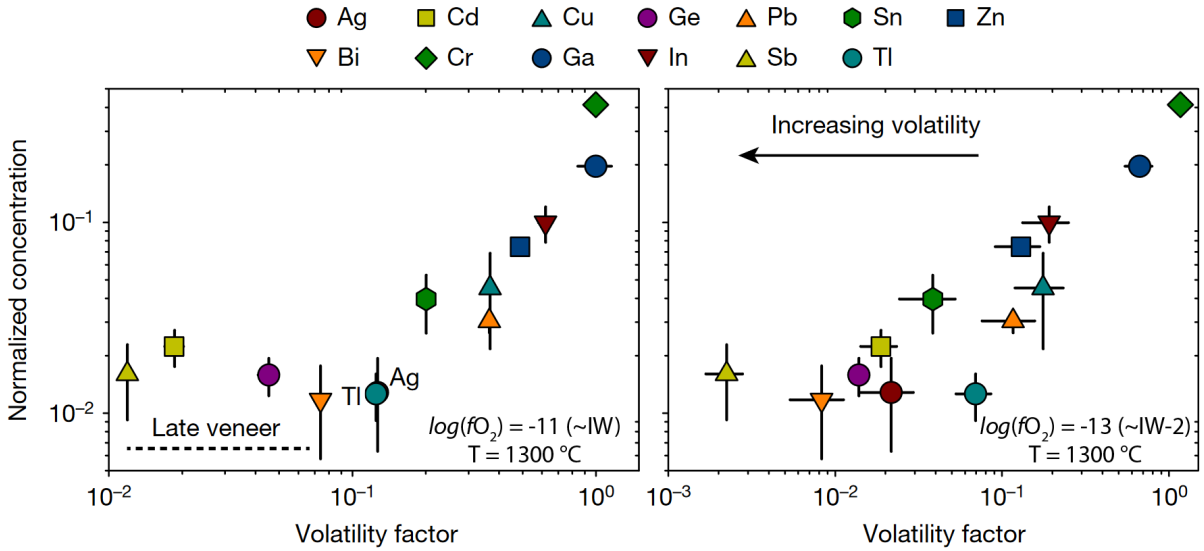


Figure I.14. Concentrations dans la Terre silicatée (BSE) représentées en fonction des facteurs de volatilité mesurés (Norris and Wood, 2017). Ces expériences ont été réalisées à 1300 °C et à $log(fO_2) = -11$ (à gauche) et à $log(fO_2) = -13$ (à droite). Les concentrations sont exprimées par rapport aux concentrations dans les météorites chondrites CI1 (normalisées à un rapport de concentration de Mg de 1,0).

Une étude plus récente (Sossi et al., 2019) a mis en évidence que les fractionnements des éléments modérément volatils dans la Lune, Vesta et d'autres petits corps du Système Solaire résultent d'un évènement unique d'évaporation, à une température et une fO_2 spécifique pour chaque corps. En revanche, pour les corps massifs tels que la Terre et Mars, le fractionnement en éléments volatils pourrait être induit par l'accrétion de matériel déjà appauvri en éléments volatils (Late veneer, voir Section III.1.2) et/ou par l'incorporation de ces éléments dans la phase métallique lors de la formation du noyau (*e.g.* Roskosz et al., 2013; Boujibar et al., 2014; Chi et al., 2014; Li et al., 2016; Dalou et al., 2017; Clesi et al., 2018; Malavergne et al., 2019; Grewal et al., 2019, 2021; Fichtner et al., 2021).

En définitive, les différentes études portant sur le partage des éléments sidérophiles entre le métal et le silicate lors de la différenciation planétaire aboutissent à des résultats parfois contradictoires, rendant difficile la quantification précise des conditions thermodynamiques associées à la formation des planètes. Pour affiner ces contraintes, l'analyse des isotopes de ces mêmes éléments offre de nouvelles perspectives sur les mécanismes de fractionnement métal–silicate.

2. Approche isotopique

2.1. Définitions générales

Le fractionnement isotopique dépendant de la masse repose sur la différence de masse entre les isotopes stables d'un même élément. Un isotope est une forme d'un élément chimique possédant le même nombre de protons – et donc les mêmes propriétés chimiques – mais un nombre différent de neutrons, ce qui induit une masse atomique différente (Fig. I.15). On distingue classiquement les isotopes radiogéniques, produits par désintégration radioactive (par exemple, le ^{143}Nd issu du ^{147}Sm, ou le ^{87}Sr issu du ^{87}Rb), et les isotopes stables, qui ne sont pas affectés par de tels processus. Les isotopes stables des éléments tels que Fe, Mg ou Cu présentent de légères variations de rapports isotopiques mesurables produites par des processus de fractionnement dépendants de la masse, reflétant des processus physiques et chimiques intervenus lors de la formation et de la différenciation des corps planétaires (Johnson et al., 2004). Historiquement, les études isotopiques se sont concentrées sur des éléments légers (H, C, N, O, S), en raison de leur forte variabilité isotopique naturelle, de leur analyse aisée à l'état gazeux (Weiderhold, 2015) et une différence de masse entre les isotopes plus élevée, induisant des fractionnements beaucoup plus larges. Les éléments plus lourds – notamment les métaux (Fe, Ni, Mo, W), les métalloïdes (Ge, Si), ou les éléments de transition (Ga) – ont longtemps été négligés, car, de par leur masse élevée, le rapport $\Delta m/\bar{m}$ est faible (Fig. I.15), ce qui résulte en un fractionnement isotopique faible, impossible à mesurer.

Cependant, le développement du spectromètre de masse à plasma à couplage inductif et multicollecteur (MC-ICP-MS) a permis de mesurer avec une grande précision des variations isotopiques extrêmement faibles chez ces éléments dits « non traditionnels ». Cette avancée a profondément étendu le champ de la géochimie isotopique, en particulier en cosmochimie, en offrant un outil puissant pour retracer les mécanismes de formation et d'évolution des planètes.

Dans la suite de cette section, l'analyse portera spécifiquement sur le fractionnement dépendant de la masse, en lien avec les processus de différentiation planétaire et de partitionnement métal–silicate. L'élément d'intérêt de cette thèse étant le Ge, les développements théoriques et interprétations seront principalement illustrés à partir de son comportement isotopique.

2.2. Principes et mécanismes du fractionnement isotopique dépendant de la masse

La magnitude du fractionnement est inversement proportionnelle à la masse atomique de l'élément : les éléments légers, comme l'hydrogène (H) ou le carbone (C), présentent des fractionnements isotopiques importants car le rapport $\Delta m/\bar{m}$ est élevée (Fig. I.15), tandis que les éléments plus lourds, comme le Ge, présentent un rapport $\Delta m/\bar{m}$ plus faibles induisant des fractionnement plus faible (Fig. I.15). Il est gouverné par plusieurs paramètres : (1) la longueur et la force des liaisons chimiques : les isotopes plus légers forment généralement des liaisons plus courtes et plus fortes, (2) la structure cristalline, (3) l'état d'oxydation de l'élément – les isotopes lourds étant souvent associés à des états d'oxydation plus élevés (Schauble, 2004) – et (4) la température.

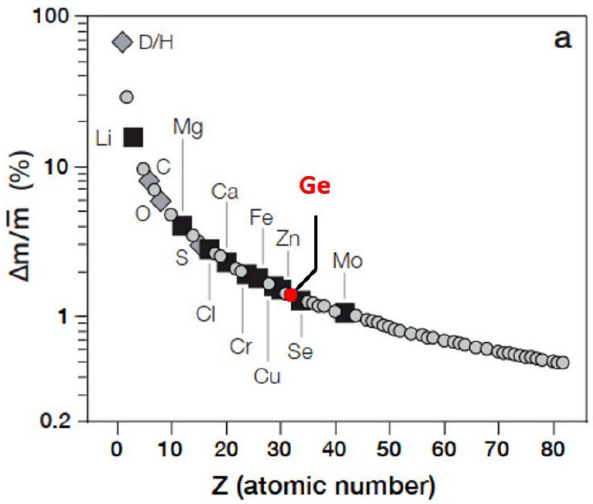


Figure I.15. Différence de masse pour les éléments possédant deux isotopes ou plus, en fonction de leur numéro atomique. Δ*m* représente la différence de masse unitaire et m̄ la masse moyenne de l'ensemble des isotopes de l'élément considéré (Johnson et al., 2004). Le germanium, élément d'intérêt dans cette thèse, est indiqué en rouge.

Pour exprimer quantitativement les variations isotopiques mesurées dans les échantillons, on utilise la notation delta (δ, en ‰), qui correspond à la variation relative du rapport isotopique d'un échantillon par rapport à un standard international selon l'équation suivante :

$$\delta^{x/y}\mathrm{E}\ (‰) = \left(\frac{(^{x}\mathrm{E}/^{y}\mathrm{E})_{\mathrm{Sample}}}{(^{x}E/^{y}\mathrm{E})_{\mathrm{Standard}}} - 1\right) \times 1000 \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.6}$$

Avec E, l'élément d'intérêt, x et y 2 masses différentes de cet élément. Une valeur δ négative indique un enrichissement en isotopes légers par rapport au standard, et une valeur positive indique un enrichissement en isotopes lourds. Pour le Ge, le standard internationalement reconnu est le NIST 3120a (Escoube et al., 2012; Luais, 2012), permettant la comparaison inter-laboratoire des mesures (voir Chapitre II, Section V.3). En raison du fractionnement de masse, deux rapports isotopiques d'un même élément se placent sur une droite (Fig. I.16 ; voir Chapitre II, Section V.3).

Dans le cas d'un fractionnement dépendant de la masse, les rapports isotopiques d'un même élément doivent s'aligner sur une même droite dans un diagramme $\delta^{x/y}$E vs. $\delta^{k/y}$E (Fig. I.16) ; avec x et k, les masses différentes des isotopes de l'élément et y, la masse de l'isotope de référence.

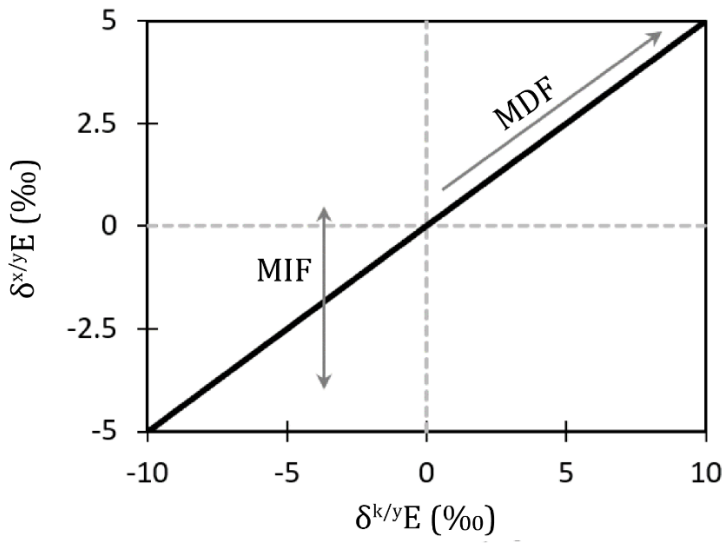


Figure I.16. Exemple de fractionnement dépendant de la masse (MDF) pour un élément E, x et k, les masses différentes des isotopes de l'élément et y, la masse de l'isotope de référence. Les valeurs des axes est arbitraire. Les fractionnements isotopiques qui ne suivent pas la tendance prévisible du fractionnement dépendant de la masse (MDF) sont appelés fractionnements indépendants de la masse (MIF). Ces anomalies peuvent résulter de processus nucléosynthétiques (hérités de l'évolution stellaire) ou de mécanismes photochimiques. Lorsqu'ils sont d'origine nucléosynthétique, ils témoignent de la présence de réservoirs isotopiques distincts dans le disque protoplanétaire, liés à une hétérogénéité de la nébuleuse solaire.

Le fractionnement isotopique entre deux phases à l'équilibre est fortement dépendant de leur nature cristalline (Rouxel and Luais, 2017) et peut être prédit par des calculs *ab-initio* (*e.g.* Li et al., 2009). Par exemple, pour le Ge, ces auteurs montrent notamment que les isotopes lourds sont préférentiellement incorporés dans les phases où les liaisons Ge–X sont plus courtes. Ainsi, dans un système à l'équilibre, la phase silicatée, caractérisée par une liaison Ge–Si d'environ 1,76 Å, est enrichie en isotopes lourds, tandis que la phase métallique, avec une liaison Ge–Fe plus longue (~2,49 Å), est enrichie en isotopes légers (Cavell et al., 2004; Rouxel and Luais, 2017). Le facteur de fractionnement isotopique pour les isotopes ${}^{x}\mathrm{E}$ (léger) et ${}^{y}\mathrm{E}$ (lourd) entre deux phases A et B est généralement exprimé en termes de « α » (alpha) selon l'équation I.7 (Schauble, 2004) :

$$\alpha_{\mathrm{A-B}} = \frac{\left({}^{y}\mathrm{E}/_{x\mathrm{E}}\right)_{\mathrm{A}}}{\left({}^{y}\mathrm{E}/_{x\mathrm{E}}\right)_{\mathrm{B}}} \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.7}$$

On peut exprimer ce factor « α » en fonction des rapports isotopiques δ de l'élément E suivant l'équation I.7 et I.8 :

$$\alpha_{\mathrm{A-B}} = \frac{1000 + \delta^{x/y}\mathrm{E_A}}{1000 + \delta^{x/y}\mathrm{E_B}} \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.8}$$

$$\Rightarrow \qquad 1000 \ln \alpha_{\mathrm{A-B}} = \delta^{x/y}\mathrm{E_A} - \delta^{x/y}\mathrm{E_B} \equiv \Delta_{\mathrm{A-B}} \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.9}$$

Le fractionnement isotopique entre deux phases (A et B) se distingue en deux catégories : le fractionnement à l'équilibre, gouverné par les règles suivantes (Schauble, 2004) : (1) le

fractionnement isotopique à l'équilibre diminue généralement avec l'augmentation de la température, en proportion approximative de $1/T^2$. Cette tendance, exprimé par exemple dans Young et al. (2015), suit l'équation I.10 :

$$\Delta^x \mathrm{E}_{\mathrm{A-B}} = \frac{1000}{24} \cdot \left(\frac{h}{k_\mathrm{b} T}\right)^2 \left(\frac{\Delta m}{m_x m_y}\right) \left[\left(\upsilon_\mathrm{E}^{\mathrm{B}\,2} - \upsilon_\mathrm{E}^{A\,2}\right)\left(\mu_\mathrm{E}^{\mathrm{B}} - \mu_\mathrm{E}^{A}\right)\right] \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.11}$$

où k_b est la constante de Boltzmann (J.K^{-1}), T est la température (K), m_x et m_y sont les masses différentes des isotopes de l'élément E, Δm est leur différence de masse, $\upsilon_\mathrm{E}^{\mathrm{A}}$ et $\upsilon_\mathrm{E}^{\mathrm{B}}$ sont les fréquences de vibration de l'élément et, $\mu_\mathrm{E}^{\mathrm{A}}$ et $\mu_\mathrm{E}^{\mathrm{B}}$ sont les masses réduites des molécules porteuse de l'élément d'intérêt dans les phases A et B, respectivement.

(2) Le fractionnement est plus important pour les éléments légers et pour les isotopes dont les masses diffèrent fortement, selon la relation $\Delta m/m^2$, (3) les isotopes lourds se concentrent préférentiellement dans les phases où l'élément forme les liaisons les plus courtes i.e. les plus fortes et, (4) les atomes liés à l'H ou intégrés à de petites molécules peuvent présenter un fractionnement isotopique plus faible que prévu, surtout à basse température ; et, le fractionnement cinétique, pouvant être associé à des processus d'évaporation, s'exprime selon le fractionnement de Rayleigh (*e.g.* Richter et al., 2009) :

$$\frac{R_{xy}}{R_{xy,0}} = f_y^{\alpha_{xy}-1} \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.10}$$

où $R_{xy,0}$ est le rapport isotopique $^x\mathrm{E}/^y\mathrm{E}$ des isotopes x et y dans la phase condensée avant évaporation, R_{xy} est le rapport isotopique dans le résidu d'évaporation lorsque la fraction restante de l'isotope y est f_y, et α_{xy} est le facteur de fractionnement isotopique cinétique défini précédemment. La validité du fractionnement de Rayleigh pour les résidus d'évaporation peut être testée en traçant le logarithme du fractionnement isotopique mesuré, $\ln(R_{xy}/R_{xy,0})$ en fonction de $-\ln f_{xy}$. Selon l'équation I.9, un fractionnement de Rayleigh produira une droite de pente égale à $1 - \alpha_{xy}$. Dans ce cas, il est possible d'exprimer le facteur de fractionnement cinétique « α » entre deux phases A et B en suivant :

$$\alpha_{\mathrm{A-B}} = \frac{D_x}{D_y} = \left(\frac{m_x}{m_y}\right)^\beta \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.12}$$

où x et y sont deux isotopes d'un même élément, avec $m_x < m_y$, et β est un paramètre empirique (Bearman and Jolly, 1981) égal à 0,5 dans le cas d'un fractionnement de Rayleigh pur. Ce paramètre est défini comme la pente d'un diagramme de $log(D_x/D_y)$ vs. $\log(m_x/m_y)$ où D_x et D_y sont les coefficients de diffusion des isotopes x et y.

2.3. Le fractionnement isotopique dépendant de la masse à l'équilibre des éléments sidérophiles pendant la ségrégation métal-silicate

Indépendamment des études portant sur le fractionnement élémentaire des éléments sidérophiles, de nombreuses études ont exploré les systèmes isotopiques stables des éléments sidérophiles afin de contraindre les conditions de formation et de différenciation des planètes (*e.g.*

Roskosz et al., 2006; Georg et al., 2007; Shahar et al., 2011; Hin et al., 2012, 2013, 2014). Ces études, réalisées en laboratoire sur des charges expérimentales reproduisant les conditions des océans magmatiques et les analyses dans les échantillons naturels ont mis en évidence la complexité des processus métal-silicate et les limites analytiques associées à la résolution des fractionnements isotopiques à l'équilibre et notamment sa forte dépendance à la température. Dans la section suivante, une sélection non exhaustive des systèmes isotopiques d'éléments modérément sidérophiles (Tableau I.1 ; Walter et al., 2000) est présentée. Les éléments sont classés du plus réfractaire (Mo) au plus volatil (Cu). Le Si, élément clé dans l'étude de la ségrégation métal-silicate (*e.g.* Righter et al., 2017; Vogel et al., 2018), souvent associé au Ge (voir section suivante III.3) est également présenté dans la section suivante. Cette compilation vise à illustrer comment la comparaison entre données expérimentales et compositions d'échantillons naturels, en particulier les fractionnements isotopiques des éléments sidérophiles entre phases métal et silicate, permet de mieux contraindre les mécanismes gouvernant la ségrégation métal–silicate au cours de la différenciation planétaire.

(a) Le molybdène (Mo)

De par son rapport $\Delta m/\overline{m}$ très faible, on s'attend à ce que le Mo montre des fractionnements isotopiques dépendant de la masse très faible. Néanmoins, des études expérimentales à haute température (Hin et al., 2013) ont mesuré un fractionnement isotopique métal-silicate à l'équilibre de $\Delta^{\mathrm{Mo}}_{\mathrm{métal-silicate}}$ = 0,19 ± 0,03 ‰ à T = 1400 °C et 0,12 ± 0,02 ‰ à T = 1600 °C (P = 1 GPa et ΔIW = -1,79 à +0,47 ; Hin et al., 2013 ; Fig. I.13) mettant en évidence l'effet de la température sur le partage métal-silicate du Mo. Les résultats expérimentaux indiquent que la phase métallique est enrichie en isotopes légers, tandis que la phase silicatée retient les isotopes plus lourds. Toutefois, à des températures plus élevées, comme celles attendues durant la formation du noyau (2500–3000 °C), le fractionnement diminue fortement, avec un $\Delta^{\mathrm{Mo}}_{\mathrm{métal-silicate}}$ ≈ 0,05 ‰ seulement (Hin et al., 2013).

Dans les échantillons naturels, la composition isotopique du Mo plus lourde de la phase silicaté de corps différentiés (pour la Lune δ^{98}Mo = -0,05 ± 0,03 ‰ et δ^{98}Mo = -0,16 ± 0,03 ‰ dans les chondrites ; Burkhardt et al., 2011, 2014), résulterait, au moins en partie, d'un fractionnement lié à la formation du noyau. D'après ces données isotopiques, la formation du noyau de la Lune se serait produite à une température d'environ 1800 °C. La composition isotopique du Mo (Fig. I. 17) dans les roches dérivées du manteau terrestre présentent des valeurs allant de -0,21 ± 0,06 ‰ à -0,16 ± 0,06 ‰ (Greber et al., 2015; Willbold and Elliott, 2017; Liang et al., 2017). Ces variations peuvent être expliquées par l'effet de sulfures présents pendant la différenciation qui pourrait enrichir le manteau terrestre en isotopes légers (Liang et al., 2017). Pour expliquer ces variations, Willbold and Elliott (2017) ont également proposé que la composition isotopique en Mo du manteau terrestre (BSE) peut être estimée à partir de celle de la Lune, en supposant un équilibre isotopique au moment de sa formation. D'après eux, si le noyau de la Lune s'est formé à 1800 °C, alors le manteau terrestre aurait une signature chondritique, suggérant que la formation du noyau terrestre n'a pas induit de fractionnement isotopique significatif du Mo.

(b) Le nickel (Ni)

Pour le Ni, des études expérimentales ont montré que le fractionnement isotopique à l'équilibre du Ni sont négligeables à T = 1623 K, avec $\Delta^{Ni}_{métal-silicate}$ = 0,02 ± 0,04 ‰ (P = 1 GPa, fO_2 = IW-5 à IW ; Guignard et al., 2020 ; Fig. I.17) et $\Delta^{Ni}_{métal-talc}$ = 0,025 ± 0,003 ‰ (Lazar et al., 2012). Si on compare les données expérimentales aux signatures isotopiques des échantillons naturels, on observe que certaines mésosidérites (météorites mixtes roche - métal) présentent un $\Delta^{Ni}_{métal-silicate}$ proche des valeurs expérimentales à l'équilibre, tandis que d'autres montrent une fractionnement métal-silicate positif. À l'inverse, les pallasites présentent un fractionnement métal-silicate négatif ($\Delta^{Ni}_{métal-silicate}$ = -1,02 ± 0,08 à -0,10 ± 0,04 ‰ ; Chernonozhkin et al., 2015; Fig. I.17). Cela résulte très probablement de processus cinétiques, impliquant une diffusion du Ni depuis la phase silicatée vers la phase métallique lors du refroidissement, en réponse à une évolution du coefficient de partage. Ce fractionnement dit "hors équilibre" se produit lorsque les isotopes légers, plus mobiles, migrent plus rapidement que les isotopes lourds, ce qui induit un enrichissement relatif en isotopes légers.

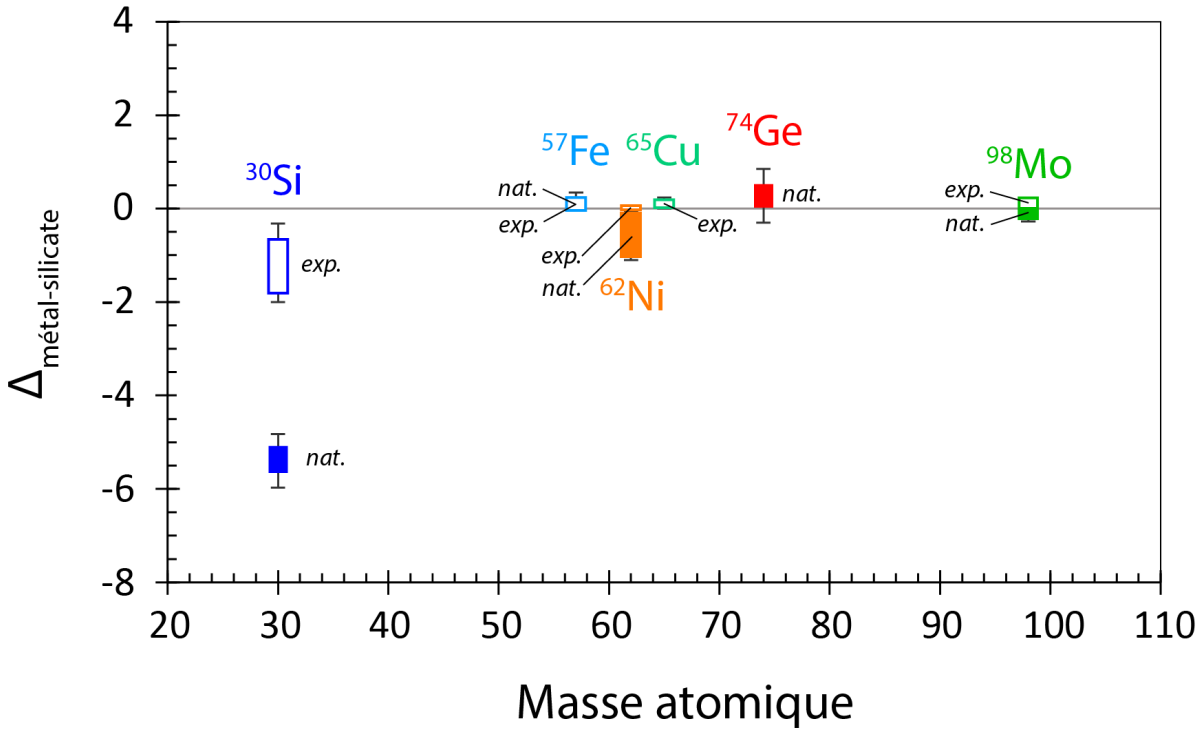


Figure I.17. Compilations des facteurs de fractionnement isotopiques $\Delta_{métal-silicate}$ pour les isotopes : ^{30}Si, ^{57}Fe, ^{62} Ni, ^{65}Cu, ^{74}Ge et ^{98}Mo, d'après les données disponibles dans la littérature (voir références dans le texte). Chaque boîte correspond à l'intervalle des valeurs extrêmes (minimum–maximum) rapportées. Les valeurs issues d'études expérimentales sont représentées par des boîtes blanches bordées de couleurs, tandis que les valeurs dérivées d'échantillons naturels sont indiquées par des boîtes pleines. Les barres d'erreur indiquent les incertitudes à 2σ. Pour le^{57}Fe, les données issues des échantillons naturels sont incluses dans l'intervalle expérimental.

(c) Le fer (Fe)

Concernant le Fe, dans les systèmes métal-silicate composés uniquement de Fe métallique, le fractionnement isotopique à l'équilibre à haute température entre le métal et le silicate est généralement très faible, voire négligeable dans des conditions T = 1523 – 1570 K, P = 1 bar à 7,7 GPa et fO_2 = IW-2 à IW+3 ($\Delta^{Fe}_{métal-silicate}$ = 0,20 ± 0,15 ‰, Roskosz et al., 2006 ; 0,016 ± 0,021 ‰, Poitrasson et al., 2009 ; et 0,005 ± 0,020 ‰, Hin et al., 2012 ; Fig. I.17). Cependant, certains résultats remettent en question cette vision. Shahar et al. (2015) ont montré une augmentation linéaire du fractionnement isotopique du Fe avec la teneur en S dans l'alliage métallique : $\Delta^{Fe}_{métal-silicate}$ = +0,12 ± 0,04 ‰ dans un système sans S et augmente jusqu'à $\Delta^{Fe}_{métal-silicate}$ = +0,43 ± 0,03 ‰ à 18 wt % S ; Fig. I.17). Ces divergences pourraient être liées à des différences dans la structure électronique des alliages, notamment lorsque la teneur en S devient suffisamment élevée pour que le système se rapproche de la structure d'un sulfure. De plus, Elardo and Shahar (2017) ont montré un rôle inattendu de la teneur en Ni sur le fractionnement isotopique du Fe. Néanmoins, une étude récente de Kubik et al. (2022) a contraint expérimentalement l'absence d'un effet du Ni sur le fractionnement du Fe pendant la formation du noyau.

L'utilisation des isotopes du Fe comme traceurs de la différenciation planétaire dans les échantillons naturels a conduit à de nombreuses études visant à évaluer si la formation des noyaux métalliques pouvait induire un fractionnement isotopique mesurable. Une première approche a consisté à comparer la composition isotopique du Fe des chondrites à celle des roches silicatées terrestre. Toutefois, les résultats obtenus ne permettent pas de conclure sur une évolution systématique du fractionnement métal-silicate du Fe (Jordan et al., 2019) et sur l'existence d'un écart significatif entre ces deux réservoirs (Poitrasson et al., 2004; Williams et al., 2004; Weyer et al., 2005; Schoenberg and von Blanckenburg, 2006; Craddock and Dauphas, 2011). Des analyses récentes sur les aubrites Norton County et Mount Egerton ont permis de mettre en évidence un fractionnement isotopique du fer entre métal et silicate, avec des valeurs de $\Delta^{Fe}_{métal-silicate}$ = 0,08 ± 0,04 ‰ et 0,09 ± 0,02 ‰, respectivement (Jordan et al., 2019; Fig. I.17). Ces résultats suggèrent que les enrichissements en isotopes lourds du Fe ($\delta^{57}Fe$) observés dans certaines météorites de fer ne s'expliquent pas uniquement par la ségrégation métal-silicate, mais impliquent également une contribution significative de l'évaporation lors des phases précoces d'accrétion et de différenciation sur leurs corps parents.

Malgré ces incertitudes, le consensus général demeure que, dans des conditions d'équilibre thermodynamique réalistes pour la formation du noyau, le fractionnement isotopique du Fe entre métal et silicate est très faible. Néanmoins, des conditions de non-équilibre peuvent générer un fractionnement notable (Roskosz et al., 2006). Ainsi, les isotopes du Fe peuvent devenir des traceurs pertinents pour tester des modèles de formation du noyau, comme ceux proposés par Rubie et al. (2015). Par exemple, un équilibre complet entre métal et silicate est attendu si le métal est dispersé sous forme de petites gouttelettes interagissant avec une grande masse de silicate fondu. À l'inverse, un fractionnement pourrait être préservé si la séparation s'effectue dans des conditions restreintes, comme à la base d'un océan magmatique.

(d) Le cuivre (Cu)

Le Cu, élément modérément sidérophile et volatil, joue un rôle important pour contraindre les conditions de formation du noyau terrestre. Sa nature chalcophile rend son comportement fortement dépendant de la présence de S, un élément dont l'abondance exacte dans le noyau reste débattue (*e.g.* O'Neill, 1991; Badro et al., 2007; Wood et al., 2014; Suer et al., 2017). En particulier, le partage métal/sulfure-silicate des éléments chalcophiles dépend significativement de la concentration en S, permettant une approche indirecte pour estimer la teneur du noyau en S.

Une étude expérimentale a cherché à contraindre le fractionnement isotopique du Cu entre les différents réservoirs lors de la formation du noyau terrestre. Les auteurs ont déterminé un facteur de fractionnement Cu métal-silicate compris entre $\Delta^{Cu}_{métal-silicate}$ = 0,06 ± 0,06 ‰ et 0,15 ± 0,09 ‰ (à 1650 °C ; Savage et al., 2015 ; Fig. I.17), indiquant un léger enrichissement des silicates en isotopes lourds du cuivre.

En revanche, les expériences sulfure-silicate menées par Savage et al. (2015) ont donné des résultats plus incertains, avec des valeurs de $\Delta^{Cu}_{sulfide-silicate}$ comprises entre –1 et –20 ‰ (Fig. I.17), principalement en raison d'erreurs dans les bilans de masse. Ces incertitudes empêchent pour l'instant de contraindre précisément le rôle du soufre dans le fractionnement isotopique du cuivre lors de la différenciation planétaire. De plus, dans les échantillons naturels, des mesures isotopiques par Savage et al. (2015) et Liu et al. (2015) ont estimé la valeur moyenne de δ^{65}Cu du manteau terrestre (BSE) à +0,06 à +0,07 ± 0,10 ‰, alors que la valeur estimée pour la Terre totale, à partir de mélanges de chondrites (similaire à Fitoussi and Bourdon, 2012), est de δ^{65}Cu = -0,19 ± 0,10 ‰ (Savage et al., 2015), voire -0,24 ± 0,09 ‰ avec des mélanges de chondrites EL et EH. Les valeurs de δ^{65}Cu mesurées dans le manteau terrestre sont supérieures à celles prévues en ne considérant que la ségrégation du Fe, ce qui suggère que cette dernière ne peut à elle seule expliquer l'enrichissement en isotopes lourds observé dans la Terre silicatée. À l'inverse, même une extraction modérée de Cu sous forme de composé sulfurée pourrait induire des effets isotopiques marqués sur le δ^{65}Cu du manteau primitif. Bien que le fractionnement Cu entre sulfure et silicate reste à mieux calibrer, ces résultats soulignent le potentiel du Cu comme traceur isotopique pour explorer les processus encore mal contraints de formation du noyau terrestre et les effets combinés de l'évaporation et de la ségrégation métal-silicate.

(e) Le silicium (Si)

À des conditions réductrices, le Si devient sidérophile et se partage préférentiellement dans la phase métallique (*e.g.* IW-5.4 à -2.4 ; Vogel et al., 2018), entrainant une complexité importante et une rôle de la fO_2 majeur pour contraindre la formation du noyau. D'un point de vue isotopique, le fractionnement isotopique du Si entre métal et silicate, ainsi que son implication dans la compréhension des processus de formation du noyau, font l'objet d'une controverse scientifique majeure. Différentes études ont mis en évidence un fractionnement isotopique de $\Delta^{Si}_{BSE-Chondrite} < 0$ entre les chondrites et le manteau terrestre (*e.g.* Georg et al., 2007; Shahar et

al., 2011; Kempl et al., 2013; Moynier et al., 2020), interprétée comme la signature d'une incorporation de ~7 % de Si dans le noyau terrestre, avec une température d'équilibre métal-silicate estimée à ~2000 K sur la base de calculs *ab initio*. Cependant, cette température semble sous-estimée au regard des contraintes issues de la modélisation des éléments sidérophiles (*e.g.* (Wade and Wood, 2005; Badro et al., 2007; Rubie et al., 2011; Siebert et al., 2011). Des études ultérieures (Fitoussi et al., 2009) ont suggéré un fractionnement isotopique très faible mais positif ($\Delta^{Si}_{BSE-Chondrite} \approx 0{,}1$ ‰ > 0), compatible avec une température de ségrégation métal-silicate plus réaliste, entre 2500 et 3000 °C. Cependant, les mesures des chondrites carbonées varient fortement selon les auteurs (Ziegler et al., 2010; Armytage et al., 2012; Zambardi et al., 2013; Onyett et al., 2023 - *Extended Data Fig. 8*), ce qui complique la détermination précise de la composition isotopique de la Terre à partir de ces météorites.

Les gammes de fractionnement entre métal et silicate publiées (Fig. I.17) déterminées expérimentalement divergent fortement avec les données dans les échantillons naturels. Les données expérimentales de Shahar et al. (2009, 2011) montrent des variations de $\Delta^{Si}_{métal-silicate}$ = -1,77 ± 0,32 ‰ (à 1800 °C) à -1,07 ± 0,43 ‰ (à 2200 °C), Kempl et al. (2013) avec $\Delta^{Si}_{métal-silicate}$ = -0,69 ± 0,40 ‰ à -1,60 ± 0,40 ‰ (avec T = 1400 – 1600 °C), et celles de Hin et al. (2014), avec $\Delta^{Si}_{métal-silicate}$ = -1 ,48 ± 0,08 ‰ (à 1450 °C) à -1,11 ± 0,14 ‰ (à 1750°C). En revanche, dans les échantillons naturels, les données issues des aubrites Mount Egerton et Norton County (Ziegler et al., 2010) montrent des fractionnement bien plus élevés ; $\Delta^{Si}_{métal-silicate}$ de -5,20 ± 0,36 ‰ (2 SE) (en solution) à -5,67 ± 0,21 ‰ (par ablation laser) et égale à -5,69 ± 0,30 ‰ (par ablation laser), respectivement. Le sens de ce fractionnement en fonction de la température est en accord avec les données expérimentales mais la différence de gamme du fractionnement entre métal et silicate ne permet pas d'estimer de manière fiable un facteur d'équilibre, en raison de la lente diffusion du Si dans les silicates et de l'impossibilité de démontrer un équilibre isotopique entre phases.

Par conséquent, d'autres interprétations ont été proposé pour expliquer que les signatures isotopiques du Si ne résultent pas uniquement de la formation du noyau, mais reflètent également des processus tels que les réactions vapeur-condensat dans le disque protosolaire (Fitoussi et al., 2009; Dauphas et al., 2015), la vaporisation due aux impacts pendant l'accrétion des planétésimaux (Pringle et al., 2014) ou lors de grands impacts (Zambardi et al., 2013), ainsi que le dégazage magmatique à la surface des planétésimaux (Hin et al., 2017). Dans ce cadre, la signature isotopique du silicium dans le manteau terrestre ne serait que partiellement contrôlée par l'incorporation du Si dans le noyau.

Dans ce contexte, l'étude d'un élément modérément sidérophile et modérément volatil encore peu exploré, tel que le Ge, devient d'autant plus pertinent que sa faible abondance dans les réservoirs silicatés des corps du Système Solaire rend son comportement isotopique potentiellement très sensible aux processus de différenciation et de perte par évaporation. Ainsi, cette thèse se propose d'explorer le potentiel du Ge comme traceur géochimique de ces processus fondamentaux de la construction planétaire.

IV. Le germanium et ses isotopes : un nouveau traceur du partage métal-silicate

Le germanium est un métalloïde appartenant au groupe 14 du tableau périodique, au même titre que le Si, avec lequel il partage une configuration électronique externe similaire : $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$ pour Ge contre $[Ne]3s^23p^2$ pour Si. Cette proximité électronique se traduit par des comportements chimiques analogues, notamment la capacité du Ge^{4+} à substituer le Si^{4+} dans les sites tétraédriques des structures silicatées, en raison de rayons ioniques et covalents proches.

Cependant, le Ge présente une polyvalence chimique marquée en raison de ses états d'oxydation multiples (Ge^0, Ge^{2+}, Ge^{4+}), qui lui confèrent des comportements distincts selon les conditions physico-chimiques. Sous forme métallique (Ge^0), il adopte un comportement modérément sidérophile, c'est-à-dire qu'il présente une affinité relative pour la phase métallique (Tableau I.1). En revanche, dans ses formes oxydées – Ge^{2+} (GeO) et surtout Ge^{4+} (GeO_2) – il devient lithophile, s'associant préférentiellement à la phase silicatée. Ces transitions dépendent fortement de la pression, de la température et de la fugacité d'oxygène du système, comme l'ont montré plusieurs études expérimentales (*e.g.* Capobianco et al., 1999; Righter et al., 2005, 2011; Siebert et al., 2011; Kegler and Holzheid, 2011; Mare et al., 2020).

Le germanium est également un élément modérément volatil, avec une température de condensation (T_{50}% condensation) estimée à 883 K (Lodders, 2003; Wood et al., 2019). Cette température correspond à celle à laquelle 50 % du Ge se condense à partir d'un gaz de composition solaire, sous une pression de 10^{-4} bar (Fig. I.9), calculé lorsque le Ge est initialement incorporé dans un alliage riche en fer jouant le rôle de phase hôte dans notre étude. Cette volatilité intermédiaire, combinée à son comportement redox variable, rend son partage entre métal et silicate particulièrement sensible aux conditions de formation des planètes et à la perte d'éléments volatils dans les premiers stades de l'accrétion. L'ensemble de ces propriétés fait du Ge un traceur particulièrement pertinent pour étudier les mécanismes de ségrégation métal-silicate lors de la formation du noyau terrestre et les effets de l'évaporation, lors de la différenciation planétaire.

1. La partage élémentaire métal-silicate du Ge

Le germanium est un élément trace présent dans divers échantillons naturels, généralement en faibles concentrations. Dans les silicates terrestres, il est peu abondant, avec des teneurs dans des roches ultramafiques et basalte tholéitiques comprises entre 1,1 et 1,9 ppm (El Korh et al., 2017) jusqu'à des valeurs plus élevées dans des roches de la croûte continentale (granites) comprises entre 0,5 et 3,5 ppm (El Korh et al., 2017). Des concentrations similaires ont été observées dans les olivines et pyroxènes des roches silicatées martiennes (SNC) : environ 0,65 ± 0,11 ppm dans les shergottites, les plus appauvries (Ruzicka et al., 2001; Humayun et al., 2016 et références citées), ~1,5 ppm dans les chassignites (Humayun et al., 2016) et jusqu'à 2,58 ppm dans les nakhlites, les plus riches en Ge (Humayun et al., 2016). Sur la Lune, les « mare basalts » montrent des teneurs plus faibles : 8,40 ± 6,81 ppb dans les basalts pauvres en titane (« Low-Ti »)

et entre 1,5 et 32,5 ppb dans ceux riches en titane (« High-Ti ») (Ruzicka et al., 2001). Vesta présente également de très faibles concentrations, avec des teneurs variant de 0,7 à 80 ppb dans les eucrites (Ruzicka et al., 2001). Dans les chondrites ordinaires (OC), les teneurs en Ge varient fortement selon les phases minéralogiques. Par exemple, dans les chondrites de type L, la concentration en Ge est de 104,3 à 157,8 ppm dans la phase métallique, contre seulement 0,05 à 0,65 ppm dans la phase silicatée (erreur < 5 % ; Chou and Cohen, 1973; Chou et al., 1973; Florin et al., 2020). Enfin, dans les météorites de fer, les variations sont particulièrement marquées : le groupe IVB présente les teneurs les plus faibles (0,03 – 0,07 ppm), tandis que le groupe IA peut atteindre 190 à 520 ppm (Scott and Wasson, 1975).

Son comportement sidérophile implique que son partage entre métal et silicate du Ge ($D^{Ge}_{métal-silicate}$) est fortement contrôlé par la fO_2 : plus les conditions sont réductrices, plus le Ge devient compatible dans la phase métallique avec une augmentation de $D^{Ge}_{métal-silicate}$ de ~200 à ~4000 pour une valeur de log (fO_2) variant de -11 à -13, respectivement (Fig. I.18A ; Schmitt et al., 1989; Holzheid et al., 2007; Righter et al., 2011, 2014; Kegler and Holzheid, 2011).

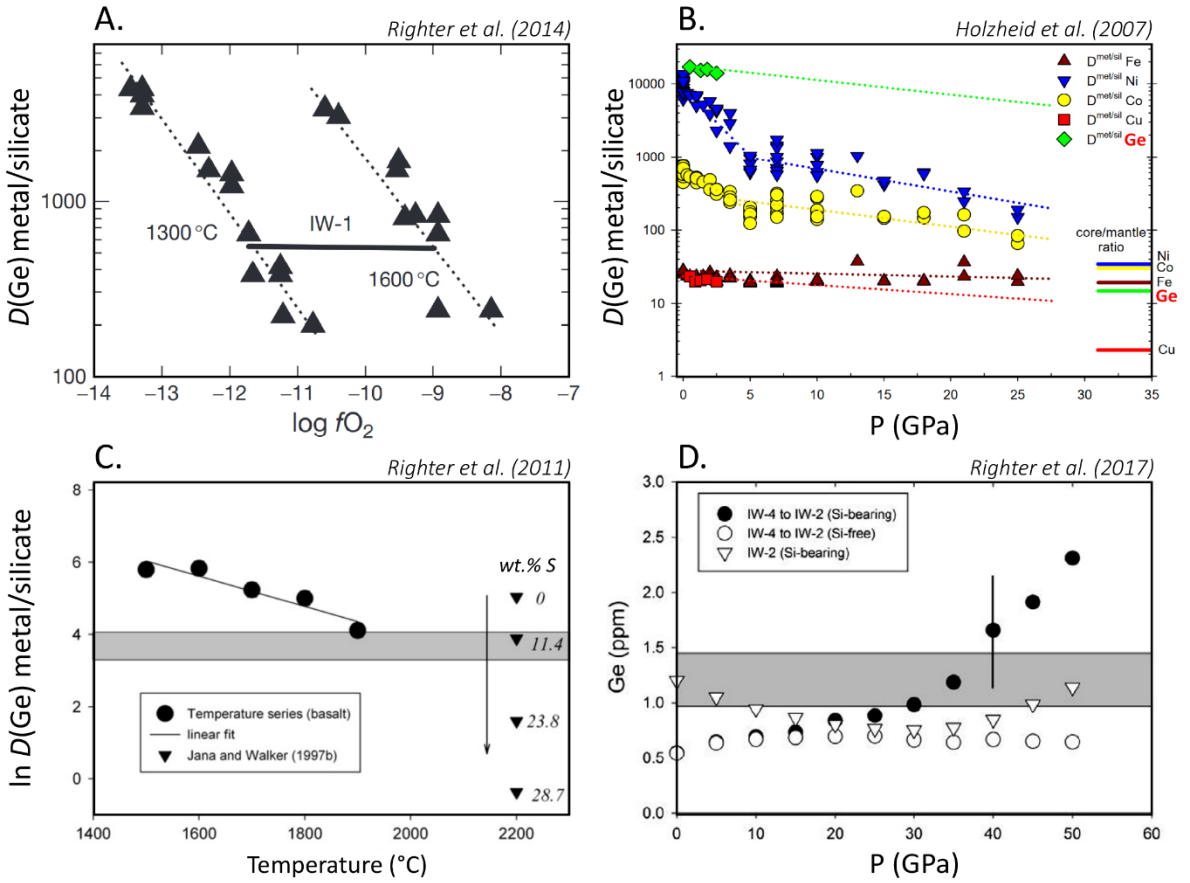


Figure I.18. (A) Effet de la fO_2 sur le coefficient de partage du Ge entre métal et silicate (D(Ge) metal/silicate) à 1300 °C et 1600 °C d'après Righter et al. (2014). « IW-1 » se réfère à une fugacité d'oxygène 1 unité log fO_2 en dessous du tampon Fe-FeO (iron-wüstite – IW). (B) Coefficient de partage du Cu, Ge, Ni et Co entre métal et silicate en fonction de la pression. Les points représentent les données acquises expérimentalement et recalculées à IW-2.3 et 1600 °C (modifié d'après Holzheid et al., 2007). Le Ge, élément d'intérêt de la thèse, est indiqué en rouge. (C) Illustration de l'effet de la teneur en soufre du liquide métallique et de la température sur le coefficient de partage D(Ge) métal/silicate (Jana and Walker, 1997;

Righter et al., 2011). La zone hachurée horizontale représente la valeur de D(Ge) (de 28 à 63) nécessaire pour expliquer la teneur en Ge du manteau supérieur primitif terrestre (~ 1 ppm) selon un scénario d'équilibre métal-silicate (Righter et al., 2011). (D) Évolution de la concentration en Ge dans la phase métallique représenté pour 3 scénarios d'accrétion de la Terre différents : accrétion avec fO_2 quasi constante (triangles), fO_2 croissant (cercles fermés) et fO_2 croissant mais calculé pour des liquides métalliques sans Si (cercles ouverts) afin d'illustrer l'effet spécifique du Si.

Des études expérimentales à haute pression (de 1 à 4 GPa) et extrapolées à plus haute pression (>20 GPa ; Holzheid et al., 2007) ont montré que l'augmentation de la pression diminue la solubilité du Ge dans la phase métallique (Holzheid et al., 2007; Baldini et al., 2011; Mare et al., 2020, 2021), autrement dit, le $D^{Ge}_{métal-silicate}$ diminue lorsque la pression augmente (Fig. I.18B). En revanche, l'effet de la température demeure moins bien contraint. Righter et al. (2011), à partir d'expériences menées à 1 GPa et à des températures comprises entre 1500 et 1900 °C, ont observé une diminution de $D^{Ge}_{métal-silicate}$ avec l'augmentation de la température, suggérant une influence contraire à celle de la pression (Fig. I.18C). Enfin, il a été montré que la composition chimique de la phase métallique, en particulier sa teneur en éléments légers (S, Si, O, C), constitue également un facteur déterminant dans le partage du Ge (Tuff et al., 2011; Badro et al., 2014; Blanchard et al., 2015; Righter et al., 2017; Vogel et al., 2018). Notamment, l'ajout de S dans la phase métallique diminue le coefficient de partage du Ge entre métal et silicate : $ln(D^{Ge}_{métal-silicate}) \approx 4$ pour 11,4 wt. % S à $\lesssim 2$ pour 23,8 wt. % S dans le métal (Fig. I.18C ; Jana and Walker, 1997). La présence de Si dans l'alliage métallique diminue également significativement $D^{Ge}_{métal-silicate}$ (Fig. 18D ; Righter et al., 2017) en conditions réductrices ($fO_2 \approx$ IW–4 à IW–2).

En résumé, la distribution du Ge entre métal et silicate dans les conditions de formation des planétésimaux dépend de manière non linéaire de plusieurs paramètres thermodynamiques – fO_2, pression, température – ainsi que de la composition du métal. Comprendre finement l'influence de ces facteurs est essentiel pour affiner les modèles de formation du noyau et reconstituer les processus de différenciation précoce des corps planétaires.

2. Le germanium et les modèles d'accrétion

Longtemps utilisé pour contraindre les conditions de condensation dans la nébuleuse solaire, notamment dans la classification des météorites de fer (Scott and Wasson, 1975; Wai and Wasson, 1979) ou pour en retracer l'origine (Luais, 2007), le Ge suscite aujourd'hui un intérêt croissant en tant que proxy géochimique pour modéliser les conditions de formation des noyaux planétaires (*e.g.* Siebert et al., 2011; Righter et al., 2011; Vogel et al., 2018; Sossi et al., 2019; Mare et al., 2020).

Dans une étude pionnière, Siebert et al. (2011) ont mené des expériences à des pressions comprises entre 0,5 et 18 GPa, à des températures de 1600 à 2600 °C, et sous des conditions redox réduites (fO_2 entre IW-3,5 et IW-1,5). Ils ont pu reproduire la majorité des concentrations des éléments sidérophiles dans le manteau terrestre en modélisant une accrétion continue avec une fO_2 croissante (voir Section III.1.2). En parallèle, Righter et al. (2011) ont exploré le comportement

du Ge à travers des expériences conduites à P = 1 GPa et T = 1500–1900 °C, à une fO_2 ≈ IW-1,7. Leurs résultats montrent que les concentrations de Ge dans le manteau supérieur terrestre, ainsi que dans ceux de la Lune, de Mars et de Vesta, peuvent être reproduites par extrapolation des données expérimentales, à condition que le métal soit enrichi en S, et que les conditions expérimentales atteignent P = 40 GPa et T ≈ 3200 ± 200 °C. Dans une étude complémentaire, Righter et al. (2017) ont étendu cette approche en intégrant des variations de composition du métal. Leurs expériences, conduites à P = 1 GPa, entre T = 1500 et 1900 °C, et à des fO_2 allant de IW-4 à IW-2, montrent que les concentrations mantelliques de ces éléments peuvent être également reproduites par des modèles de partage métal-silicate en considérant l'incorporation significative d'éléments légers (10,2 % de Si, 2 % de S et 1,1 % de C) dans le noyau à haute pression pour une fugacité d'oxygène croissante (*e.g.* Wade and Wood, 2005; Rubie et al., 2011, 2015). Enfin, des expériences à plus haute pression (11 GPa), à environ 2300 °C, et dans des conditions fortement réductrices (IW-4,87 à IW-2,51 ; Vogel et al., 2018) ont confirmé les observations précédentes : (1) l'enrichissement en Si du métal sous conditions très réductrices tend à diminuer les coefficients de partage des éléments sidérophiles (Ag, As, Au, Cu, Ge, P, Pb, Sb, Sn). Ces observations appuient l'hypothèse d'une incorporation substantielle d'éléments légers dans le noyau, en accord avec les contraintes de densité du noyau terrestre (Birch, 1952; Poirier, 1994). De plus, (2) ils ont mis en évidence que les études antérieures ne corrigeaient pas systématiquement les effets liés à l'activité du Si sur les coefficients de partage, ce qui pouvait introduire un biais significatif dans l'estimation de ces derniers (Vogel et al., 2018). En appliquant une correction basée sur les activités, ils montrent que, malgré cette amélioration, les concentrations mantelliques de certains éléments volatils, dont le Ge, ne peuvent pas être entièrement reproduites par les modèles existants.

Ainsi, bien que des avancées significatives aient été réalisées, notamment concernant l'influence du silicium et des éléments légers dans la phase métallique, la compréhension du comportement du Ge lors de la différenciation noyau–manteau demeure incomplète. Les études existantes reposent principalement sur des approches de partage à l'équilibre entre métal et silicate. Toutefois, ces approches ne permettent pas à elles seules d'identifier l'ensemble des processus dynamiques impliqués lors de la formation du noyau. Une compréhension plus fine du comportement du Ge nécessite désormais d'explorer les mécanismes de transport, notamment à travers l'étude de sa diffusion entre phases. L'analyse des flux diffusifs offre en effet une perspective complémentaire permettant de contraindre les cinétiques de transfert d'éléments pendant les épisodes de séparation métal-silicate.

3. La diffusion du Ge

Les études expérimentales sur la diffusion du Ge et la détermination du coefficient de diffusion du Ge D(Ge) demeurent rares et limitées. Les données existantes concernent principalement l'auto-diffusion du Ge dans des matrices riches en Ge, telles que le Ge monocristallin (Fig. I.19 ; 1 bar ; Vogel et al., 1983) avec des valeurs de D(Ge) variant de 1,76 × 10^{-22} à 822 K à 5,01 × 10^{-17} m^2/s à 1164 K, mettant en évidence des processus d'auto-diffusion du

Ge très lent. L'auto-diffusion du Ge dans un verre de quartz (GE224 ; Fig. I.19 ; Minke and Jackson, 2005) a confirmé cette très lente diffusion du Ge même à plus haute température à pression identique (1 bar ; D(Ge) compris entre 1×10^{-20} à 1150 °C à 6×10^{-18} m²/s à 1400 °C ; Fig. I.19). Righter et al. (2005) ont mené la seule étude expérimentale, à ce jour, ayant permis de déterminer des coefficients de diffusion du Ge dans des conditions analogues à la formation des planétésimaux. Des couples de diffusion ont été réalisés entre du fer métallique de haute pureté (Fe 99,995 %, Alfa Aesar) et des alliages métalliques issus de la météorite de fer IIA Coahuila (kamacite monocristalline, $Fe_{95\text{-}90}Ni_{5\text{-}10}$) ou de la pallasite Springwater (structure micro-Widmanstätten avec kamacite et olivine, $(Mg, Fe)_2SiO_4$). Les résultats ont mis en évidence une forte dépendance de la diffusion du Ge à la température : la vitesse de transport du Ge augmente significativement avec l'augmentation de la température. En revanche, l'effet de la pression s'est révélé plus modéré, avec une variation d'environ un ordre de grandeur des coefficients de diffusion entre 1 bar et 1 GPa. Les auteurs ont également observé une influence plus modeste de la composition métallique. À 1400 °C et 1 GPa, les coefficients mesurés pour le germanium sont de $D(Ge)_{Coahuila} = 4{,}77 \times 10^{-14} \pm 3 \times 10^{-15}$ m²/s et $D(Ge)_{Springwater} = 1{,}25 \times 10^{-14} \pm 3{,}2 \times 10^{-15}$ m²/s (Fig. I.19 ; Righter et al., 2005). Cette valeur plus faible observée dans le système Springwater-Fe pourrait être attribuée à un effet du Ni, dont la teneur est significativement plus élevée dans cette météorite ($[Ni]_{Springwater}$ = 12,6 wt. % contre $[Ni]_{Coahuila}$ = 5,51 wt. % ; Righter et al., 2005). Ces résultats suggèrent que le nickel ralentirait légèrement la mobilité du Ge dans les alliages métalliques de type kamacite.

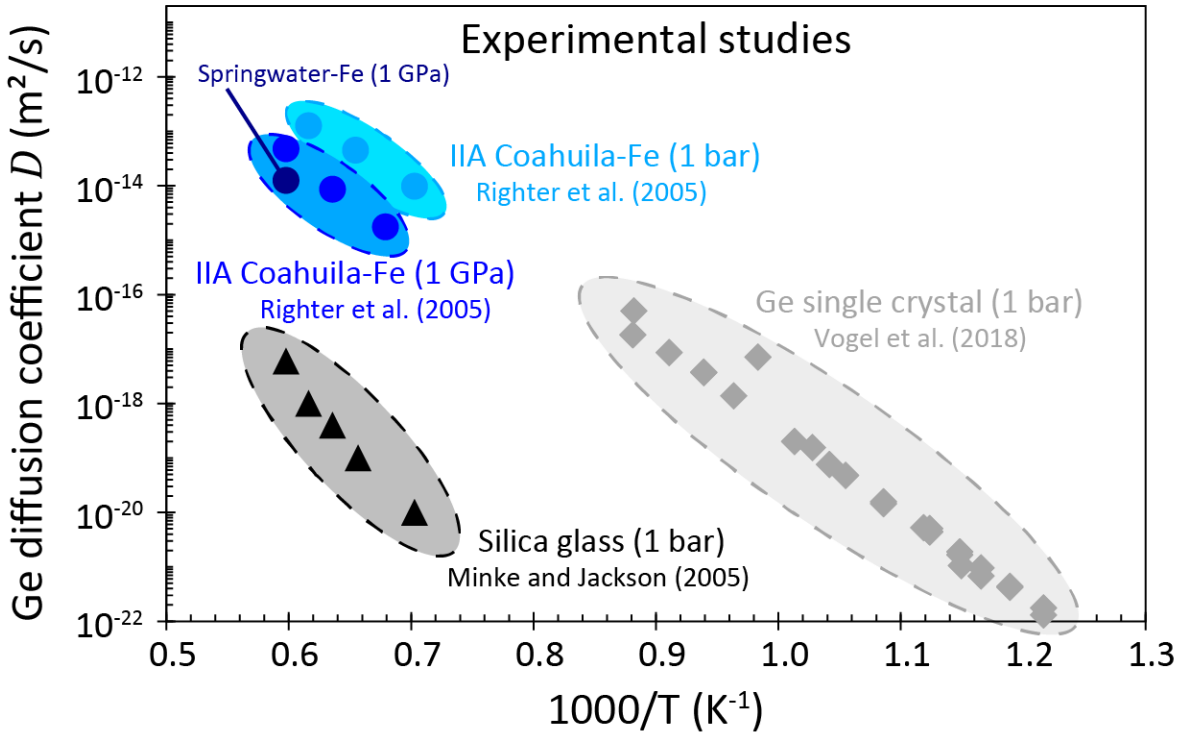


Figure I.19. Compilation des coefficients de diffusion D(Ge) (m²/s) en fonction de $1000/T$ (K^{-1}). Les données incluent : la diffusion du Ge entre une météorite de fer (Coahuila) et du fer pur à 1 bar et 1 GPa (Righter et al., 2005) ; l'auto-diffusion du Ge dans un monocristal de Ge à 1 bar (Vogel et al., 1983) ; et la diffusion du Ge dans un verre de silice à 1 bar (Minke and Jackson, 2005).

Les données actuelles fournissent peu d'informations sur la diffusion du Ge à l'interface métal–silicate, notamment dans les conditions de haute pression, haute température et faible fugacité d'oxygène caractéristiques de la différenciation planétaire. C'est une lacune majeure dans notre compréhension du comportement du Ge au cours des premières étapes de la formation du noyau. Dans ce contexte, dans Le Bellego et al. (2024) (voir Chapitre III), nous avons utilisé l'imagerie µLIBS (microspectroscopie par ablation laser induite par plasma) pour produire des cartes semi-quantitatives, à haute résolution spatiale, de la diffusion du Ge à travers des interfaces métal–silicate soumises à des conditions de haute pression et température. Notre étude a permis d'obtenir le tout premier coefficient de diffusion expérimental du Ge dans des alliages Fe–Ni à 1 GPa et 1350 °C, mettant en évidence l'importance des processus d'équilibre local et le potentiel des techniques d'analyse optique pour quantifier la mobilité des éléments traces dans des matériaux analogues aux environnements planétaires.

Comme mentionné précédemment, une approche combinant les études de diffusion et les analyses isotopiques du Ge permet d'apporter des contraintes complémentaires sur les mécanismes régissant le comportement de cet élément lors de la différenciation métal-silicate.

4. Géochimie isotopique du Ge

Le germanium possède cinq isotopes stables (^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge et ^{76}Ge), dont les abondances naturelles varient (Fig. I.20). Ce système constitue donc un outil complémentaire pour contraindre les processus de différenciation planétaire et les conditions thermodynamiques associées, en particulier lors des phases de fusion, d'évaporation ou de ségrégation métal–silicate.

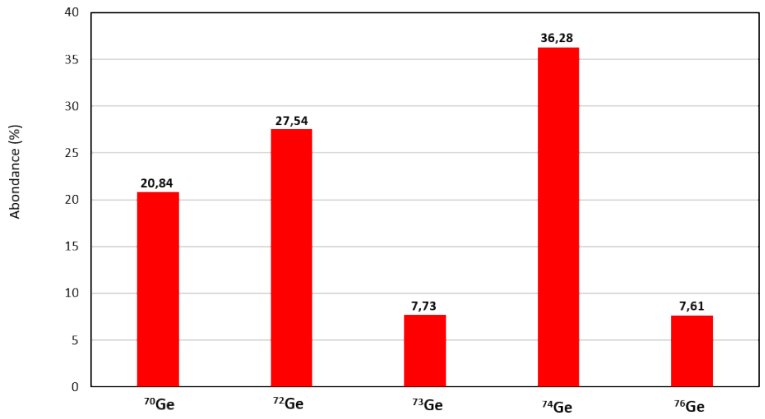


Figure I.20. Abondances des isotopes du Ge d'après Rosman and Taylor (1998).

Le développement des techniques analytiques de spectrométrie de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICP-MS) a considérablement amélioré notre compréhension des processus de formation et de différenciation des corps planétaires du Système Solaire. Ces outils ont notamment permis de mettre en évidence un fractionnement isotopique significatif du Ge entre différents réservoirs cosmochimiques, à la fois à grande échelle (planètes, astéroïdes) et à l'échelle intra-échantillon (météorites différenciées).

Les premières observations, rapportées par Hirata (1997) et Luais (2007), ont révélé des signatures isotopiques distinctes du Ge dans les météorites de fer (Fig. I.21), ouvrant la voie à une nouvelle utilisation de cet élément comme traceur géochimique. Les météorites de fer magmatiques (groupes IIAB, IID, IIIAB, IVA, IVB, IC et IIIF), issues de la cristallisation d'un métal fondu en profondeur dans des corps planétaires différenciés, sont considérées comme des analogues des noyaux métalliques planétaires, offrant un aperçu direct de leur composition et de leur évolution (Haack and McCoy, 2003). Les travaux de Luais (2007, 2012) ont approfondi l'étude de ces objets en montrant que, malgré une grande variabilité des rapports Ge/Ni, les météorites de fer magmatiques présentent une composition isotopique homogène du Ge, avec une valeur moyenne de $\delta^{74/70}$Ge = 1,41 ± 0,22 ‰. Cette homogénéité isotopique suggère une origine commune, probablement marquée par un enrichissement en métal condensé avant la phase de différenciation, les variations de Ge/Ni reflétant alors le degré de condensation initial du matériau.

En revanche, les météorites de fer non magmatiques, telles que les groupes IIE et IAB, présentent des variations significatives de $\delta^{74/70}$Ge, attribuées à des processus d'évaporation induits par des impacts en sub-surface de planétésimaux (Luais, 2007). Dans le cas particulier du groupe IIE, on observe que les échantillons sont caractérisés par une teneur plus faible en Ge et une valeur plus élevée de $\delta^{74/70}$Ge, témoignant d'une perte par évaporation progressive lors d'impacts successifs sur leur corps parent (Luais, 2007). Ces observations soulignent le potentiel du germanium comme indicateur des processus d'évaporation affectant la phase métallique.

Au-delà de ces différences au sein des météorites de fer, les études de Luais (2007, 2012) et de Rouxel and Luais (2017) ont révélé un fractionnement isotopique systématique à grande échelle entre les roches silicatées terrestres et les phases métalliques des météorites de fer, avec un enrichissement systématique des silicates en isotopes légers (Fig. I.21). Des signatures analogues ont été identifiées au sein même des échantillons mixtes métal–silicate, tels que les pallasites ($\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}olivine}$ = 0,8 ± 0,96 ‰ ; Luais et al., 2017) et les chondrites ordinaires ($\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ = 0,49 à 0,06 ± 0,36 ‰ ; Florin et al. (2020), suggérant un fractionnement isotopique positif du Ge entre métal et silicate, dans la même direction que pour la Terre :

$$\Delta^{74}\mathrm{Ge}_{\mathrm{métal-silicate}} = \delta^{74/70}\mathrm{Ge}_{\mathrm{métal}} - \delta^{74/70}\mathrm{Ge}_{\mathrm{silicate}} > 0 \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{I.13}$$

Ce sens de fractionnement est cohérent avec les observations effectuées sur les isotopes du Fe (*e.g.* Poitrasson et al., 2005; Hin et al., 2012), mais s'avère opposé à celui observé pour le Si (*e.g.* Kempl et al., 2013; Moynier et al., 2020). Il contredit par ailleurs les prédictions du fractionnement isotopique à l'équilibre dépendant de la masse (voir Section III.2.2 ; Schauble, 2004), selon lesquelles les isotopes lourds se concentrent préférentiellement dans les phases où l'élément forme les liaisons les plus courtes, donc les plus fortes. Or, le Ge forme des liaisons Ge–O de 1,82 Å (Li et al., 2009) et 1,89 Å (Mare et al., 2020) dans les silicates, contre des liaisons Ge–Fe d'environ 2,49 Å dans le métal (Cavell et al., 2004). On s'attend donc théoriquement à un enrichissement en isotopes lourds dans la phase silicatée et, inversement, à un enrichissement en isotopes légers dans la phase métallique, ce qui se traduirait par un $\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ (théorique) < 0.

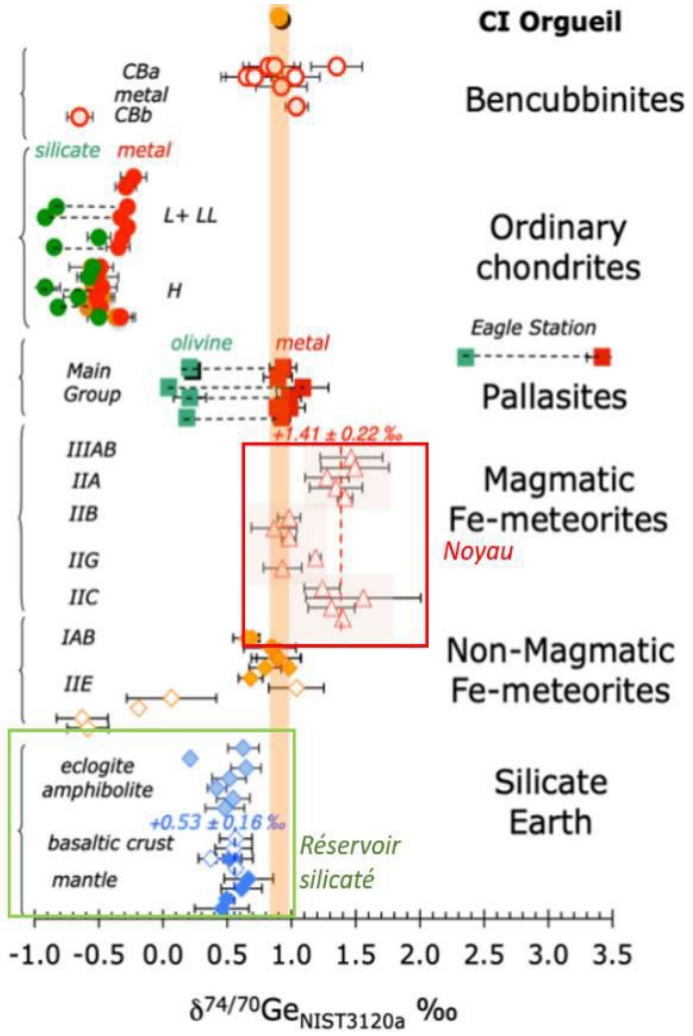


Figure I.21. Variations de la composition isotopique du Ge (Luais, 2007, 2012; Luais et al., 2017; Rouxel and Luais, 2017; El Korh et al., 2017; Florin et al., 2020, 2021) dans différents réservoirs (chondrites, pallasites, météorites de fer magmatiques et non-magmatiques et la Terre silicaté). Crédit : Béatrice Luais.

Pour mieux comprendre cette divergence entre observations expérimentales et calculs théoriques, des expériences de partage métal–silicate en système ouvert ont été conduites en four vertical (P = 1 atm) dans des capsules en Ni pur, à T = 1355 °C pendant 2 à 60 heures, sous des conditions de fO_2 allant de IW–4 à IW+2.5 (Luais et al., 2007, 2019). À IW, les expériences temporelles montrent une augmentation progressive de $\delta^{74/70}$Ge dans le métal, de -0.5 ‰ à 2 h jusqu'à +3 ‰ à 60 h. Dans les conditions les plus réduites (IW-4), ils ont observé un enrichissement en isotopes légers dans le métal ($\delta^{74/70}Ge_{métal}$ < matériel de départ Ge-CMAS), traduisant une diffusion du Ge depuis le silicate vers le métal (identique au Fe ; *e.g.* Roskosz et al., 2006). À l'inverse, en conditions plus oxydantes (jusqu'à IW+2.5), une augmentation marquée de $\delta^{74/70}$Ge est observée à la fois dans le métal (jusqu'à +10‰ après 24 h) et dans le silicate associé à une diminution de la concentration en Ge liée à l'évaporation, i.e. une inversion du fractionnement isotopique métal-silicate ($\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$) de négatif à positif, avec l'augmentation de la fO_2, et par conséquent, mettant en évidence une compétition entre diffusion et volatilisation. Ces résultats confirment que la diffusion favorise l'enrichissement du métal en isotopes légers

(fractionnement à l'équilibre), tandis que la volatilisation et l'évaporation entraîne un enrichissement en isotopes lourds (fractionnement cinétique « hors équilibre »). Ce comportement est cohérent avec les signatures isotopiques observées dans les pallasites, chondrites (Fig. I.21 ; Luais et al., 2017) et entre les météorites de fer et la Terre silicatée (Fig. I.21 ; Luais, 2012). Néanmoins, dans ces expériences en système ouvert, il n'est pas possible de contraindre et quantifier individuellement, les fractionnements liés au partage métal-silicate du Ge à l'équilibre et, à la volatilisation et l'évaporation du Ge à partir du métal et du silicate fondus. Des travaux récents ont exploré le fractionnement isotopique dépendant de la masse du Ge afin de contraindre son comportement volatil, à travers des expériences d'évaporation à hautes températures (T = 1200 - 1600 °C) à partir de métal et de sulfure liquide (Wölfer et al., 2025b), ainsi que par des mesures isotopiques du Ge dans les chondrites carbonées (CC) et chondrites à enstatite (EC) (Wölfer et al., 2025a) mettant en évidence que, comme pour d'autres éléments modérément volatils, les variations isotopiques du Ge observées parmi les chondrites reflètent un mélange entre une matrice enrichie en éléments volatils et isotopiquement lourde, et des chondres appauvris en volatils et isotopiquement légers (mélange ~2:1 de CI et EC).

*À la lumière des travaux récents, il apparaît que la compréhension du comportement du Ge, en particulier de ses mécanismes de diffusion et de fractionnement isotopique entre métal et silicate, est essentielle pour mieux contraindre les processus de différenciation planétaire et de formations du noyau. Cela soulève plusieurs questions fondamentales : quels sont les mécanismes de transport du Ge ? Comment le Ge se comporte-t-il, tant sur le plan élémentaire qu'isotopique, dans les conditions extrêmes des océans magmatiques et lors de la formation des noyaux planétaires ? Pour y répondre, cette thèse s'appuie sur une approche expérimentale à haute pression, haute température et faible fugacité d'oxygène, dans un système fermé, permettant d'isoler les effets liés à l'équilibre métal–silicate. Elle s'articule autour de trois axes principaux : (1) le développement de protocoles expérimentaux innovants, notamment via l'imagerie µLIBS, afin de caractériser avec une haute résolution les profils de diffusion du Ge à l'interface métal–silicate (**Chapitre III**), (2) l'étude des mécanismes de diffusion du Ge entre métal et silicate, et leur dépendance aux paramètres physico-chimiques (pression, température, état redox, composition), dans un contexte analogues à celui des océans magmatiques des planétésimaux (**Chapitre IV**) et, (3) l'exploration du fractionnement élémentaire et isotopique du Ge à l'équilibre entre métal et silicate, dans des conditions contrôlées, permettant de mieux contraindre les processus de différenciation et de formation des noyaux (**Chapitre V**).*

Le chapitre suivant présente en détail l'approche expérimentale ainsi que l'ensemble des étapes de mise en œuvre, depuis la préparation des échantillons jusqu'aux méthodes analytiques utilisées pour étudier la répartition élémentaire et isotopique du Ge dans les systèmes métal–silicate

Chapitre II

Approche expérimentale : échantillons et méthodes

Chapitre II – Approche expérimentale : échantillons et méthodes

I. Synthèse des matériaux de départs 71

1. Verres silicatés 72

2. Capsules métalliques 73

II. Piston cylindre : principe et calibrations 75

III. Échantillons 77

1. Échantillons et paramètres expérimentaux 77

2. Discussion sur les échantillons non exploités 84

2.1. Cristallisation 84

2.2. Test d'augmentation de température 85

2.3. Expériences de ségrégation du Ge entre métal liquide et silicate liquide 86

2.4. Les expériences inverses 87

IV. Les analyses *in situ* 89

1. Préparation des échantillons pour les analyses *in situ* 89

2. Microscope électronique à balayage (MEB) 89

3. Microsonde électronique (EPMA) 91

4. LA-ICP-MS 93

5. µLIBS 96

V. Les analyses *bulk* 98

1. Préparation pour les analyses *bulk* 98

1.1. Séparation des phases métal et silicate, et dissolution 98

1.2. Dissolution du métal et du silicate 98

(a) Dissolution de la phase métal 99

(b) Dissolution de la phase silicate 99

1.3. Protocoles de purification du Germanium par séparation liquide-liquide et chromatographie ionique. 99

(a) Purification de la phase métal 100

(b) Purification de la phase silicate 101

2. Mesures de concentration du Ge par ICP-MS – Thermo Scientific X-Series II 102

2.1. Quantification du Ge par droite d'étalonnage (phases métalliques) 104

2.2. Quantification du Ge par la méthode des ajouts dosés (phases silicatées) 105

3. Mesures isotopiques du Ge par MC-ICP-MS 106

3.1. Le NeptunePlus ThermoFisher Scientific (HG)-MC-ICP-MS 106

(a) Le système d'introduction à génération d'hydrure (HG) 107

(b) Analyseur électrostatique et secteur magnétique 108

(c) Système de multicollection et cages de Faraday 109

(d) Fractionnement de masse en MC-ICP-MS et méthode de correction 109

3.2. Acquisition des données et traitement analytique 111

Chapitre II – Approche expérimentale : échantillons et méthodes

Cette partie présente l'ensemble des étapes expérimentales et analytiques mises en place pour étudier le fractionnement élémentaire et isotopique du Ge entre métal et silicate, dans des conditions de formation du noyau et d'accrétion des planétésimaux. Chacune de ces étapes (Figure II.1.) sera détaillée dans les sections suivantes du chapitre.

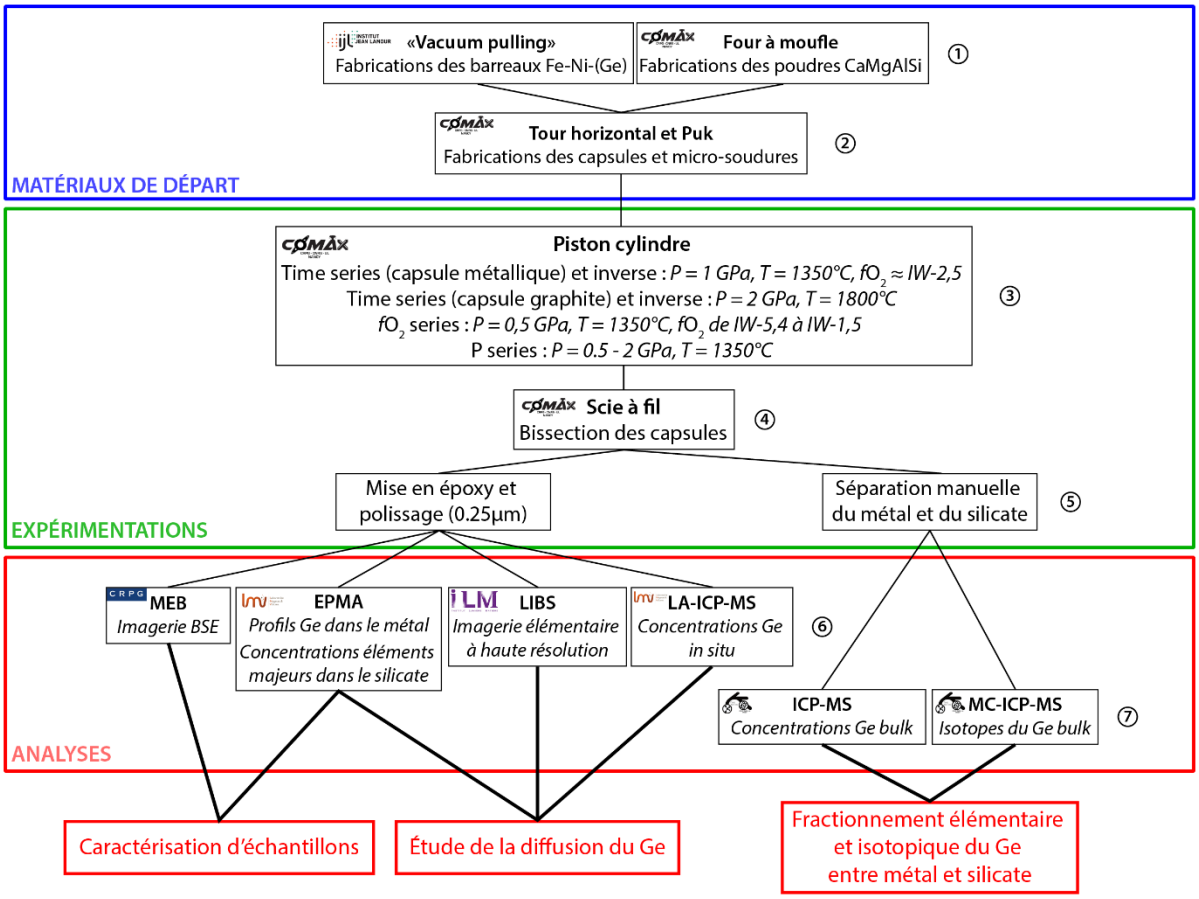


Figure II.1. Schéma récapitulatif des étapes expérimentales et analytiques utilisées pour étudier le fractionnement élémentaire et isotopique du Ge entre métal et silicate dans des conditions analogues à la formation des planétésimaux.

La première étape (partie I) consiste à synthétiser les matériaux de départ utilisés dans les expériences. Cela inclut la fabrication des barres Fe-Ni-(Ge) par "vacuum pulling" (fabriquées à l'Institut Jean Lamour – IJL – à Nancy, grâce à une collaboration avec Julien Zollinger et Jacob Kennedy), permettant d'obtenir des alliages métalliques homogènes. Parallèlement, des poudres silicatées de composition CMAS (CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2) ont été synthétisées, avec une composition simplifiée représentant un silicate de structure proche d'un magma qui aurait pu évoluer dans des conditions de formations des planétésimaux, i.e. avec un NBO/T de 0.97. Cette composition a été utilisée par Laurent Tissandier lors d'expériences initiales d'évaporation concomitant au fractionnement métal-silicate du Ge en four vertical (2004), puis en 2024 dans le cadre du Master

2 de A. Grangé. De fait, le choix de cette composition permet de comparer directement les résultats de fractionnement métal-silicate *sensu stricto* et d'évaporation du Ge.

La deuxième étape (partie II) regroupe les expériences réalisées en piston-cylindre sous différentes conditions de pression, température et fugacité d'oxygène (fO_2) afin de reproduire des conditions thermodynamiques variées correspondant aux scénarios de différenciation des planétésimaux et de ségrégation métal-silicate.

La troisième étape (partie III) est consacrée à la présentation des échantillons étudiés au cours de cette thèse, ainsi qu'aux conditions expérimentales dans lesquelles ils ont été synthétisés à l'aide du piston-cylindre.

La quatrième étape (partie IV) détaille la préparation des charges expérimentales destinées aux analyses élémentaires *in situ*, c'est-à-dire des mesures effectuées à l'échelle micrométrique. Elle expose également l'ensemble des traitements et techniques analytiques utilisés (MEB, EPMA, LIBS et LA-ICP-MS) pour examiner et quantifier la distribution du germanium et des éléments majeurs dans les phases métal et silicatées. Ces analyses visent plusieurs objectifs : caractériser les échantillons afin d'identifier les phases métalliques et silicatées, leur texture (cristallisation, billes de métal, fractures) et leur composition (distribution des éléments majeurs et en traces dans les différentes phases), évaluer leur homogénéité et étudier la diffusion du Ge en quantifiant ses paramètres de diffusion dans les différentes phases.

Enfin, la cinquième étape (partie V) se focalise sur la préparation des échantillons en vue des analyses bulk, en considérant chaque phase métal et silicate d'une charge expérimentale donnée. Elle passe en revue les techniques analytiques (ICP-MS Xseries et MC-ICP-MS NeptunePlus) et s'attache à quantifier le fractionnement élémentaire et isotopique du Ge entre métal et silicate. Cette approche permet de mieux contraindre les conditions de différenciation des planétésimaux et d'approfondir la compréhension des mécanismes régissant la partition du Ge.

I. Synthèse des matériaux de départs

Cette thèse présente l'étude détaillée du partage du Ge entre une phase silicatée liquide et une phase métallique solide. Le projet est né d'expériences préliminaires, qui avaient été faites par Laurent Tissandier, Mike Toplis et Béatrice Luais (Luais et al., 2007). Dans ces expérimentations, des capsules ouvertes fabriquées à l'aide de feuille métallique de Ni (comme proxy de la phase métal) s'étaient déformées lors le des expérimentations au four HT, induisant une migration par capillarité du liquide silicaté vers le haut du creuset et en particularité dans les ailettes. Il y avait donc une certaine indétermination sur le temps réel de contact entre le métal et le liquide silicaté. La mise en place de nouveaux protocoles de fabrication pour le creuset de métal et le poudre silicatée a été essentielle à la réalisation de ce projet. Ce travail a pu être mené à bien grâce à la collaboration précieuse de Béatrice Luais, Célia Dalou, Laurent Tissandier et à ma propre implication.

1. Verres silicatés

La composition de la poudre silicatée de départ (CMAS-01) a été choisie de telle sorte à représenter de manière simplifiée la composition d'un océan magmatique de faible profondeur. Des études expérimentales réalisées sur le Ge, notamment celles de Siebert et al., 2011, Righter et al., 2011 et Kegler and Holzheid, 2011 ont démontré que la distribution du Ge entre métal et silicate dépend de la pression, de la température, de la fugacité d'oxygène et du ratio NBO/T, lequel est directement lié à la polymérisation d'un liquide silicaté. Par conséquent, afin de minimiser l'effet additionnel de la structure du silicate, une seule composition de liquide silicaté a été utilisée tout au long de ce travail de thèse. Une composition simple a été choisie : le système CMAS (CaO, MgO, Al_2O_3, SiO_2) dans les proportions d'un mélange diopside (Di) – anorthite (An) à l'eutectique à 0.1 GPa, autrement dit, 40% diopside et 60% anorthite (Figure II.2). Le diagramme de phase Di – An, de la Figure II.2, modifié à partir de Pichavant (2011), permet de replacer la composition de notre système choisi pour nos expériences pour une température de 1350°C.

La majorité des expériences, en particulier celles sur les séries temporelles (Time series), ont été menées à une pression de 1 GPa, en deçà du liquidus. Dans ces conditions, le liquide et les cristaux peuvent coexister. Cependant, lors des expériences sur la migration du Ge du silicate vers le métal, aucun cristal ou seulement une très faible proportion (< 2 % pour l'échantillon MS-6H) n'a été observé pour des durées inférieures à 48 heures. Une proportion de cristaux dépassant cette limite dans l'ensemble de l'échantillon indiquait un dysfonctionnement expérimental. Celui-ci pouvait résulter de fuites de silicate au niveau des soudures, d'erreurs de lecture de la température par le thermocouple ou du craquage du four en graphite entraînant des instabilités de l'assemblage. Dans de tels cas, de nouvelles expériences étaient systématiquement répétées jusqu'à l'obtention d'un verre silicaté homogène.

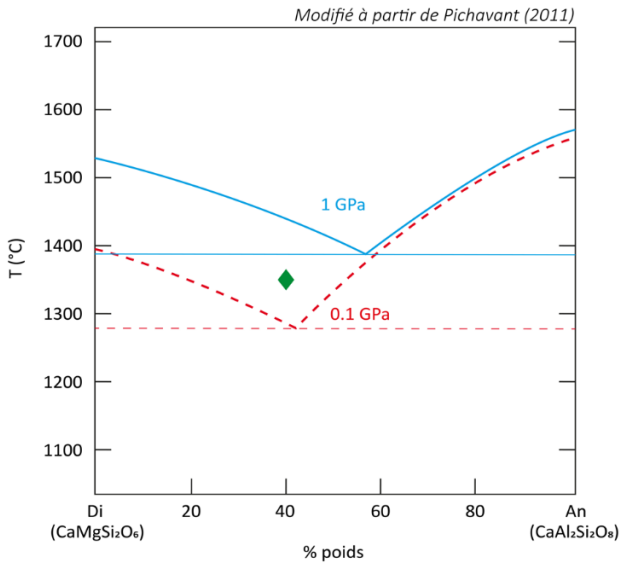


Figure II.2. Diagramme de phase diopside (Di) - anorthite (An) modifié à partir de Pichavant (2011). La ligne en pointillées rouges indique la limite solidus-liquidus pour une pression de 0.1 GPa. La ligne continue bleue indique la limite solidus-liquidus à 1 GPa. Le losange vert montre la composition de notre système choisi pour nos expériences à une température de 1350°C.

Pour la fabrication de la poudre CMAS de départ, des poudres synthétiques commerciales d'oxydes de SiO_2, MgO, Al_2O_3 et $CaCO_3$ de très haute pureté (Alfa Aesar) ont été utilisées. 7,6g de poudre de SiO_2 (pureté 99,8%), 1,7 g de MgO (pureté 99+%), 2,2 g de Al_2O_3 (pureté 99,9%) ont été déshydratées à 1000°C pendant 24h dans un creuset en platine, dans un four à moufle de la plateforme COMAX (CRPG). 6,3 g de $CaCO_3$ (pureté 99,0%) ont été décarbonées à 400°C pendant 24h de la même manière que les autres poudres afin d'obtenir 23.49% de CaO dans le mélange final. Une fois les poudres déshydratées, l'ensemble a été chauffé dans un four à moufle, une première fois à 1400°C pendant 4h45. Une première trempe à l'eau a été faite dans le but d'obtenir un verre. Le verre a été broyé et homogénéisé, puis chauffé à nouveau dans le four à moufle à 1400°C pendant 1h40. Une nouvelle fois, une trempe à l'eau suivie d'un broyage ont permis d'obtenir environ 15g de poudre CMAS. Environ la moitié (appelée CMAS-01) a été conservée à l'étuve. Elle a servi tout au long de la thèse et a également été utilisé dans le cadre d'un post-doc à Clermont-Ferrand et d'un stage de 2ème année de Master (Projet ANR PlanetGEM). L'autre moitié a été dopée en salle blanche, à 4500 ppm de Ge avec le standard élémentaire de Ge Aldrich (10 200 ppm ICP standard solution, lot #01704KZ, Aldrich Chemical Co., USA). Après séchage de la poudre, une troisième fusion (à 1400°C pendant 1h40), une trempe à l'eau et un broyage ont permis d'obtenir une poudre homogène dont la concentration finale en Ge a été mesurée par ICP-MS au Service d'Analyses des Roches et des Minéraux (SARM, CRPG-Nancy) à 3147 ppm de Ge avec une erreur inférieure à 5% (CMAS-02) ; la perte d'environ 1500 ppm de Ge et un fractionnement isotopique (voir Chapitre 2, Section V.3) ont été produit par évaporation du Ge lors de la 3ème fusion.

2. Capsules métalliques

La phase métallique est constituée d'une capsule de Fe-Ni dans des proportions variables. La fabrication du métal a été rendue possible par une collaboration avec Julien Zollinger et Jacob Kennedy de l'Institut Jean Lamour (Nancy) qui ont mis au point une technique permettant d'obtenir des barreaux de métal de composition contrainte et homogène en taille et en composition, par exemple des proportions de Fe et Ni comparables à celles des météorites de fer ($Fe_{80\text{-}95}\,Ni_{20\text{-}5}$) comme proxies du noyau des planétésimaux.

Cette technique, appelée « vacuum pulling » (thèse de Jacob Kennedy, 2018), consiste à fondre par induction un alliage métallique de la composition souhaitée, à le faire remonter à travers un tube en silice relié à un système d'aspiration, puis à le refroidir quasi instantanément dans le tube pour former un barreau métallique. La fusion du matériau de départ s'effectue sous un flux constant d'argon (Ar) afin d'éviter toute oxydation.

Le matériau de départ (grains de métal de Fe et Ni, Ge) est chauffé par induction à environ 1600 °C pendant 5 minutes dans le creuset en cuivre (Figure II.3A). Le liquide métallique est maintenu en lévitation au-dessus du creuset en cuivre (Figure II.3B), ce qui permet d'éviter toute interaction entre le métal en fusion et le cuivre, tout en favorisant la convection au sein de la sphère métallique. Cette convection améliore l'homogénéisation du mélange.

Une fois le métal complètement fondu, un tube en silice, relié à un système d'aspiration, est lentement introduit dans le liquide en lévitation. Le diamètre du tube peut varier selon les besoins : dans notre cas, le diamètre externe est de 6 mm et le diamètre interne de 3,95 mm. Dès que le tube entre en contact avec le métal en fusion, celui-ci est aspiré, puis le système d'aspiration est coupé pour éviter que le métal ne monte jusqu'à la partie supérieure de l'installation (tuyau d'aspiration). Grâce à ce procédé, le métal se solidifie en quelques secondes, limitant la cristallisation.

Trois compositions métalliques ont été préparées à partir de pellets de métal de Fe, de Ni (Kurt J. Lesker Company, respectivement, 99,95% et 99,995% de pureté, 64mm) et de pellets de Ge ultra pur (Alfa Aesar, 99,999% de pureté, 3 – 9 mm) :

- $Fe_{90}Ni_{10}$: fer (90 %) et nickel (10 %),
- $Fe_{95}Ni_5$: fer (95 %) et nickel (5 %),
- $Fe_{95}Ni_3Ge_2$: fer (95 %), nickel (3 %) et germanium (2 %).

Seules les compositions $Fe_{90}Ni_{10}$ et $Fe_{95}Ni_3Ge_2$ ont été utilisées pour fabriquer des capsules métalliques. Les barreaux de composition $Fe_{95}Ni_5$, contenant une concentration élevée en fer, se sont avérés trop durs et cassants pour être transformés en capsules à l'aide d'un tour horizontal.

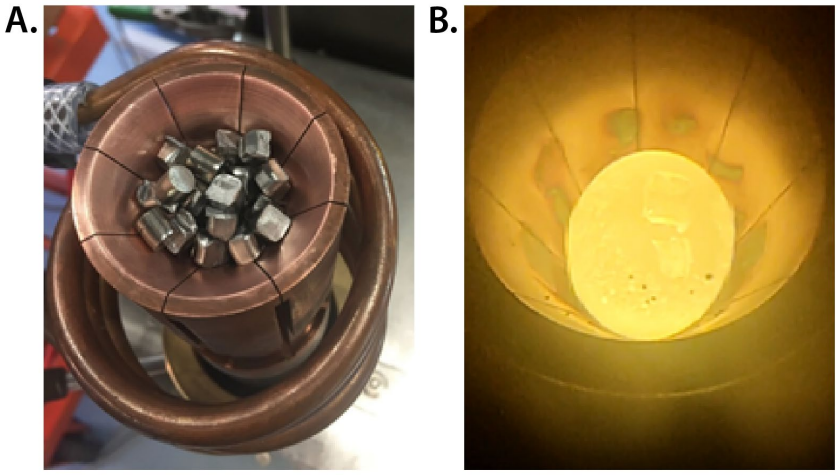


Figure II.3. (A) Photographie du creuset en cuivre utilisé avec le système de chauffage par induction, contenant les pellets de fer (Fe) et de nickel (Ni). (B) Photographie de la sphère métallique en fusion (~1600 °C) en lévitation au sein du creuset.

L'homogénéité des barreaux a été testé par de l'imagerie MEB et des mesures EDS associées. Ces analyses ont montré que les variations de composition tout au long du barreau était inférieure à 1%, de haut en bas et radialement. Des textures cristallines (Figure II.4) ont été observées sur les images MEB au sein des barreaux. Elles ne sont pas corrélées avec des changements de compositions mais à des micro-ségrégation (Hayzelden et al., 1983), autrement dit à des changements d'orientations cristallines dans le métal suite à un refroidissement très

rapide et par conséquent, n'ont aucune influence sur le partage du Ge qui sera discuté dans les chapitres suivants.

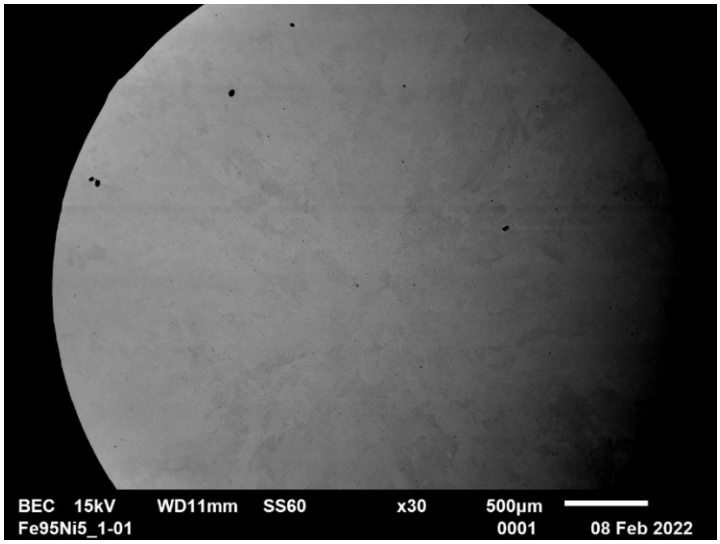


Figure II.4. Image en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenue par MEB (plateforme MeMi – CRPG) montrant les textures observées dans une section d'un barreau $Fe_{95}Ni_5$.

Une fois les barreaux fabriqués, les premières capsules sont préparées pour les expériences au piston cylindre. Les barreaux ayant été découpés sous forme de petits cylindres, un premier « bouchon » de la même composition que le cylindre (fait à partir du même barreau) a été soudé au PUK (poste de soudage à impulsion micro plasma) au CRPG. Puis les capsules sont remplies avec environ 50 mg de poudre CMAS : CMAS-02 (dopée en Ge) dans les capsules $Fe_{90}Ni_{10}$, et CMAS-01 (non dopé) dans les capsules $Fe_{95}Ni_3Ge_2$. La masse totale de la charge après soudure du deuxième « bouchon » est d'environ 300 mg.

II. Piston cylindre : principe et calibrations

Le piston cylindre (Boyd and England, 1960) est un dispositif expérimental principalement utilisé pour synthétiser des géomatériaux à haute pression (0.5 – 4 GPa) et haute température (600 – 2000°C). Ces gammes de pression et de température correspondent majoritairement à des conditions de croûte à manteau supérieur de corps massifs (Terre, Mars, Lune…), et à des manteaux profonds voire des noyaux pour les petits corps du système solaire.

Le piston cylindre utilisé tout au long de la thèse est le Mavo press LPC 250-300/50 de la plateforme CoMaX (CRPG) associé à un contrôleur de température Eurotherm Monitor-Program (série 3500). Le principe de l'instrument est de générer une pression isotrope (homogène dans toutes les directions) sur un assemblage particulier dans lequel se trouve le-les échantillon-s. La pression est générée par une presse hydraulique sur deux tailles d'assemblages – 3/4'' (1,9 cm) et 1/2'' (1,27 cm) – adaptés aux différentes pressions qu'on souhaite appliquer - la pression est inversement proportionnelle à la surface sur laquelle la force est appliquée d'après la formule fondamentale de la pression :

$$P = \frac{F}{S} \qquad Eq.\ \text{II.1}$$

Les assemblages cylindriques sont constitués de plusieurs couches distinctes (Figure II.5). L'échantillon est positionné au centre de l'assemblage et maintenu en place par des espaceurs en MgO, taillés sur mesure pour chaque échantillon. Une rondelle de corindon de 0,5 mm d'épaisseur est placée au-dessus de l'échantillon pour prévenir toute interaction chimique entre le thermocouple et les éléments métalliques de la capsule (Fe et Ni).

Les espaceurs sont enveloppés par un four en graphite, lui-même entouré d'un tube en Pyrex ou en silice (utilisé pour des températures supérieures à 1700 °C), puis d'un tube en talc ou en NaCl (employé pour des pressions excédant 2,5 GPa). La combinaison de la rhéologie du talc et du Pyrex à haute température avec le four en graphite permet de convertir une pression verticale, appliquée par un piston, en une pression isotrope tout en générant une haute température. Une base en graphite est placée sous l'assemblage pour transmettre le courant haute tension au four. Enfin, une feuille de PTFE est enroulée autour de l'assemblage, jouant le rôle de lubrifiant pour faciliter son insertion au début de l'expérience et son extraction à la fin.

Cette température élevée est obtenue en appliquant un haut voltage à travers le four en graphite. Deux types de thermocouples peuvent être utilisés selon les conditions expérimentales pour mesurer cette température au sommet de l'échantillon :

- Un thermocouple en tungstène – rhénium ($W_{95}Re_5$ de type C), adapté aux très hautes températures,
- Un thermocouple en platine rhodié ($Pt_{90}Rh_{10}$, de type S), mieux adapté aux environnements oxydants jusqu'à 1600 °C.

Le thermocouple est inséré par le haut de l'assemblage pour entrer directement en contact avec l'espaceur en corindon (Figure II.5). L'erreur sur la mesure de la température tout au long des expériences est estimée à 15°C. Elle est due aux gradients thermiques intrinsèques aux assemblages de piston cylindre et à la présence de l'espaceur en corindon qui crée un écart entre la température mesurée au niveau du corindon et à la surface de l'échantillon.

Cet assemblage est ensuite placé dans la bombe, dont le cœur est en carbure de tungstène (WC), qui va principalement maintenir l'assemblage et permettre d'appliquer la pression à l'aide d'un piston aussi en WC. Un circuit d'eau est relié à la bombe pour permettre de refroidir le piston et d'améliorer la trempe. La trempe est produite par une coupure nette du courant électrique, faisant tomber la température de 150°C par seconde pour les assemblages de ½ de pouces (1/2") et d'environ 100°C par seconde pour les assemblages de ¾ de pouces (3/4").

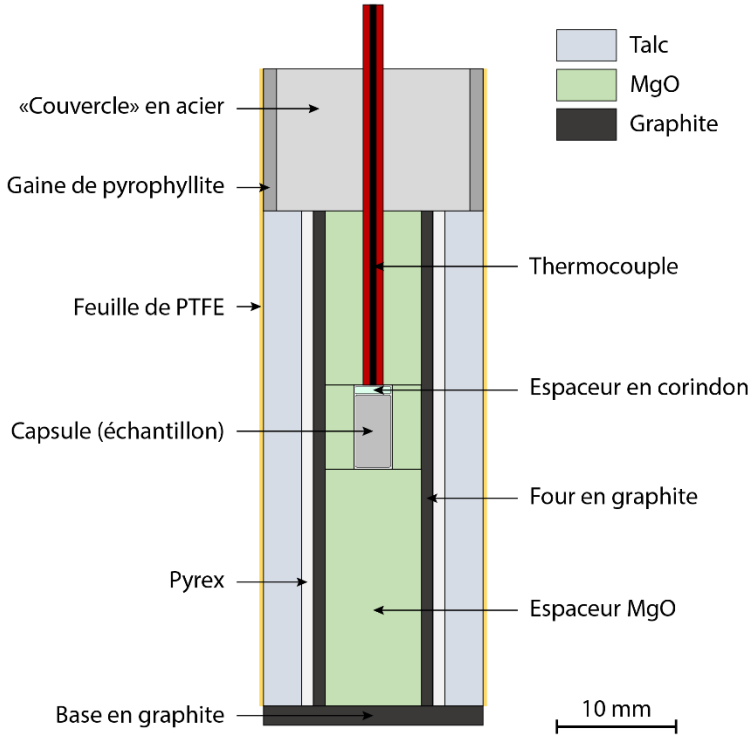


Figure II.5. Schéma de l'assemblage 3/4" utilisé au piston cylindre modifié à partir de Condamine et al. (2022)

III. Échantillons

1. Échantillons et paramètres expérimentaux

Les charges expérimentales réalisées dans le cadre de cette thèse ont été produites selon le protocole détaillé au Chapitre II, Sections I et II. Au total, 46 échantillons ont été synthétisés à l'aide du piston-cylindre, en variant les conditions expérimentales et les matériaux selon les besoins spécifiques de chaque étude (Tableau II.1). Ces échantillons sont répartis en plusieurs séries distinctes :

- **Time series MS :** Cette série regroupe l'ensemble des échantillons soumis à une température constante (T = 1350°C) et une pression fixe (P = 1 GPa), tandis que la durée d'expérience varie de 20 minutes à 140 heures. Dans ces conditions, la diffusion du Ge s'effectue *du silicate liquide dopé en Ge (CMAS-02) vers le métal solide (capsule $Fe_{90}Ni_{10}$).*

- **Time series SM :** Inverse de la série MS, elle est réalisée dans les mêmes conditions thermodynamiques, mais la diffusion du Ge s'opère cette fois du *métal solide dopé en Ge (capsule $Fe_{95}Ni_3Ge_2$) vers le silicate liquide (CMAS-01).*

- **Time series GMS :** Cette série rassemble les échantillons synthétisés dans des capsules de graphite, sous des conditions *T-P* plus élevées : une température constante de 1800°C et une

pression de 2 GPa. La durée des expériences varie entre 20 minutes et 18 heures. Ici, la diffusion du Ge se produit du *silicate liquide (CMAS-02) vers le métal liquide ($Fe_{90}Ni_{10}$)*.

- **Time series GSM :** À l'instar de la série SM, cette série est la série inverse de la série GMS. Les paramètres expérimentaux restent identiques : T = 1800°C , et P = 2 GPa, mais la diffusion du Ge s'effectue du *métal liquide ($Fe_{95}Ni_3Ge_2$) vers le silicate liquide (CMAS-01)*.

- **Série P (pression)** : Les expériences de cette série ont été réalisées à une température de 1350°C et une durée fixe de 6 heures, tandis que la pression varie entre 0,5 et 2 GPa.

- **Série F (fO_2)** : Conduite dans les mêmes conditions que la série P (T = 1350°C, P = 0,5 GPa, t = 6h), cette série se compose de deux types d'échantillons distincts. Les premiers, caractérisés par un très faible fO_2 (≈ IW-5,3), ont été obtenus en ajoutant de la poudre de silicium métallique (Si^0, Prolabo, pureté 99,5%) à la poudre CMAS-02. Les seconds, présentant un fO_2 plus élevé (≈ IW-1.5), ont été synthétisés en incorporant de la poudre de Fe_2O_3 (Merck, pureté 99,995%) à la poudre CMAS-02.

Tableau II.1. Tableau récapitulatif de toutes les expériences réalisées et échantillons produits au piston cylindre du CRPG

N°	Date	Échantillon	Temps	*P* (GPa)	*T* (°C)	Assemblage	Matériaux de départ	Capsules	Thermocouple	Phases
	Time series MS - Diffusion de Ge du silicate (liq.) vers le métal (sol.)									
V164	10/02/2022	MS-20	20min	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V165	11/02/2022	MS-3H	3h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Di dendri., verre
V166	15/02/2022	MS-48H	48h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V167	17/02/2022	MS-12H	12h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V175	05/04/2022	MS-3H2	3h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Di hopper, verre
V178	14/04/2022	MS-1H	1h	1	1352	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Met. nug., verre
V180	19/04/2022	MS-168H	168h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	An, Di, verre
V181	27/04/2022	MS-3H3-A	3h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V183	02/05/2024	S01-M9010	24h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V185	06/05/2022	MS-6H	6h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V190	21/07/2022	MS-3H3-B	3h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V204	21/09/2022	MS-10H	10h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	An, Di, verre
V205	23/09/2022	MS-8H	8h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Di, verre
V244	19/09/2023	MS-2H	2h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	S-type Pt-Rh	-
V257	31/01/2024	MS-140H	140h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	S-type Pt-Rh	Di, met. nug., verre

Tableau II.1. suite…

V258	12/02/2024	MS-36H	1h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	S-type Pt-Rh	-
V259	13/02/2024	MS-24H	1h30	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	S-type Pt-Rh	-
V260	14/02/2024	MS-24H	24h	1	1350	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re + glue sur les trous de l'isolant TC (4 trous)	Di, verre
V261	16/02/2024	MS-36H	36h	1	1350	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re + glue sur les trous de l'isolant TC (4 trous)	Di, met. nug., verre
	Time series inverse SM - Diffusion de Ge du métal (sol.) vers le silicate (liq.)									
V184	03/05/2022	SM-48H	48h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	An, Di, verre
V186	09/05/2022	SM-3H	3h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	An, Di, verre
V187	09/05/2022	SM-20	20min	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	Verre
V188	09/05/2022	SM-12H	12h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	-
V189	11/05/2022	SM-12H2	12h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	Di, verre
V191	22/07/2022	SM-1H	1h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	Verre
V194	18/08/2022	SM-3H2	3h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	Di hopper, verre
V201	25/08/2022	SM-6H	6h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	Di, verre
V203	21/09/2022	SM-3H3	3h	1	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.)	γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$	C-type W-Re	Di hopper, verre
	Time series GMS - ségrégation métal (liq.) - silicate (liq.) dopé en Ge									
V192	12/08/2022	GMS-20	20min	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge / γ-$Fe_{90}Ni_{10}$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Mb, verre

Tableau II.1. suite…

V196	22/08/2022	GMS-3H	3h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge / γ-$Fe_{90}Ni_{10}$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	-
V199	23/08/2022	GMS-18H	18h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge / γ-$Fe_{90}Ni_{10}$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Fo squel., mb, verre
V200	24/08/2022	GMS-6H	6h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge / γ-$Fe_{90}Ni_{10}$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Fo squel., mb, verre
V213	30/01/2023	GMS-1H	1h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge / γ-$Fe_{90}Ni_{10}$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Mb, verre
V214	31/01/2023	GMS-3H2	3h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge / γ-$Fe_{90}Ni_{10}$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Mb, verre
	Time series GSM - ségrégation métal (liq.) dopé en Ge - silicate (liq.)									
V193	17/08/2022	GSM-3H	3h30	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.) / γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Fo squel., mb, verre
V197	22/08/2022	GSM-20	20min	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.) / γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Mb, verre
V198	22/08/2022	GSM-18H	18h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.) / γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Mb, verre
V202	26/08/2022	GSM-6H	6h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.) / γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Mb, verre
V215	31/01/2023	GSM-1H	1h	2	1800	1/2"	CMAS (An-Di eut.) / γ-$Fe_{95}Ni_3Ge_2$ en morceaux	Graphite	C-type W-Re	Mb, verre
	Effet de la température sur le partage du Ge									
V195	18/08/2022	12S140	12h	1	1400	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	-

Tableau II.1. suite.

	Effet de la pression sur le partage du Ge									
V239	04/09/2023	P05-01	6h	0,5	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre
V240	05/09/2023	P20-01	6h	2	1350	1/2"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Di, verre
	Effet de la fugacité d'oxygène sur le partage du Ge									
V242	13/09/2023	F03	6	0,5	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge + 1 wt.% Fe_2O_3	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Di squel., verre
V243	14/09/2023	F01	6	0,5	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge + 5 wt.% Si^0	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re	Verre, métal fondu
V264	11/03/2024	F02	6	0,5	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge + 10 wt.% Si^0	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re + glue sur les trous de l'isolant TC (4 trous)	Verre, métal fondu
V265	12/03/2024	F04	6	0,5	1350	3/4"	CMAS (An-Di eut.), 3147 ppm Ge + 10 wt.% Si^0	γ-$Fe_{90}Ni_{10}$	C-type W-Re + glue sur les trous de l'isolant TC (4 trous)	Verre

sol. : solide ; liq. : liquide ; An : Anorthite ; Di : Diopside ; eut. : Eutectique ; TC : Thermocouple ; Dendri : Dendritique ; met. nug. : Nuggets de métal ; Mb : Bille de métal ; Fo : Forstérite ; squel. : Squelettique.

Les charges expérimentales constituées d'une capsule métallique complètement fermée remplie d'un verre silicatée amorphe (Figure II.6), ont été coupées en deux à la scie à fils (CRPG) dans le sens de la longueur. Une moitié a été préparée pour les analyses élémentaires *in situ* (MEB, EMPA, LIBS et LA-ICP-MS), et l'autre moitié est utilisée pour des analyses *bulk*, élémentaires et isotopiques du Ge par ICP-MS (solution) et MC-ICP-MS, respectivement.

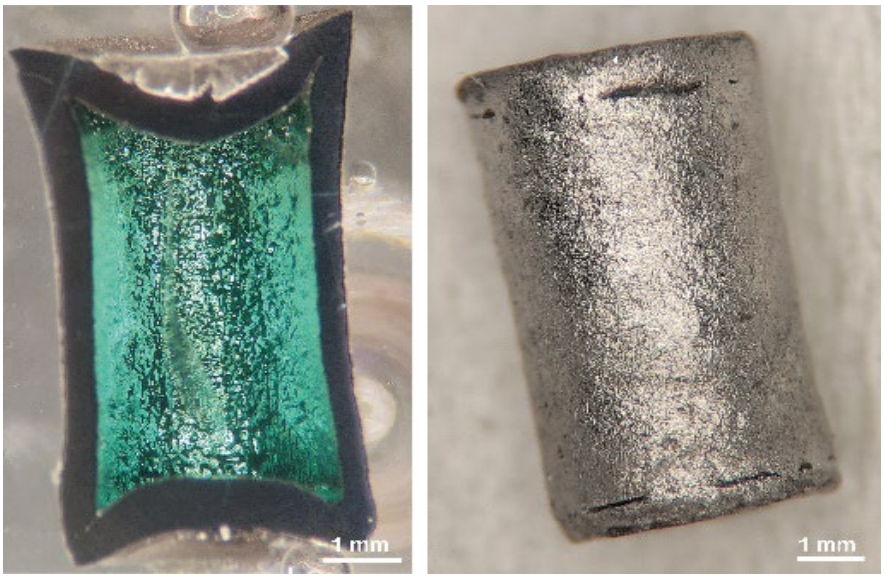


Figure II.6. Photo d'une charge expérimentale produite au piston cylindre. La photo à gauche montre l'intérieure de la charge expérimentale après avoir été coupé en deux. La photo à droite montre la charge dans son intégralité.

D'autre part, l'échantillon S01-M9010 (V183) constitue une expérience de blanc, ne contenant pas de Ge. Réalisée à T = 1350 °C, P = 1 GPa et pendant 24 h, cette charge est strictement comparable aux conditions des séries MS et SM, à l'exception notable de l'absence de Ge dans la phase silicatée (CMAS-01 non dopé). Cette configuration permet ainsi d'établir une référence (blanc expérimental) pour les analyses en trace, et de valider l'absence de contamination ou d'interférences analytiques. Même si cette expérience n'a pas été mobilisée dans les différentes discussions des chapitres suivants, elle représente un témoin analytique précieux, en particulier pour les analyses isotopiques et pour la validation des signaux bas en Ge lors des mesures LA-ICP-MS ou LIBS.

2. Discussion sur les échantillons non exploités

Certaines expériences réalisées dans le cadre de cette étude n'ont pas été retenues pour l'analyse du partage métal-silicate du Ge discuté dans les chapitres suivants. Néanmoins, elles présentent des observations intéressantes qui méritent d'être discutées.

2.1. Cristallisation

Des analyses par microscopie électronique à balayage (MEB) ont mis en évidence l'apparition progressive de textures magmatiques à partir de 12 heures de recuit, suivie d'une cristallisation complète de la phase silicatée après 48 heures pour la série SM et après 168 heures pour la série MS (Figure II.7). La présence de phases cristallines dans le silicate est incompatible avec les conditions expérimentales requises pour l'étude du partitionnement métal-silicate, qui repose sur l'existence d'un verre silicaté totalement amorphe. En effet, la cristallisation partielle ou totale du silicate introduit des phases minérales supplémentaires susceptibles de fractionner le Ge, complexifiant ainsi le système et rendant difficile la quantification des processus de partage entre la phase métallique et la phase silicatée, qui constitue l'objectif principal de cette étude.

La figure II.7A (t = 12 h) montre l'apparition de cristaux de diopside de taille inférieure à 50 µm, dispersés dans une mésostase enrichie en FeO par rapport à la composition initiale du CMAS-01 (sans FeO). Des billes de métal de 1 à 5 µm sont localisées en bordure des cristaux. En comparaison, les figures II.7B et II.7C (t = 48 h) révèlent une croissance cristalline marquée, avec des cristaux atteignant 150 µm pour les plus gros. Les billes de métal y apparaissent regroupées en "clusters", toujours en bordure des cristaux (Figure II.7C). Des cristaux (sub-)automorphes de clinopyroxène (diopside - Di) sont entourés de plagioclase (anorthite - An) xénomorphe interstitiel, dans une mésostase de nouveau enrichie en FeO (≈ 3-4 wt.%). La morphologie et l'arrangement des minéraux indiquent une cristallisation du clinopyroxène antérieure à celle du plagioclase, en accord avec les séquences magmatiques classiques. Enfin, la figure II.7D montre à nouveau la coexistence des deux phases minérales, avec une proportion de mésostase réduite, voire absente localement. Des clusters de billes de métal sont parfois observés inclus dans le plagioclase. Une bille de métal d'environ 20 µm, située à l'interface entre un plagioclase et un clinopyroxène, présente une morphologie en gouttelette. Deux hypothèses peuvent être envisagées : (1) elle résulterait d'un regroupement de billes pendant la cristallisation, ou (2) elle aurait été « éjectée » ou « piégée » entre les deux minéraux en croissance, indiquant une présence antérieure à la cristallisation.

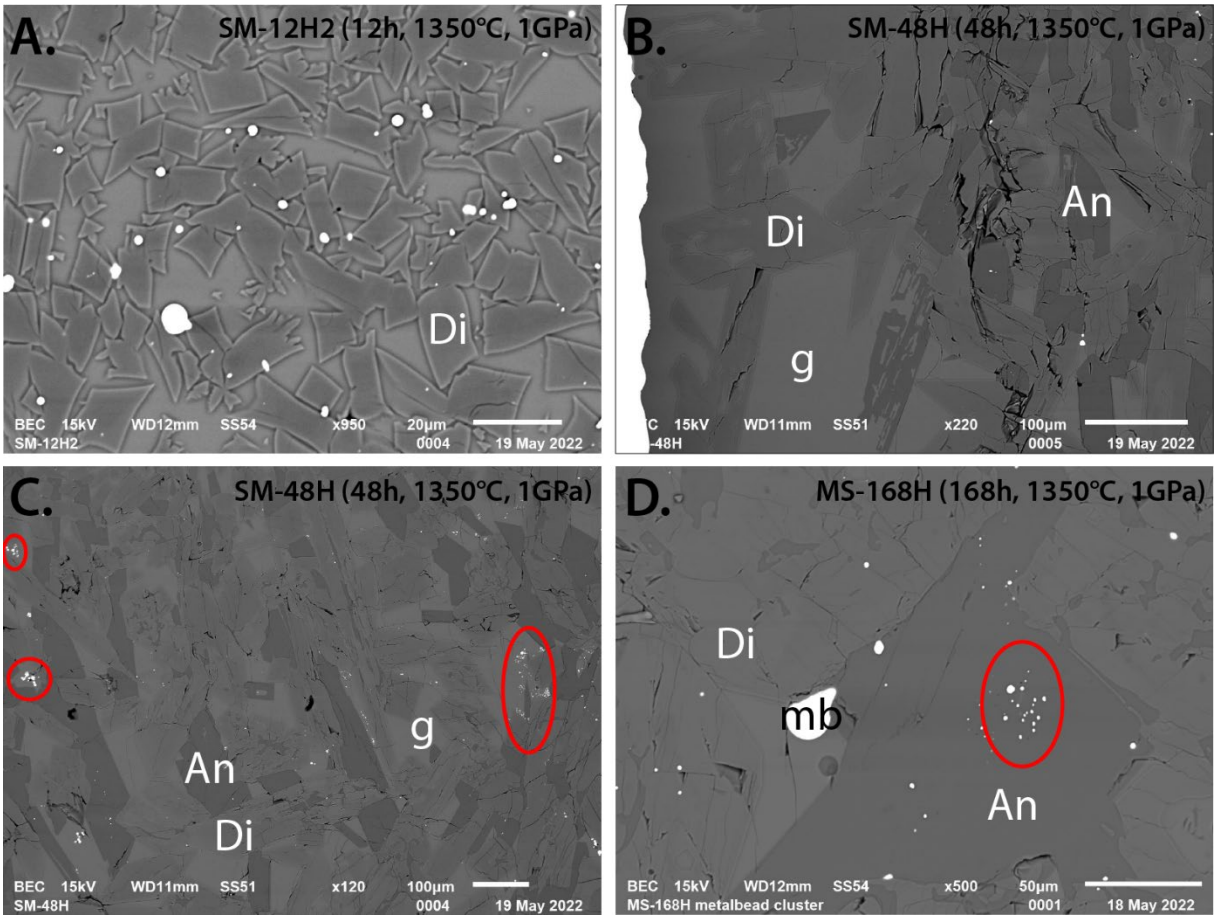


Figure II.7. Images en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenues par MEB (plateforme MeMi – CRPG) illustrant la diversité des textures cristallines observées dans les capsules expérimentales. Les phases identifiées sont les suivantes : *Di* – diopside (clinopyroxène), *An* – anorthite (plagioclase), *mb* – billes de métal de tailles et de compositions variables, *g* – verre silicaté résiduel. Les ellipses rouges soulignent la formation de clusters de billes métalliques, souvent localisés en bordure des cristaux. (A) Capsule SM-12H2 (12h, 1 GPa, 1350°C) : cristallisation initiale avec diopside dispersé dans une mésostase riche en FeO. (B) Capsule SM-48H (48h, 1 GPa, 1350°C) : croissance cristalline plus avancée que (A). (C) Capsule SM-48H (48h, 1 GPa, 1350°C) : zoom sur les clusters de billes à l'interface des minéraux.. (D) Capsule MS-168H (168h, 1 GPa, 1350°C) cristallisation complète avec inclusion de billes métalliques dans les phases minérales.

2.2. Test d'augmentation de température

L'expérience 12S140 (V195, Tableau II.1), réalisée à 1400 °C pendant 12 h, avait pour objectif d'évaluer l'effet d'une température élevée sur le système, et en particulier sur l'intégrité de la capsule métallique. Cependant, à cette température, l'alliage FeNi composant la capsule devient ductile. Sous une pression de 1 GPa, la capsule s'est alors effondrée sur elle-même, provoquant une perte massive du silicate liquide. Cette instabilité rend l'expérience inexploitable pour l'analyse du partage métal-silicate.

2.3. Expériences de ségrégation du Ge entre métal liquide et silicate liquide

Deux séries d'expériences, nommées GMS et GSM, ont été menées pour étudier le comportement du Ge lors de la ségrégation entre métal liquide et silicate liquide. Ces expériences s'inscrivent dans le cadre du projet ANR PlanetGEM (coordonné par B. Luais) en collaboration avec P. Condamine (post-doctorant au LMV et au CRPG à cette période). Elles visent à explorer le partage du Ge entre les deux phases liquides dans des conditions de ségrégation métal-silicate, en complément des travaux de P. Condamine à plus haute pression (5–15 GPa) réalisés au LMV.

Menées à 2 GPa et 1800 °C, ces séries correspondent à une time series avec des expériences de 20 minutes, 3 heures, 6 heures et 18 heures. Les matériaux de départ sont identiques à ceux des expériences précédentes : un mélange silicate/métal solide (1:1) inséré dans des capsules en graphite, majoritairement utilisés dans les expériences en piston-cylindre.

Toutefois, les observations au MEB ont révélé deux difficultés majeures. La première concerne une contamination croissante en MgO, atteignant 34 wt.% après 18 h (contre 1 wt.% à 20 minutes). Cette contamination provient vraisemblablement des espaceurs en MgO utilisés pour maintenir les échantillons. L'assemblage en pyrex (Figure II.5), chargé de contenir le montage, n'a pas résisté aux conditions extrêmes (2 GPa, 1800 °C), entraînant des fractures de la capsule graphite. Ces fissures ont permis l'échappement partiel du silicate et son interaction avec le MgO environnant, provoquant une contamination progressive. Celle-ci s'est traduite par la formation de dendrites de forstérite observées sur les échantillons (Figure II.8).

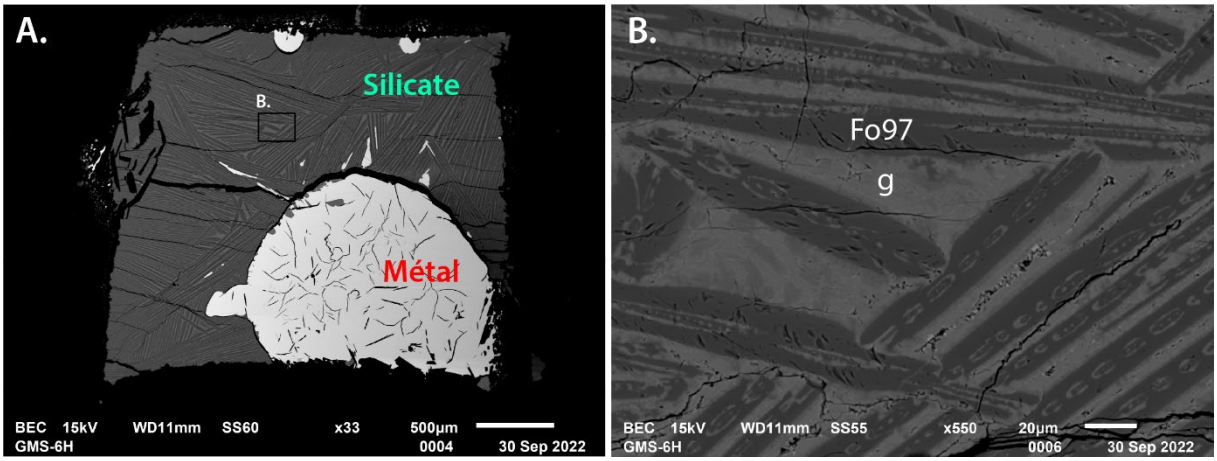


Figure II.8. Images en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenues par MEB (plateforme MeMi – CRPG) illustrant les textures cristallines développées dans l'échantillon GSM-6H (6 h, 2 GPa, 1800 °C). (A) Vue d'ensemble de la capsule montrant la cristallisation de la phase silicatée. (B) Agrandissement mettant en évidence des dendrites de forstérite présentant une texture spinifex typique, indicative d'une cristallisation rapide. *Fo97* : forstérite avec une composition $Mg\# = X\text{Mg}/(X\text{Mg} + X\text{Fe}) = 0{,}97$; *g* : verre silicaté résiduel.

La seconde difficulté concerne des structures observées dans la phase métallique. La microstructure (Figure II.9) révèle la coexistence de domaines métalliques distincts, suggérant des processus de différenciation ou de rééquilibration à l'échelle submicronique lors du refroidissement. Des variations de composition y ont été détectées, associées à des fractures

formées. Ces fractures semblent corrélées à des structures dendritiques localement enrichies en Ge, avec une composition moyenne de $Fe_{91}Ni_5Ge_4$ (Figure II.9). En raison de la complexité texturale et chimique induite par ces structures, les expériences correspondantes n'ont pas été retenues pour l'analyse quantitative du partage du Ge. En effet, la présence de telles hétérogénéités est susceptible de compromettre la fiabilité des mesures *in situ* du Ge dans la phase métallique.

En dépit de leur exclusion des discussions des chapitres suivants, ces expériences ont fourni des éléments d'interprétation importants, notamment sur les phénomènes texturaux et les cinétiques de cristallisation. Leur discussion, bien que périphérique, contribue à une meilleure compréhension des limites expérimentales et des conditions optimales à respecter pour l'étude en laboratoire des processus de différenciation planétaire.

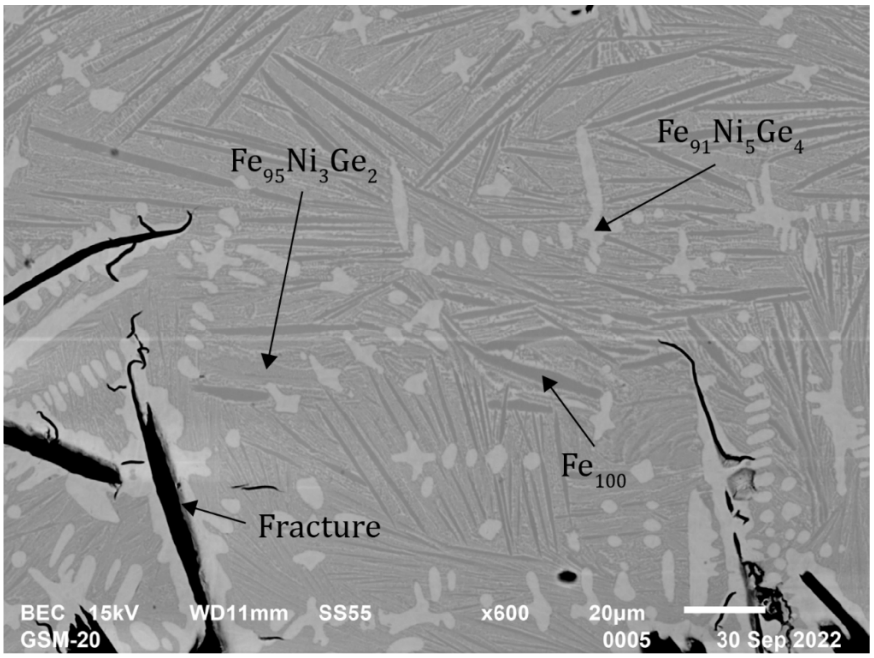


Figure II.9. Image en électrons rétrodiffusés (BSE) obtenue par MEB (plateforme MeMi – CRPG) de l'échantillon GSM-20M (20 min, 2 GPa, 1800 °C), illustrant les textures internes et les hétérogénéités de composition au sein de la phase métallique.

2.4. Les expériences inverses

Des expériences inverses (time series SM) ont été réalisées afin de confirmer ou non les résultats obtenus concernant la diffusion du Ge depuis le silicate vers le métal. Sur le plan élémentaire, la forte proportion de métal par rapport au silicate, combinée à des conditions très réductrices, n'a pas permis une diffusion suffisante du Ge dans la phase silicatée. Par conséquent, (1) l'imagerie LIBS (Figure II.10) ne détecte aucun signal de Ge dans cette phase, et (2) les concentrations mesurées par LA-ICP-MS sont proches de la limite de détection (quelques dizaines de ppb).

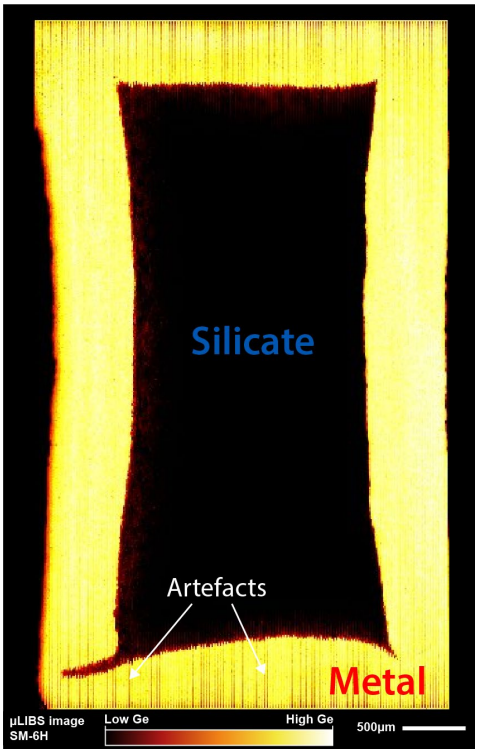


Figure II.10. Image µLIBS haute résolution (~15 µm) du Ge dans l'échantillon SM-6H. L'échelle de couleurs indique l'intensité en Ge, les couleurs noires correspondant aux plus faibles teneurs et les teintes jaunes aux teneurs les plus élevées. Les flèches blanches indiquent des artefacts liés à l'analyse : ces marques correspondent au tracés du laser lors de l'analyse par raster (aller-retour verticaux sur l'échantillon).

La composition isotopique du Ge a néanmoins été mesurée dans ces échantillons à l'aide de la technique MC-ICP-MS (Multi-Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry). Les résultats obtenus révèlent que les rapports isotopiques du Ge dans la phase métallique présentent des variations extrêmement faibles (Figure II.11), malgré une excellente reproductibilité analytique, avec une précision meilleure ou égale à ± 0,1 ‰ (2σ écart-type) : par exemple, à 20 min, $\delta^{74}Ge_m$ = –0,33 ± 0,07 ‰ ; à 12 h, $\delta^{74}Ge_m$ = –0,25 ± 0,11 ‰ ; et à 48 h, $\delta^{74}Ge_m$ = –0,21 ± 0,04 ‰. La valeur de la composition du matériel de départ (métal dopé en Ge) est $\delta^{74}Ge_m$ = –0,32 ± 0,13 ‰. Ces faibles écarts ne permettent pas de contraindre de manière significative le partage isotopique du Ge entre le métal et le silicate dans ces conditions expérimentales.

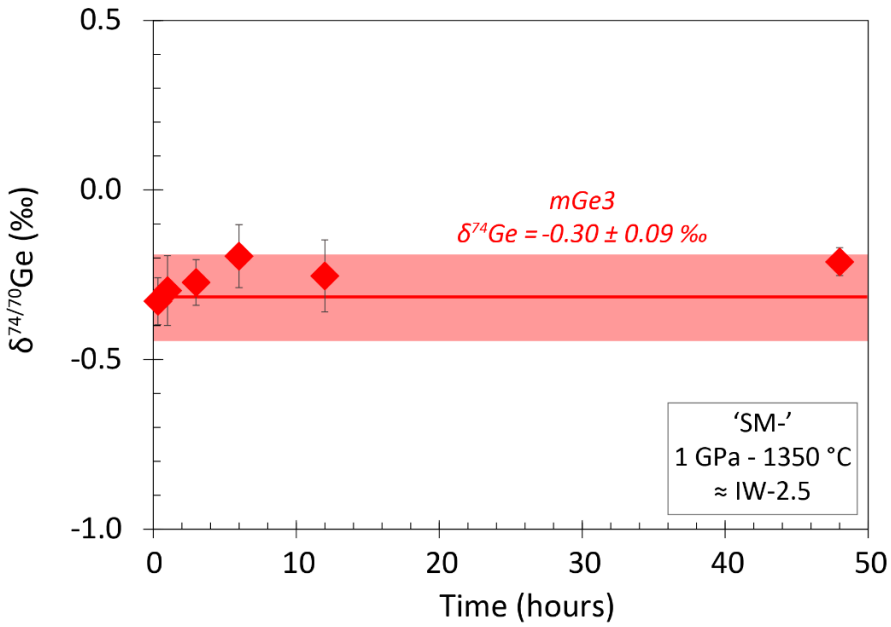


Figure II.11. Évolution de la composition isotopique δ^{74}Ge (en ‰) mesurée dans la phase métallique par MC-ICP-MS (plateforme IRISS – CRPG) en fonction du temps d'expérience pour les échantillons de la série temporelle inverse SM, correspondant à une diffusion du Ge depuis un métal dopé en Ge vers un silicate à 1350 °C et 1 GPa. L'encadré bleu représente la composition isotopique du matériel de départ, accompagnée de son incertitude analytique (± 2σ, écart-type). Les barres d'erreur associées aux points expérimentaux indiquent la reproductibilité des mesures (≤ 0.1‰), également exprimée à ± 2σ.

IV. Les analyses *in situ*

1. Préparation des échantillons pour les analyses *in situ*

Pour les analyses *in situ* incluant l'imagerie MEB, l'imagerie LIBS, les mesures de concentrations en éléments majeurs et en traces à la microsonde électronique et les mesures de concentrations du Ge au LA-ICP-MS, la préparation reste la même. Une moitié a été préparée dans des plots d'époxy et polie jusqu'à obtenir une finition de surface de 0,25 µm à l'aide de tapis en nylon et de pâtes diamantées. Les analyses non destructives (MEB et EPMA) ont été réalisées en priorité sur l'ensemble des échantillons. Les mesures LIBS ont ensuite été effectuées, sans qu'aucun polissage intermédiaire n'ait été réalisé entre les analyses EPMA et LIBS. Une fois les mesures LIBS terminées, un polissage fin à l'aide d'une pâte diamantée de granulométrie 0,25 µm a été nécessaire afin d'éliminer d'éventuels redépôts de matière générés lors des tirs (voir section IV.5). Les analyses LA-ICP-MS, les plus destructives, ont été réalisées en dernier.

2. Microscope électronique à balayage (MEB)

L'imagerie par microscope électronique à balayage a été réalisée au CRPG sur le MEB JOEL JSM-6510 (plateforme MeMi - CRPG). Elle est indispensable pour la caractérisation des échantillons. Cette première étape a permis dans un premier temps de vérifier l'intégrité de la capsule métallique après les expériences : signes de déformation, cassure au niveau des soudures,

interactions métal-silicate provoquant une déstabilisation de la surface du métal (marqué par des ondulations). L'imagerie a également permis de vérifier l'homogénéité des échantillons et notamment la présence de phases cristallines. Tous les échantillons produits au piston cylindre (46 échantillons) ainsi que 3 morceaux de chaque barreau métallique ayant servi à la fabrication des capsules (24 échantillons) ont été cartographiés (Tableau II.1).

La technique utilise un faisceau primaire d'électrons généré par un canon équipé d'un filament de tungstène chauffé à haute température sous une haute tension de 15 kV. Le faisceau scanne la surface de l'échantillon et interagit avec celui-ci, produisant ainsi l'émission d'électrons secondaires (SE), d'électrons rétrodiffusés (BSE) et d'électrons Auger et entraine également l'émission de rayon X. Le processus d'émission des électrons rétrodiffusés (BSE) résulte de l'interaction élastique entre les électrons du faisceau primaire et les noyaux atomiques des éléments constituant l'échantillon. L'interaction des BSE est également affectée par le numéro atomique des éléments présents, ce qui fournit des informations chimiques qualitatives. Ainsi, les minéraux constitués d'éléments lourds, tels que le fer (Fe) ou le nickel (Ni) apparaissent plus clairs que les minéraux contenant des éléments légers tels que le silicium (Si), le magnésium (Mg), le calcium (Ca) ou l'aluminium (Al). Par conséquent, les silicates apparaissent très sombres en comparaison avec les alliages FeNi (Figure II.12).

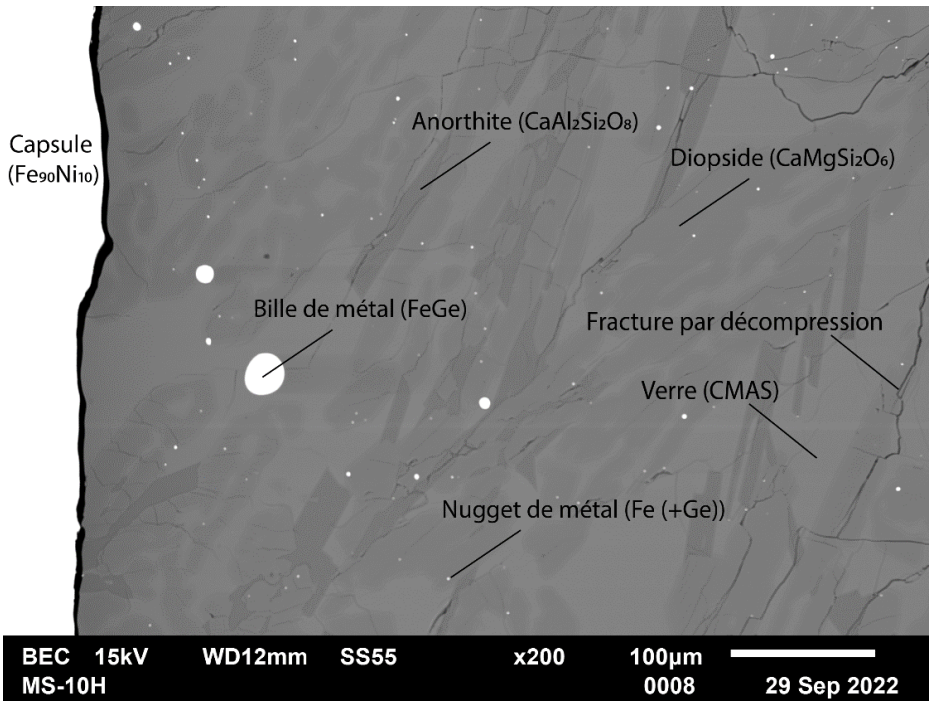


Figure II.12. Image BSE (MEB – CRPG) de l'échantillon MS-10H. Les annotations indiquent les différentes phases présentes dans l'échantillon, identifiées par leur composition entre parenthèses. Les nuances de gris illustrent les variations de composition chimique des différentes phases.

Les rayons X produits lors de cette interaction peuvent être utilisés conjointement avec les images BSE pour obtenir des concentrations élémentaires semi-quantitatives. Les spectres de rayons X caractéristiques (Kα) obtenus via la spectrométrie dispersive en énergie (EDX) sont

spécifiques à chaque élément, et l'intensité de l'émission des rayons X est proportionnelle à la quantité de l'élément considéré. Il est ainsi possible de déduire la composition élémentaire d'un minéral et d'obtenir la distribution relative des éléments majeurs dans l'échantillon. L'association des techniques BSE et EDX permet de distinguer des phases minéralogiques différentes, comme la kamacite (alliage Fe-Ni pauvre en nickel) et la taénite (alliage Fe-Ni riche en nickel) pour le métal, et de distinguer l'anorthite ($CaAl_2Si_2O_8$) et le diopside ($CaMgSi_2O_6$) dans le verre silicaté.

3. Microsonde électronique (EPMA)

L'analyse par microsonde électronique (EPMA – Electron Probe Micro-Analysis) est une technique avancée combinant les principes de la microscopie électronique à balayage (MEB) avec la spectroscopie des rayons X, en utilisant principalement la spectroscopie de dispersion en longueur d'onde (WDS) et la spectroscopie de dispersion en énergie (EDS).

Dans cette technique, un faisceau d'électrons focalisé interagit avec l'échantillon. Cette interaction déplace les électrons des couches internes des atomes, créant des lacunes. Lorsque les électrons des couches externes comblent ces lacunes, cela entraîne l'émission de rayons X caractéristiques. Les rayons X émis possèdent des énergies spécifiques aux éléments présents dans l'échantillon. La détection de ces rayons X se fait par WDS, où les rayons X sont diffractés par un cristal (saphir) pour une mesure de haute résolution.

L'intensité des rayons X caractéristiques est proportionnelle à la concentration des éléments correspondants. En comparant ces intensités avec celles de standards de composition connue, une analyse quantitative précise peut être effectuée. Le faisceau d'électrons focalisé permet une haute résolution spatiale, bien que le volume d'interaction dépende du matériau et de l'énergie du faisceau.

Les compositions en éléments majeurs et les concentrations en Ge des capsules métalliques et des verres silicatés ont été déterminées en utilisant une CAMECA SxFive Tactics au Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France) sur les échantillons de la time series MS. La microsonde électronique du LMV est équipée de cinq spectromètres WDS haute résolution, permettant la mesure simultanée de plusieurs éléments et réduisant ainsi le temps d'analyse. De plus, le SxFive Tactics offre des limites de détection améliorées, permettant l'analyse d'éléments en trace avec une très faible limite de détection.

Les mesures de Fe, Ni et Si des échantillons métalliques ont été réalisées avec une tension d'accélération de 15 kV, un courant de 15 nA, un faisceau focalisé (≈ 1 µm de diamètre) et un temps de comptage sur le pic et du bruit de fond de 10 secondes (5 sec avant le pic et 5 sec après le pic). Pour les concentrations en Ge, nous avons utilisé une tension de 15 kV et un courant de 200 nA, ainsi qu'un faisceau focalisé avec un temps de comptage, respectif, sur le pic et du bruit de fond, de 10 secondes et de 30 secondes (15 sec avant le pic et 15 sec après le pic) sur 3 spectromètres (cristaux TAP). Ces paramètres nous ont permis d'atteindre une limite de **détection moyenne du Ge de 110 ± 42 ppm dans le métal avec une déviation standard moyenne de 72 ppm,** sur des acquisitions d'environ 4 min par point. Les standards utilisés pour Fe, Ni, Si et Ge étaient des

métaux avec un haut degré de pureté fourni par Cameca, et étaient respectivement du Fe métallique pur, du Ni métallique pur, du Si métallique pur et du Ge métallique pur.

Trente profils de concentration des éléments Fe, Ni, Ge et Si ont été réalisés sur toute la largeur des capsules métalliques, en deux zones distinctes : à mi-hauteur de la partie droite et au centre de la partie basse de chaque capsule (Figure II.13). Les profils courts (jusqu'à environ 280 µm) ont été effectués avec un pas de 5 µm et incluent les échantillons MS-20, MS-1H, MS-3H3A, MS-3H3B et MS-6H. Les profils plus longs (jusqu'à 560 µm) ont été réalisés avec un pas de 10 µm et concernent les échantillons MS-12H et MS-48H. Enfin, pour 16 profils, un pas de 20 µm a été adopté, incluant les échantillons MS-24H, MS-36H, MS-140H, P05, F01, F02, F03 et F04. Le choix du pas des profils a été déterminé en fonction de leur longueur, elle-même influencée par la durée des expériences. En effet, plus le temps d'expérience est long, plus la diffusion du Ge s'étend progressivement sur toute la largeur de la capsule métallique, justifiant l'augmentation du pas. Néanmoins, pour les 16 profils analysés avec un pas de 20 µm, ce choix découle d'une optimisation méthodologique : les pas plus fins de 5 µm et 10 µm s'étant révélés excessifs pour représenter les variations de concentration, un pas plus large a été adopté afin de réduire le temps d'analyse tout en conservant la pertinence des résultats.

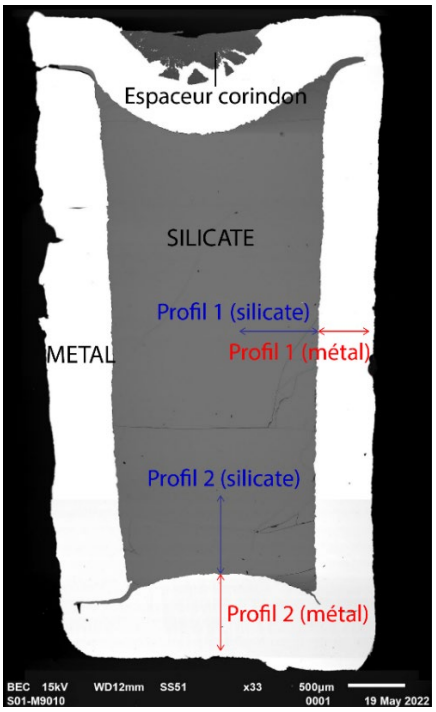


Figure II.13. Image BSE (MEB – CRPG) de l'échantillon S01-M9010 (échantillon de référence sans Ge appelé « blanc expérimental »). Les lignes rouges continues indiquent la position des deux profils réalisés dans les phases métalliques, tandis que les lignes bleues continues marquent la position des deux profils réalisés dans les phases silicatées. L'espaceur en corindon, mentionné dans le Chapitre II, Section II, est visible dans la partie supérieure de la capsule.

Le premier point de mesure de chaque profil est positionné à l'interface entre la phase silicatée et la phase métallique. Le dernier point est choisi de façon à garantir que les cinq

dernières mesures se trouvent en dessous de la limite de détection pour le Ge, permettant une délimitation précise de la fin de chaque profil.

Pour l'analyse des éléments majeurs (Si, Ca, Mg, Al, Fe) et du Ge dans les phases silicatées, les conditions expérimentales suivantes ont été appliquées : une tension de faisceau de 15 kV, un courant de 15 nA, un diamètre de faisceau focalisé de 1 µm, ainsi que des temps de comptage fixés à 10 secondes pour les éléments majeurs et à 30 secondes pour le Ge. Les standards utilisés pour la calibration comprenaient la wollastonite (Si, Ca), la forstérite (Mg), l'orthose (Al), la fayalite (Fe) et le GeO_2 (Ge). **La limite de détection moyenne pour le Ge dans les silicates est de 297 ± 6 ppm, avec une déviation standard moyenne de 213 ppm.** Parmi les échantillons analysés, seuls deux (MS-20 et MS-1H) présentent des concentrations en Ge dans les phases silicatées supérieures à la limite de détection. Bien que les concentrations en Ge des autres échantillons soient trop faibles pour être mesurées à la microsonde, ils ont néanmoins été analysés par ablation laser (LA-ICP-MS).

Dans chaque échantillon, deux profils ont été mesurés : l'un à mi-hauteur de la capsule et l'autre au centre de sa partie basse, selon le même raisonnement utilisé pour le métal. Le premier point de chaque profil est localisé à l'interface métal-silicate, et le dernier point se situe vers le centre de la capsule (Figure II.13). Pour l'échantillon MS-20, le premier profil a été mesuré avec un pas de 5 µm, tandis que les trois autres profils ont été mesurés avec un pas de 20 µm. Le choix du pas de 20µm découle du même raisonnement que pour les profils dans le métal expliqué dans cette même partie (Chapitre II, section IV.3.).

4. LA-ICP-MS

Le LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est une technique analytique permettant de mesurer les concentrations d'éléments traces dans des solides de manière rapide et précise (jusqu'au ppb). Le principe repose sur l'ablation de l'échantillon par un faisceau laser, qui vaporise une petite quantité de matière sous forme d'aérosols. Ces particules sont ensuite transportées par un gaz vecteur (Argon) vers une torche à plasma inductivement couplée (ICP). Dans la torche à plasma, les particules sont ionisées à très haute température (environ 10 000 K), formant un plasma d'ions. Ces ions sont ensuite introduits dans le spectromètre de masse (MS), où ils sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge. Le détecteur mesure l'intensité des ions pour chaque masse (en nombre de coups), permettant de déterminer ensuite les concentrations des éléments présents dans l'échantillon.

L'analyse des éléments traces a été effectuée au Laboratoire Magmas et Volcans à l'aide d'un spectromètre de masse à plasma inductif couplé à un système d'ablation laser (LA-ICP-MS). Deux configurations ont été employées : un ICP-MS Element 2 et un ICP-MS Agilent 7700, couplés à un système d'ablation laser Resonetic M-50E (193 nm). Au total, neuf masses ont été analysées, incluant notamment : ^{24}Mg, ^{43}Ca, ^{44}Ca, ^{57}Fe, ^{58}Fe, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge et ^{77}Se.

Les paramètres d'ablation laser ont été optimisés pour chaque phase et chaque échantillon afin de maximiser la précision des mesures de concentration en Ge (Tableau II.2). La variation de

la fréquence d'ablation module la profondeur de pénétration du laser : une fréquence élevée augmente cette profondeur. Par ailleurs, le diamètre du faisceau laser était ajusté selon la concentration en Ge et les hétérogénéités observées sur les images LIBS. Un faisceau plus large était utilisé pour des concentrations faibles, et inversement. Avant chaque acquisition, un bruit de fond a été collecté pendant 30 secondes, suivi d'une mesure de 60 secondes sur l'échantillon.

L'ICP-MS génère des données exprimées en nombre de coups détectés par isotope mesuré. La conversion de ces données en concentrations nécessite l'utilisation de standards externes de concentrations connues. Les standards NIST SRM 610, NIST SRM 612, NIST SRM 614, GSC-1G, GSD-1G et BCR-2G ont été utilisés pour le calcul des concentrations en Ge des phases silicatées. Les standards silicatés NIST SRM 610, 612 et 614 présentent une composition identique en éléments majeurs, avec environ 72,2 % de SiO_2, 13,4 % de Al_2O_3 et Na_2O, 1,06 % de CaO, ainsi que des teneurs plus faibles en MgO, K_2O et Fe_2O_3. Seule la concentration en éléments traces, et notamment en Ge, varie selon le standard, avec 447 ppm Ge dans le NIST SRM 610, 36,1 ppm Ge dans le NIST SRM 612 et 0,942 ppm Ge dans le NIST SRM 614 (valeurs recommandées par GeoREM). Les standards GSC-1G, GSD-1G et BCR-2G (Basalt Columbia River, USGS) sont des verres synthétiques de références de compositions basaltique. Ils ont été utilisés à la place des standards NIST SRM afin que les concentrations en FeO de nos échantillons (de 2 wt.% à 9 wt.% FeO, au préalable, mesurées à la microsonde électronique) et des standards soient cohérentes. En effet, les concentrations en FeO et Ge sont les suivantes (valeurs recommandées par GeoREM) :

- GSC-1G : 13,7 wt.% FeO (Total) et 4 ppm Ge
- GSD-1G : 13,3 wt.% FeO (Total) et 32 ppm Ge
- BCR-2G : 12,4 wt.% FeO (Total) et 1,5 ppm Ge

Parmi eux, le NIST SRM 610, le NIST SRM 612 et le GSD-1G ont servi de standards principaux pour le calcul des concentrations en Ge, tandis que les autres ont été utilisés en début et en fin de série pour surveiller la dérive instrumentale et garantir la reproductibilité des mesures. Pour les phases métalliques, les météorites de fer IIG « La Primitiva » (38,6 ppm Ge, Wasson and Choe, 2009) et IIAB « Coahuila » (180 ppm Ge, Wasson et al., 2007) ont été utilisées respectivement comme standard principal et secondaire (Tableau II.2).

Les spectres d'intensités obtenus (nombre de coups en fonction du temps) ont été analysés avec le logiciel Glitter, permettant de déterminer les concentrations en éléments traces, avec le soutien de Jean-Luc Devidal (LMV – Clermont-Ferrand). Pour les calculs des concentrations en Ge, différents standards internes ont été utilisés selon les phases mesurées. Dans le cas des silicates, les isotopes ^{43}Ca, ^{44}Ca, et ^{24}Mg ont servi de standards internes, tandis que le ^{57}Fe a été utilisé pour les phases métalliques dont les concentrations ont, au préalable, été déterminé par EPMA. Toutes les concentrations en Ge ont été déterminées à partir de l'isotope ^{74}Ge, car c'est le plus abondant et celui présentant le moins d'interférences potentielles en ICP-MS (voir Chapitre II, Section V.3). Après chaque session d'analyse ICP-MS, une vérification via la microsonde électronique a permis de confirmer la position des points d'analyses, un paramètre crucial pour le traitement des données LIBS présenté au Chapitre III.

Certaines phases métalliques n'ont pas été analysées par LA-ICP-MS (Tableau II.2) : les phases métalliques de tous les échantillons de la série SM, ainsi que des échantillons MS-24H, MS-140H, F01, F02 et F04. Une cross-calibration entre les concentrations mesurées au LA-ICP-MS et celles obtenues à la microsonde électronique a confirmé la reproductibilité des analyses de Ge réalisées avec cette dernière méthode. Par contrainte de temps, les mesures pour ces phases ont été priorisées à la microsonde.

Tableau II.2. Paramètres d'analyses au LA-ICP-MS (LMV - Clermont-Ferrand) et standards internes et externes utilisés pour la détermination des concentrations en Ge dans les différentes phases des échantillons

Échantillons	Phase	Taille laser *(μm)*	Fréquence *(Hz)*	Standards int.	Standards ext.	ICP-MS
Time series MS - Diffusion de Ge du silicate (liq.) vers le métal (sol.)						
MS-20	Silicate	73	5	^{43}Ca	NIST SRM 610	Element 2
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
MS-1H	Silicate	73	5	^{43}Ca	NIST SRM 610	"
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
MS-3H3-A	Silicate	73	5	^{43}Ca	NIST SRM 610	"
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
MS-3H3-B	Silicate	73	1	^{43}Ca	NIST SRM 610	"
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
MS-6H	Silicate	73	1	^{43}Ca	NIST SRM 610	"
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
MS-12H	Silicate	133	10	^{43}Ca	NIST SRM 612	"
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
MS-24H	Silicate	120	4	^{44}Ca	GSD-1G	Agilent 7700
	Métal	N.D.				
MS-48H	Silicate	133	10	^{43}Ca	NIST SRM 612	Element 2
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
MS-140H	Silicate	120	4	^{44}Ca	GSD-1G	Agilent 7700
	Métal	N.D.				
Time series inverse SM - Diffusion de Ge du métal (sol.) vers le silicate (liq.)						
SM-20	Silicate	133	10	^{43}Ca	NIST SRM 612	Element 2
	Métal	N.D.				
SM-1H	Silicate	133	10	^{43}Ca	NIST SRM 612	Element 2
	Métal	N.D.				
SM-3H3	Silicate	133	10	^{43}Ca	NIST SRM 612	Element 2
	Métal	N.D.				
SM-6H	Silicate	133	10	^{43}Ca	NIST SRM 612	Element 2
	Métal	N.D.				
SM-12H2	Silicate	133	10	^{43}Ca	NIST SRM 612	Element 2
	Métal	N.D.				
Effet de la pression sur le partage du Ge						
P05	Silicate	120	1	^{44}Ca	NIST SRM 610	Element 2
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
P20	Silicate	120	1	^{44}Ca	NIST SRM 610	"
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"

Tableau II.2. suite…

Effet de la fugacité d'oxygène sur le partage du Ge						
F01	Silicate	120	4	^{44}Ca	GSD-1G	Agilent 7700
	Métal	N.D.				
F02	Silicate	120	4	^{44}Ca	NIST SRM 612	Agilent 7700
	Métal	N.D.				
F03	Silicate	120	1	^{44}Ca	NIST SRM 610	Element 2
	Métal	40	4	^{57}Fe	La Primitiva	"
F04	Silicate	120	4	^{44}Ca	GSD-1G	Agilent 7700
	Métal	N.D.				
Test de contamination Ge dans MgO						
MS-24H	MgO	47	3	^{24}Mg	GSD-1G	Agilent 7700
MS-140H	MgO	47	3	^{24}Mg	GSD-1G	Agilent 7700

N.D. : not determined, " : idem

5. µLIBS

L'imagerie µLIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) est une technique novatrice qui combine l'ablation laser et la spectroscopie pour générer des images spectrales multi-élémentaires à haute résolution. La méthode que nous avons utilisée a été développée et mise en œuvre en partie par Vincent Motto-Ros à l'Institut Lumière Matière (ILM, Université de Lyon). Ce qui distingue cette technique des autres méthodes couramment utilisées en imagerie élémentaire, telles que la cartographie X en microsonde électronique, c'est sa capacité à analyser presque tous les éléments du tableau périodique simultanément (sous réserve de l'absence d'interférences spectrales) et de manière très rapide (de quelques minutes à quelques dizaines de minutes), qu'ils soient majeurs, mineurs ou en traces. Les images obtenues sont initialement qualitatives, mais il est possible d'appliquer un traitement spectral pour obtenir des images semi-quantitatives.

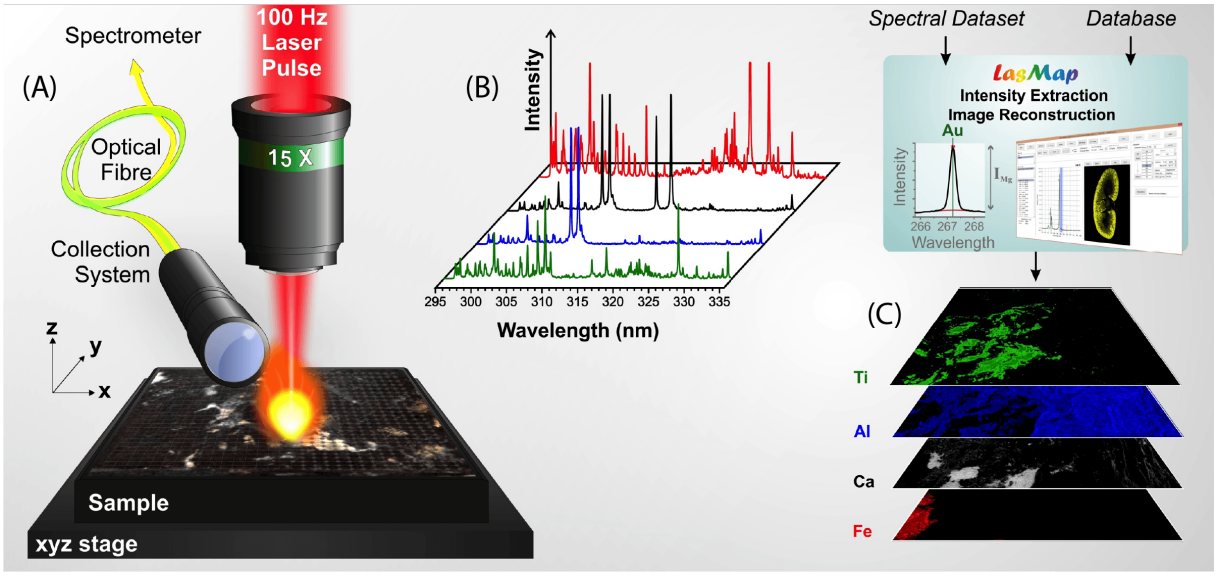


Figure II.14. Schéma simplifié du protocole général pour l'imagerie LIBS modifié à partir de Motto-Ros et al. (2020). (A) Schéma du système d'ablation de l'échantillon et de collection. Il comprend la lentille de grossissement (15x) utilisé pour focaliser l'impulsion laser, la plateforme motorisée supportant

l'échantillon, et le système de détection connecté à un spectromètre via une fibre optique. (B) Exemples de spectres d'émission (pour Ti, Al, Ca et Fe) par tir unique dans la plage spectrale comprise entre 295 et 335 nm. (C) Images de l'abondance relative des éléments Ti (vert), Al (bleu), Ca (noir) et Fe (rouge) sur des échelles de fausses couleurs.

La technique repose sur l'utilisation d'un laser Nd:YAG émettant une longueur d'onde de 1064 nm avec une durée d'impulsion de 7 ns pulsé fonctionnant à une fréquence d'environ 100 Hz (Figure II.14). Une lentille de grossissement (15x) sur le chemin du laser concentre le faisceau laser sur l'échantillon à analyser, contrôlant la largeur du faisceau incident. Le laser induit la formation d'un plasma, qui émet une source lumineuse captée et guidée par une fibre optique vers le système d'analyse (plusieurs spectromètres). Le contrôle de l'énergie de l'impulsion, fixée à 0,6 mJ, assure la régulation de l'intensité du laser et par conséquent, la profondeur d'ablation.

En effet, dans cette configuration, un seul tir laser ablate un cratère d'environ 7 µm de diamètre (Figure II.15). Les particules éjectées par l'ablation ont souvent tendance à se disperser de manière radiale autour du cratère, formant une couronne circulaire. La morphologie de cette couronne et le profil du cratère peuvent varier en fonction de l'énergie du laser, les propriétés physico-chimiques de l'échantillon, de la pression atmosphérique et de l'angle d'incidence du laser (Picard et al., 2014). Dans notre cas, on estime que cette couronne s'étend sur 2 à 3 µm de chaque côté du cratère et, par conséquent, la résolution spatiale des images µLIBS sont estimées à 15 µm.

Grâce à la diffraction du faisceau et à l'analyse spectroscopique, cette technique permet d'obtenir des informations sur les différentes longueurs d'onde présentes dans le faisceau, avec une résolution spectrale élevée (≈ 10 µm). De plus, elle offre la possibilité de réaliser jusqu'à 3 analyses simultanées en utilisant différentes longueurs d'onde et résolutions spectrales. Les analyses sont très peu destructives car seulement quelques µm de la surface sont ablatés.

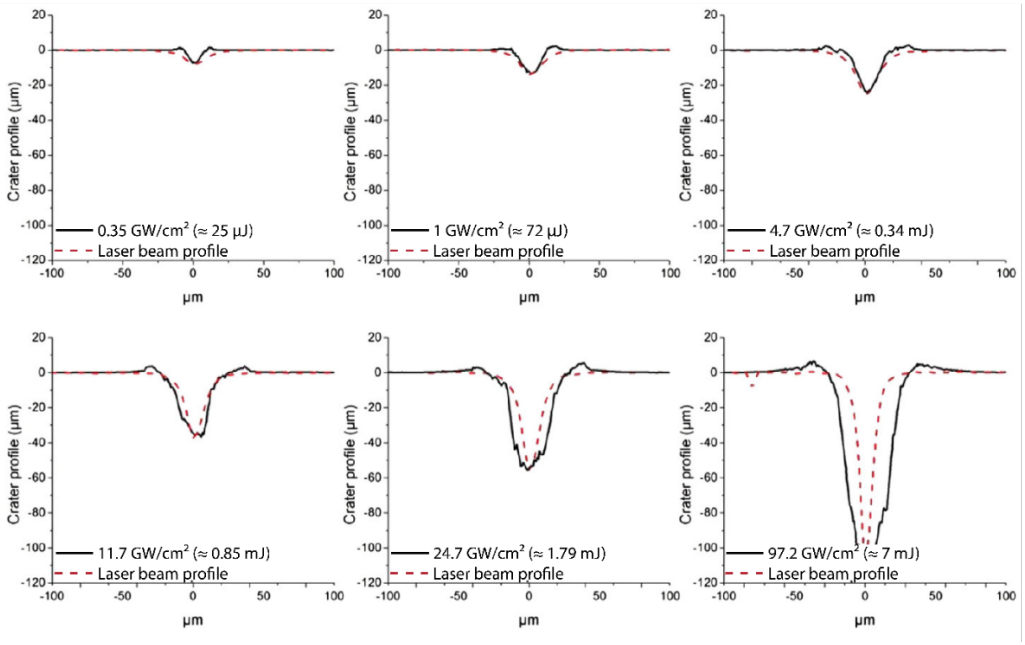


Figure II.15. Profils du cratère et du laser pour différentes niveaux de puissances de 0.35 GW/cm² (≈ 25 µJ) à 97 GW/cm² (≈ 7 mJ) dans un échantillon de cuivre pur, modifié à partir de Picard et al. (2014).

L'analyse des échantillons et le traitement des données spectrales ont été réalisés par Vincent Motto-Ros. La modélisation, élément-clé de l'article Le Bellego et al. (2024), a été élaborée en collaboration étroite avec Vincent. Une description détaillée et l'analyse des images a été publiée dans Le Bellego et al. (2024) – voir ***Chapitre III****.*

V. Les analyses *bulk*

1. Préparation pour les analyses *bulk*

1.1. Séparation des phases métal et silicate, et dissolution

Les phases métal et silicate de chaque demi-charge expérimentale ont été préparées dans le but de les analyser en *bulk*, c'est-à-dire en analysant chaque phase, séparément et dans leur intégralité sous forme de solution. L'objectif est de déterminer leur concentration et leur composition isotopique en Ge. Ainsi, la première étape consiste à séparer ces phases afin d'obtenir des fractions pures de métal et de silicate.

La première étape de séparation des phases a été réalisée manuellement sous une loupe binoculaire. Afin de prévenir toute contamination externe, notamment par le zinc ou d'autres métaux, des outils et récipients en plastique, PTFE, agate (pour le mortier) et verre ont été systématiquement utilisés. Une fois les phases initiales séparées, une phase de sélection minutieuse du verre silicaté a permis de ne conserver que les fragments « purs » de silicates, c'est-à-dire dépourvus de billes métalliques visibles sous la loupe binoculaire. Ces billes métalliques macroscopiques, vraisemblablement formées au cours des expériences (voir Chapitre IV), pourraient influencer les mesures isotopiques du germanium (Ge) dans les silicates. Pour garantir la pureté des échantillons, chaque fragment de verre silicaté a été inspecté et sélectionné individuellement afin d'éliminer toute trace de métal ou de MgO.

Avant la dissolution, tous les échantillons de métal et de silicate ont été nettoyés selon un protocole rigoureux. Les échantillons ont subi trois nettoyages successifs, de quelques minutes chacun, avec une solution diluée d'HNO_3 à 0,2 M. Ils ont ensuite été rincés à l'eau distillée, puis placés dans un bain à ultrasons froid contenant de l'acétone. Enfin, les échantillons ont été séchés sous une hotte à flux laminaire avant d'être pesés.

1.2. Dissolution du métal et du silicate

L'utilisation de HCl est strictement exclue de toutes les étapes de la chimie du germanium, et la température des échantillons n'a jamais dépassé 60-65 °C (Luais, 2012). En effet, lorsque le germanium est mis en solution en présence d'halogènes tels que le chlore (Cl), à haute température, il forme des complexes volatils $GeCl_4$, conduisant à une perte de Ge durant les étapes de la chimie, et donc à un fractionnement isotopique. Les protocoles de dilution et de purification ont été adaptés en fonction des phases traitées.

(a) Dissolution de la phase métal

Pour chaque échantillon, la totalité de la fraction métal réservée aux analyses *bulk* a été mise à dissoudre dans de l'acide nitrique HNO_3 2 M dans des béchers Savillex en Teflon, à froid dans un premier temps (quelques heures) pour initier la réaction de dissolution, dans un deuxième temps sur plaque chauffante à 60°C pendant 3h puis dans la cuve à ultrasons pendant 30 min. Ce processus a été reproduit jusqu'à dissolution totale de l'échantillon. Les solutions ont ensuite été évaporées sur plaque chauffante à 60°C jusqu'à obtention d'un résidu sec, puis reprises dans 2 ml HNO_3 0,5 M pour le stockage. Cette solution est référencée « solution-mère ».

(b) Dissolution de la phase silicate

Entre 10 et 20 mg de la phase silicate pure de chaque échantillon ont été mis à dissoudre à froid dans un mélange d'acide fluoridrique HF 28 M et d'acide nitrique HNO_3 15 M. Comme pour les échantillons métalliques, les solutions sont disposées sur plaque chauffante à 60°C pendant 3h puis dans la cuve à ultrasons pendant 30min. Cette alternance a été répétée jusqu'à l'obtention d'une solution homogène (sans particules solides visibles à l'œil nu) contenant un précipité laiteux formé par des complexes fluorés. Un étape de centrifugation de la solution dans un filtre à centrifuger Ultrafree® (2ml), à 4000 tour/minute pendant 5min permet de séparer efficacement les fluorures insolubles — principalement de Si et Ca — du surnageant. Le Ge, restant en solution, est ainsi en partie isolé de ces éléments dès cette première étape de purification.

1.3. Protocoles de purification du Germanium par séparation liquide-liquide et chromatographie ionique.

Les résines échangeuses d'ions jouent en effet un rôle central dans les procédures de purification chimique, notamment lors de la séparation d'un élément cible comme le Ge de sa matrice. Les résines échangeuses d'ions repose sur un principe d'échange entre les ions fixés sur la résine et ceux présents en solution. Le principe général repose sur une réaction d'échange ionique, où les ions présents sur la résine sont remplacés, à l'équilibre, par des ions de même charge issus de la solution. Chaque résine contient des groupes fonctionnels fixés sur une matrice organique, auxquels sont associés des ions échangeables. Lorsque la solution traverse la colonne, les ions de la solution interagissent avec ces sites fonctionnels, et selon leur affinité relative, certains sont retenus (adsorbés) sur la résine, tandis que d'autres restent en solution et sont récupérés en sortie de colonne.

Ce processus d'adsorption dépend de plusieurs facteurs : la charge et la nature chimique des espèces en solution (cation ou anion), la composition acide du milieu (type d'acide, force ionique, pH), ainsi que les propriétés propres à la résine utilisée (type de groupe fonctionnel, densité de charge, porosité). L'efficacité de séparation est régie par le coefficient de partage (Kd), défini comme le rapport entre la concentration d'un élément dans la phase solide (résine) et dans la phase liquide (solution). Un élément ayant un $Kd > 1$ aura tendance à se fixer sur la résine, tandis

qu'un *Kd* < 1 le fera rester en solution. Cette sélectivité permet de cibler précisément les éléments à isoler ou à éliminer et ainsi réduire voire supprimer les interférences isobariques créées par d'autres éléments au moment de l'analyse au MC-ICP-MS (Tableau II.3).

Pour la préparation des colonnes contenant 2 ml de résine, un protocole de nettoyage et de conditionnement est suivi afin d'éliminer toute contamination potentielle. La résine est d'abord lavée avec 10 ml de HCl 0,2 M, puis rincée abondamment à l'eau ultrapure jusqu'à neutralité. Un second lavage est ensuite réalisé avec 10 ml de HNO_3 0,5 M, suivi d'un nouveau rinçage à l'eau ultrapure jusqu'à ce que la solution en sortie soit neutre. Une fois nettoyée, la résine est conditionnée juste avant la séparation, selon son type : la résine anionique (AG1-X8) est préparée avec 10 ml de HF 1 M, tandis que la résine cationique (AG50W-X8) est stabilisée en milieu acide à l'aide de 10 ml de HNO_3 0,5M. Pour garantir la fiabilité des analyses, un "blanc" analytique est systématiquement ajouté à chaque série de colonnes. Ce blanc, constitué uniquement des acides utilisés dans la procédure et traité comme un échantillon normal, permet de détecter d'éventuelles contaminations à chaque étape de la purification par séparation chromatographique.

(a) Purification de la phase métal

La purification du Ge de la matrice métallique se fait uniquement par chromatographie ionique en introduisant 0,5 ml de la solution-mère de HNO_3 0,5 M (contenant environ 0,5 µg de Ge) sur 2 ml de résine cationique échangeuse d'ions AG50W-X8 (forme H^+, 200–400 mesh). Cette résine, de type cationique forte, possède des groupes fonctionnels sulfonates ($-SO_3^-$) fixés sur une matrice organique, initialement associés à des ions H^+ (Korkisch, 1989). Lors de l'introduction de la solution acide contenant le Ge et les cations métalliques (principalement sous la forme Fe^{2+} et Ni^{2+}), ces derniers interagissent avec les sites actifs de la résine et remplacent les ions H^+ selon la réaction suivante (équation simplifiée de la thèse de Guillaume Florin (2020), adaptée du manuel technique de Bio–Rad™):

$$\text{Résine-}SO_3^- \cdot H^+ + C^+ = \text{Résine-}SO_3^- \cdot C^+ + H^+ \qquad \textit{Eq.}\ \text{II.2}$$

où C^+ représente un cation tel que Fe^{2+} ou Ni^{2+}. L'introduction supplémentaire de 2 ml de HNO_3 0,5 M permet alors d'éluer la totalité du Ge (Figure II.16) car le Ge a un très faible Kd en présence d'HNO_3 de faible molarité (DeCarlo et al., 1981), tandis que les autres éléments ayant un Kd élevé (tel que Fe, Zn, Co, Ni, Cr) restent fixés sur la résine, assurant ainsi une séparation efficace (Luais, 2012). Néanmoins, par ce procédé, de très faibles quantités de Zn, ainsi que des traces résiduelles de Fe et Ni, peuvent néanmoins être éluées avec le Ge. Ces derniers sont ensuite définitivement éliminés lors de l'introduction de l'échantillon via le générateur d'hydrures couplé au spectromètre de masse à source plasma et multi-collection (MC-ICP-MS) (voir **Chapitre II**, Section V.3).

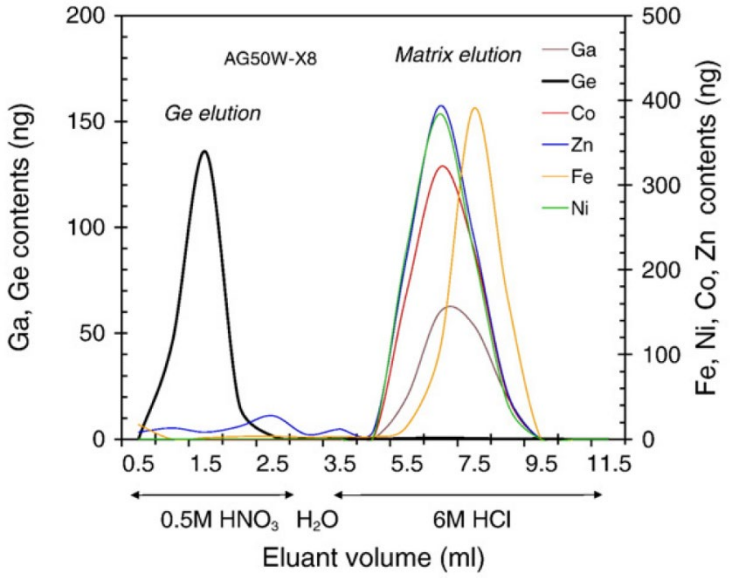


Figure II.16. Courbe d'élution de la résine AG50W-X8 pour le Ge et d'autres éléments pour une solution composée de Fe et de Ni d'après Luais (2012)

(b) Purification de la phase silicate

Une phase d'évaporation de la solution centrifugée, suivie d'une reprise du résidu sec dans 2 ml HNO_3 concentré puis d'une nouvelle évaporation, est nécessaire avant d'obtenir une solution exploitable. À l'issue de cette étape, le résidu sec peut être soit repris dans 1 ml de HNO_3 0,5 M, constituant alors la solution-mère utilisée pour les mesures de concentration par ICP-MS, soit repris dans 1 ml de HF 1 M en vue de l'introduction sur colonne chromatographique pour la séparation du Ge à des fins d'analyses isotopiques par MC-ICP-MS. Cette phase d'évaporations successives peut prendre plusieurs jours en fonction du volume initial de solution à traiter.

La séparation chromatographique du Ge dans les échantillons silicatés se fait en deux étapes. Tout d'abord, la solution en HF 1 M est introduite sur 2 ml de résine anionique AG1-X8 (Cl^-, 200–400 mesh), composée de groupes fonctionnels de type $CH_2N^+(CH_3)_3$, initialement associés à des ions chlorure. Ces derniers sont remplacés par des anions en solution selon la réaction (équation de Florin (2020) adaptée du manuel de Bio–Rad™) :

$$\text{Résine-}CH_2N^+(CH_3)_3 \cdot Cl^- + A^- \rightleftharpoons \text{Résine-}CH_2N^+(CH_3)_3 \cdot A^- + Cl^- \qquad \textit{Eq.}\ \text{II.3}$$

où A^- correspond à un anion tel que GeF_5^- ou GeF_6^{2-}. En milieu fluoré, le Ge forme ces complexes anioniques, ce qui lui confère une forte affinité pour la résine. En revanche, des éléments comme Zn, Ga, Ni, Cu, Mg, Mn ou les alcalins restent en solution et sont efficacement éliminés par l'ajout de 13 ml de HF 1 M. Le Ge, accompagné de traces résiduelles de Fe et Ti, est ensuite élué par 4 ml de HNO_3 0,2 M (Figure II.17, qui permet de rompre les interactions entre les anions de Ge et les sites actifs de la résine. Ce protocole optimise la rétention du Ge tout en limitant l'élution des cations interférents, comme le démontrent Luais (2012).

La solution obtenue est ensuite évaporée, reprise dans 0,5 ml de HNO_3 0,5 M titré, puis introduite sur 2 ml de résine cationique AG50W-X8 (H^+, 200–400 mesh) afin de séparer le Ge des

dernières traces de Fe, selon le même principe que celui appliqué à la purification des échantillons métalliques.

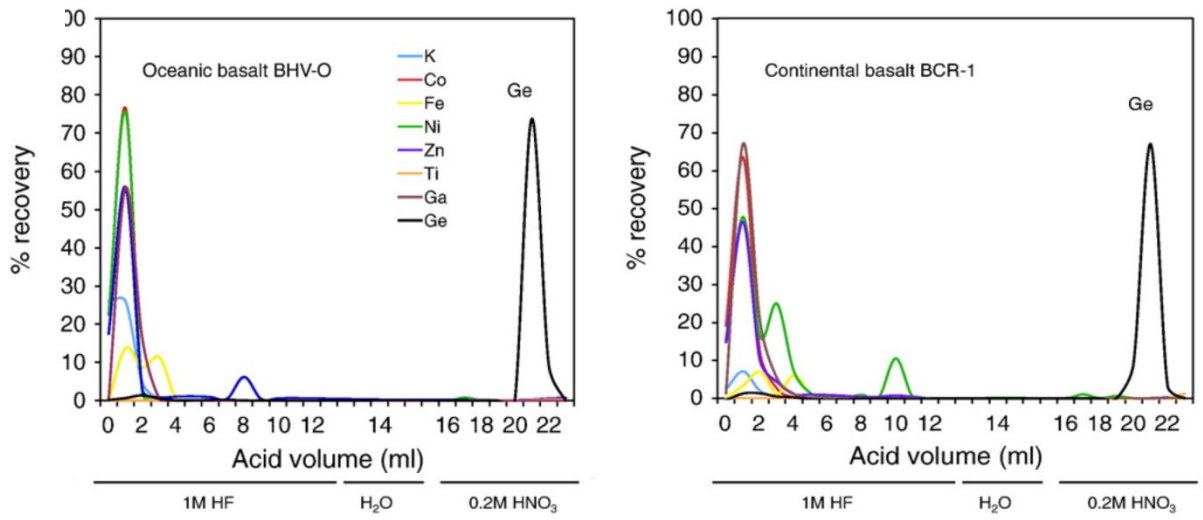


Figure II.17. Courbes d'élutions de la résine AG1-X8 pour le Ge et les autres éléments de la matrice silicatée, dans deux géostandards : à gauche un basalte océanique hawaïen BHVO-1 (USGS) et à droite un basalte continental BCR-1 (USGS), modifié à partir de Luais (2012).

Ainsi, que ce soit pour les matrices métalliques ou silicatées, les concentrations en Ge sont mesurées par ICP-MS dans des solutions préparées dans HNO_3 0,5 M, conformément aux exigences analytiques de l'instrument. Pour les échantillons métalliques, la solution analysée correspond directement à la solution mère avant la purification sur la colonne cationique AG50W-X8. En revanche, pour les échantillons silicatés, les concentrations en Ge sont déterminées après la première étape de leaching mais avant la séparation sur résine. Une étape intermédiaire d'évaporation puis de reprise du résidu sec dans HNO_3 0,5 M est donc nécessaire afin d'obtenir une solution compatible à la fois avec l'analyse ICP-MS et avec la suite du protocole chromatographique.

2. Mesures de concentration du Ge par ICP-MS – Thermo Scientific X-Series II

La technique ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est une méthode que nous avons utilisée afin de quantifier la concentration *bulk (totale)* en Ge (du ppb au ppm) dans les phases silicates et métal de nos échantillons. Les analyses des éléments traces ont été effectuées au CRPG (plateforme IRISS) sur l'ICP-MS Thermo Scientific X-Series II Quadrupole. D'après le protocole décris dans Chapitre II - Section III.3.1, les échantillons dissouts sont repris dans une solution d'HNO_3 0,5 M. L'échantillon introduit en solution est transformé en un aérosol à l'aide d'un nébuliseur (Figure II.18). Cet aérosol est acheminé dans une torche où un plasma d'argon (Ar) permet d'atomiser les molécules et d'ioniser les atomes de l'échantillon. Les ions ainsi produits sont extraits à travers deux cônes métalliques qui concentrent les ions dans un faisceau tout en maintenant un gradient de pression sous vide.

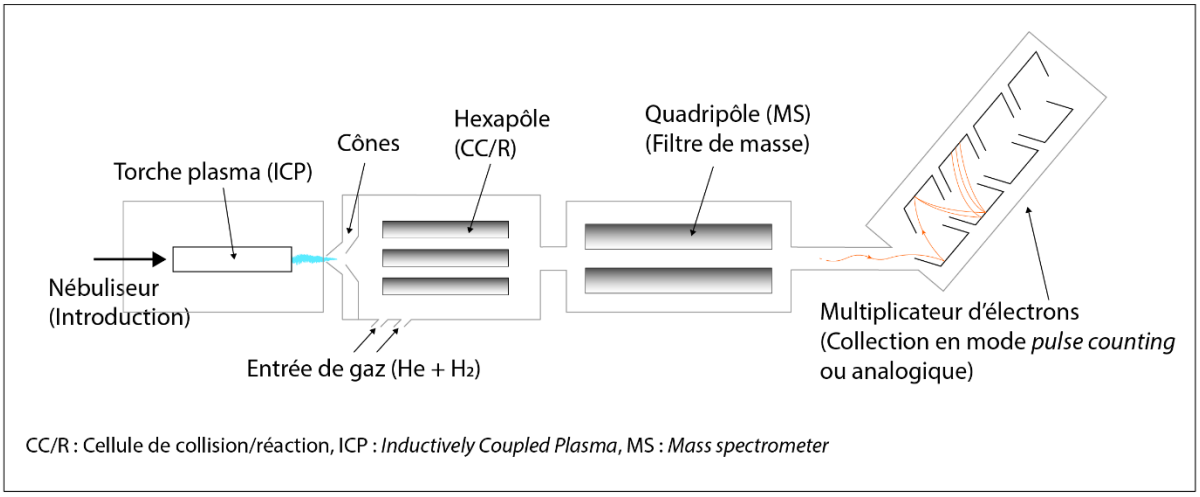


Figure II.18. Représentation schématique du fonctionnement d'un ICP-MS avec cellule de collision (hexapôle CC/R). La ligne orange représente le chemin du faisceau d'ion à travers le multiplicateur d'électrons. CC/R : Cellule de collision/réaction, ICP : *Inductively Coupled Plasma*, MS : *Mass spectrometer.*

Après leur extraction, les ions traversent une cellule de collision afin de réduire les interférences isobariques, notamment celles causées par des ions polyatomiques formés dans la torche à plasma à partir de la matrice de l'échantillon (notamment le fer et le nickel) ou du gaz porteur (argon). Ces interférences peuvent correspondre à des combinaisons telles que FeO^+, $FeOH^+$ ou NiO^+, qui présentent des rapports masse/charge (m/z) identiques de ceux des isotopes du germanium, et peuvent donc fausser la mesure en induisant une surestimation de la concentration.

Pour y remédier, un mélange gazeux d'hélium (He) et d'hydrogène (H_2) est introduit dans la cellule de collision. L'hélium, gaz inerte, est introduit dans la cellule de collision où il provoque des collisions avec les ions, réduisant leur énergie cinétique de manière sélective en fonction de leur taille et structure. Les ions polyatomiques, plus volumineux et souvent moins stables, perdent ainsi davantage d'énergie que les ions monoatomiques comme ceux du Ge, ce qui permet de les différencier et de les filtrer plus efficacement à l'analyse. L'hydrogène, quant à lui, peut réagir chimiquement avec certains ions interférents en formant des espèces de masse différente (par exemple, $FeOH^+ + H_2 \rightarrow Fe^+ + H_2O + H^+$), ou encore provoquer des recombinaisons ou des neutralisations. Ces processus modifient la masse des interférents ou les éliminent, ce qui permet de réduire les signaux parasites à des rapports m/z correspondant aux isotopes de Ge.

Dans notre étude, l'analyse du Ge repose principalement sur l'isotope ^{74}Ge, car il est à la fois le plus abondant (~36 % de l'abondance naturelle du Ge) et le moins affecté par les interférences isobariques parmi les isotopes disponibles (^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge, ^{76}Ge). Ce choix optimise la précision et la sensibilité de la quantification dans des matrices complexes riches en Fe et Ni.

Ces ions, plus lourds et volumineux avec une faible énergie, sont filtrés ensuite par le quadripôle selon leur rapport masse/charge (m/z) tandis que les ions monoatomiques, comme ceux du Ge, traversent la cellule avec peu d'altération. Le quadripôle agit également comme un

filtre de masse permettant de sélectionner uniquement les ions d'intérêt. Ces derniers atteignent ensuite un détecteur qui mesure leur intensité. Le système de détection utilise un multiplicateur d'électrons dynodique. Lorsqu'un ion frappe la surface dynodique, il génère des électrons secondaires qui sont amplifiés en cascade pour produire un signal détectable. Ce signal peut être traité selon deux modes complémentaires. En mode *pulse counting*, chaque ion est détecté comme une impulsion discrète, ce qui offre une très grande sensibilité pour les faibles concentrations. En mode analogique, le courant généré par des concentrations plus élevées d'ions est mesuré directement, permettant de traiter des signaux intenses sans saturation. Ces deux modes sont utilisés conjointement pour couvrir une large plage dynamique, allant des concentrations très faibles aux quantités plus importantes. Dans certains cas, une correction peut être nécessaire pour garantir une lecture précise des données : une conversion *pulse counting/analogique* est alors appliquée en utilisant un facteur constant pour ajuster les mesures.

2.1. Quantification du Ge par droite d'étalonnage (phases métalliques)

Afin de déterminer les concentrations en Ge dans les échantillons, une courbe d'étalonnage a été construite à partir de l'analyse de solutions étalons de concentrations connues, couvrant une plage englobant des valeurs supérieures, inférieures et proches de celles attendues dans les échantillons. Cette courbe (R^2 = 0,99983) a été obtenue à partir d'une solution standard commerciale de Ge (JMC Ge : solution standard ICP à 1000 ppm, Lot #301230S, Johnson Matthey, Karlsruhe, Allemagne), diluée dans une solution de HNO_3 0,5 M pour préparer une série de solutions à concentrations progressives : 0 ppb (blanc), 1 ppb, 5 ppb, 20 ppb et 100 ppb de Ge (voir Figure II.19). Il est crucial, dans cette méthode d'analyse, d'assurer une adéquation entre la matrice des solutions étalons et celle des échantillons, afin de minimiser les effets de matrice sur la mesure. C'est pourquoi un mélange reproduisant la composition majoritaire des échantillons, à savoir un rapport massique Fe/Ni de 90/10, a été ajouté à chaque solution standard. Cette précaution garantit une meilleure représentativité analytique et améliore la fiabilité des résultats obtenus.

Chaque échantillon a été analysé trois fois de suite, avec un temps d'acquisition de 1 minute et 30 secondes par mesure. La concentration en Ge dans chaque solution est déterminée par la moyenne des trois analyses. Avec cette approche, la déviation standard relative moyenne (%RSD) des mesures sur les échantillons métalliques est de 1,28 %. 3 échantillons ont également été mesurés suivant la méthode des ajouts dosés (expliquée dans la sous-partie suivante).

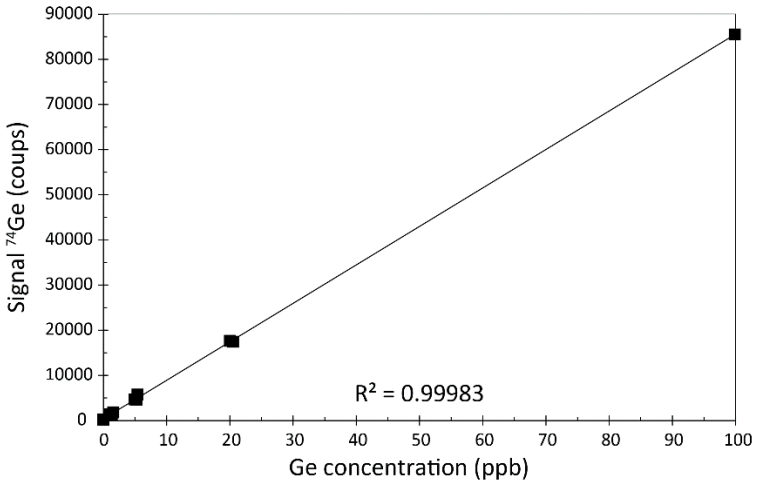


Figure II.19. Courbe d'étalonnage utilisée lors des mesures de concentrations du Ge de nos échantillons métalliques. Elle a été établie à partir de solution standard de HNO_3 0,5 M contenant 0 ppb (blanc, acide pur), 1 ppb, 5 ppb 20 ppb et 100 ppb de Ge.

2.2. Quantification du Ge par la méthode des ajouts dosés (phases silicatées)

La méthode des ajouts dosés (ou méthode d'étalonnage par addition standard) (Piard et al., 2023) consiste à déterminer la concentration d'un élément dans un échantillon inconnu en compensant les possibles effets de matrice (Si, Ca, Mg, Al, Fe) susceptibles d'engendrer des erreurs sur les concentrations mesurées.

Concrètement, plusieurs solutions sont préparées en ajoutant à une quantité constante d'échantillon inconnu des volumes croissants d'une solution standard de germanium (Ge), puis en complétant chaque solution avec de l'acide nitrique 0,5 M (HNO_3) afin d'obtenir un volume final identique. Chaque solution préparée est ensuite analysée par ICP-MS, et le signal mesuré (nombre de coups ou intensité) est enregistré. Ces données sont reportées dans un diagramme X-Y, où :

- l'axe des abscisses (X) correspond à la quantité de Ge standard ajoutée,
- et l'axe des ordonnées (Y) au signal mesuré par ICP-MS.

L'échantillon sans ajout de standard (Ge = 0) fournit le point d'ordonnée à l'origine du signal de l'échantillon pur. Une droite de régression linéaire est ensuite tracée à partir de l'ensemble des points expérimentaux (Figure II.20).

La méthode repose sur le fait que, en l'absence d'effets de matrice non linéaires, l'intensité du signal est proportionnelle à la quantité totale de Ge présente dans la solution (standard + inconnu). Ainsi, l'intersection de la droite de régression avec l'axe des abscisses (X) correspond à une intensité de signal nulle : cela indique la quantité de Ge contenue dans l'échantillon inconnu, mais avec un signe opposé. On peut donc calculer cette quantité par la formule : $m = -b/a$, avec a et b, les paramètres de la régression $y = ax + b$.

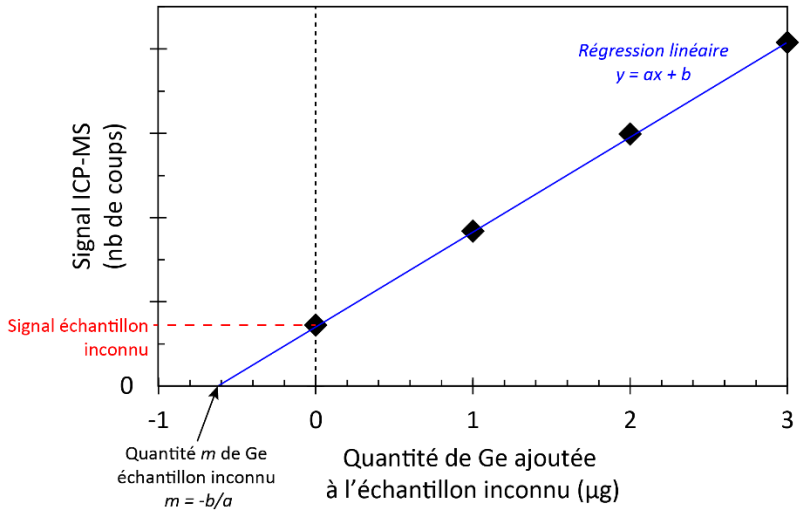


Figure II.20. Représentation graphique de la méthode des ajouts dosés. Le signal ICP-MS mesurés (en nombre de coups) est tracé en fonction de la quantité de Ge ajoutée à l'échantillon inconnu. La régression linéaire est représentée en bleu. La graduation des axes est arbitraire.

L'utilisation d'une cellule de collision CC/R supprimant les effets d'interférences isobariques pour les isotopes du Ge. ainsi que la quantification du Ge par la méthode des ajouts dosés nous permet d'avoir des données très précises (%RSD moyen d'environ 1%) sans effet de matrice, pour des échantillons avec une gamme de concentration très variable (quelques ppb à plusieurs centaines de ppb).

3. Mesures isotopiques du Ge par MC-ICP-MS

3.1. Le NeptunePlus ThermoFisher Scientific (HG)-MC-ICP-MS

Le NeptunePlus (ThermoFisher Scientific) est un spectromètre de masse multicollection à plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS) de la plateforme IRISS du CRPG à Nancy (Figure II.21). Le fonctionnement de cet instrument repose d'abord sur une source d'ionisation par plasma inductif couplé (ICP), où l'échantillon est introduit sous forme liquide – une solution de HNO_3 0,5 M – à l'aide d'un nébuliseur qui produit un aérosol (très fines gouttelettes). Le plasma, chauffé à très haute température (8000–9000 K), atomise et ionise l'échantillon, transformant les atomes en ions positifs. Le germanium, dont l'énergie de première ionisation est de 7,9 eV, est efficacement ionisé dans ces conditions : plus de 95 % de Ge est ionisé à 8000 K, et près de 99 % à 9000 K (Albarède and Beard, 2004). Les ions générés sont ensuite extraits du plasma à travers une interface composée de deux cônes métalliques, le cône de prélèvement et le cône de skimmer. Ces cônes assurent une transition progressive entre la pression atmosphérique du plasma et le vide du spectromètre, tout en focalisant le faisceau ionique et en éliminant les particules neutres et les photons indésirables. Ce transfert optimal est crucial pour garantir une sensibilité élevée et une précision isotopique maximale lors des mesures. Des solutions standards (voir sections suivantes) diluées à des concentrations connues (ex. 10 ppb) sont utilisées en début de session

pour ajuster les paramètres de focalisation du faisceau ionique et optimiser la sensibilité de l'instrument.

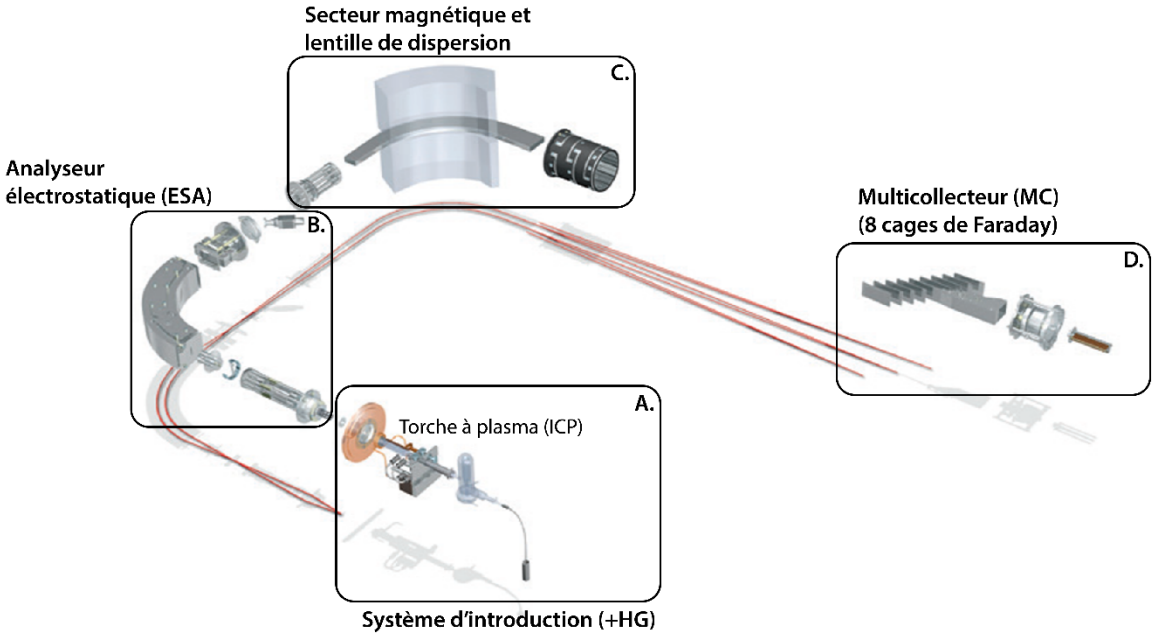


Figure II.21. Représentation schématique du NeptunePlus MC-ICP-MS (modifié à partir de la documentation du NeptunePlus fournies par ThermoFisher Scientific. (A) Système d'introduction comprenant le générateur d'hydrure, la torche à plasma et les cônes. (B) Analyseur électrostatique (ESA). (C) Secteur magnétique et lentille de dispersion. (D) Multicollecteur composé de 8 cages de Faraday.

(a) Le système d'introduction à génération d'hydrure (HG)

Pour toutes les analyses isotopiques du Ge, les solutions d'échantillons ont été introduites à l'aide d'un système à génération d'hydrures (HG) (Hydride Generation System, HGS – modèle HGX–200 de Teledyne CETAC Technologies) couplé à un MC-ICP-MS (Figure II.22). Dans ce système, la solution d'échantillon est mélangée à un agent fortement réducteur, le borohydrure de sodium ($NaBH_4$), ce qui permet la formation d'espèces hydrures par réduction des éléments en solution. Il permet une séparation efficace du Ge vis-à-vis des faibles quantités de matrice résiduelles qui peuvent subsister après purification chimique et séparation chromatographique, réduisant ainsi significativement les effets de matrice. Les hydrures de Ge, espèces volatils, sont séparés des éléments non volatils comme le Zn ou le Se (en milieu HNO_3), qui restent en phase liquide. Cette séparation élimine les interférences isobariques du Zn sur la masse 70 et du Se sur la masse 76 (voir Tableau II.3).

Le système de génération d'hydrures permet d'introduire et d'analyser la totalité (100 %) du Ge présent en solution. Cette approche améliore considérablement la sensibilité de mesure, permettant ainsi l'analyse d'échantillons contenant des concentrations très faibles en Ge : une quantité de seulement 10 ng est suffisante pour une analyse de routine, avec une reproductibilité démontrée jusqu'à 5 ng.

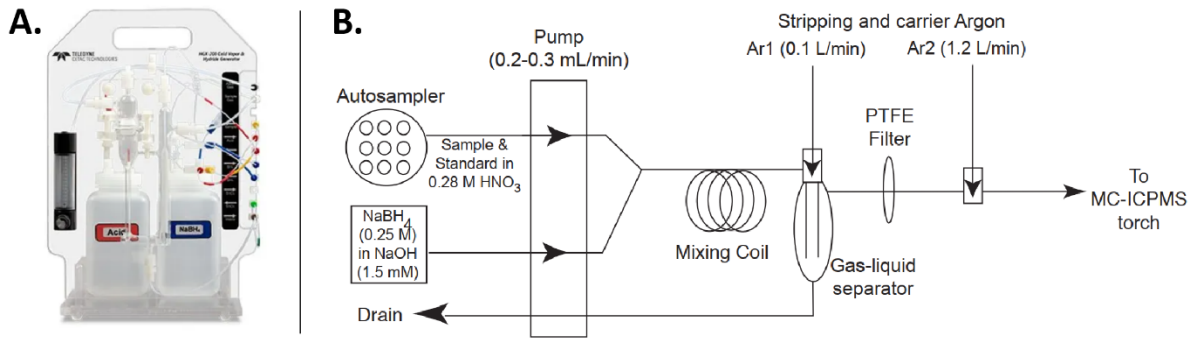


Figure II.22. (A) Système à génération d'hydrure HGX-200 (Teledyne CETAC Technologies). (B) Représentation schématique du système à génération d'hydrure (Rouxel and Luais, 2017).

(b) Analyseur électrostatique et secteur magnétique

Les ions sont ensuite concentrés sur un faisceau et guidés à travers l'analyseur électrostatique (ESA) (Figure II.21B) puis dans un module composé d'un secteur magnétique et de lentilles électrostatiques (Figure II.21C), où ils sont séparés selon leur rapport masse/charge (m/z). Cette séparation repose sur la déviation des ions dans un champ magnétique : les ions de différents rapports m/z suivent des trajectoires distinctes, permettant de séparer efficacement les isotopes d'un même élément. Par exemple, si on prend deux isotopes d'un même élément, ^{72}Ge et ^{74}Ge ayant le même numéro atomique 32, ils vont uniquement être déviés selon leur masse, 72 et 74. Le 74, étant plus lourd, verra sa trajectoire moins déviée et sera collecté à une position différente du 72 sur les détecteurs.

La capacité de l'instrument à séparer des isotopes très proches en masse est exprimée par la résolution en masse, ou Mass Resolving Power (MRP), définie comme le rapport entre la masse considérée et la plus petite différence de masse détectable entre deux pics distincts. Le spectromètre NeptunePlus utilisé ici permet de travailler à trois niveaux de résolution : basse (MRP ≈ 2000), moyenne (MRP ≈ 6000) et haute (MRP ≈ 8000). Ces modes sont définis par la largeur des fentes de résolution situées avant l'ESA (fente de résolution) et entre l'ESA et le secteur magnétique (fente d'énergie). Plus la fente est étroite, plus la résolution augmente, mais cela se fait au détriment de l'intensité du signal ionique détecté. En présence d'interférences moléculaires, une résolution élevée (MRP ≥ 6000) est habituellement requise, ce qui réduit l'intensité du signal. Toutefois, l'utilisation d'un système de génération d'hydrures permet d'éliminer efficacement ces interférences avant l'analyse, permettant ainsi des mesures en basse résolution (MRP ≈ 2000). Cela améliore la sensibilité sans compromettre la précision. Pour éviter toute contribution résiduelle, les isotopes du Ge sont mesurés sur le flanc gauche du pic, une zone exempte d'interférences, comme le recommandent El Korh et al. (2017), qui ont démontré l'efficacité de cette approche en résolution moyenne (MRP = 6000).

(c) Système de multicollection et cages de Faraday

La détection des ions est assurée par un ensemble de détecteurs, de type cages de Faraday et multiplicateurs d'électrons, configurés pour collecter simultanément plusieurs isotopes (Figure II.21D). Cette collecte simultanée permet d'atteindre une haute précision analytique, avec une incertitude typique de l'ordre de ±0,1 ‰ (2σ SD). Les cages de Faraday sont utilisées pour mesurer les ions de forte intensité, tandis que les multiplicateurs d'électrons sont réservés aux faibles signaux, offrant ainsi une large gamme dynamique. Les signaux collectés sont ensuite amplifiés à l'aide de résistances de haute précision — typiquement de 10^{11} Ω pour les cages de Faraday — qui convertissent chaque impact d'ion en un courant mesurable. Les courants électriques des isotopes ^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge, ^{76}Ge, ^{77}Se et ^{78}Ge sont collectés puis le rapport des intensités de ces courants permettent d'obtenir les rapports isotopiques ^{72}Ge/^{70}Ge, ^{73}Ge/^{70}Ge et ^{74}Ge/^{70}Ge et exprimés en pour mille (‰) en prenant en compte l'intensité du standard NIST3120a (Lot #000411, 1000 ppm Ge, Escoube et al., 2012); Luais, 2012) mesurés avant et après l'échantillon (voir section suivante 3e).

L'intensité du signal mesuré pour une solution à 10 ppb du standard NIST3120a est de 1 à 1,5 V (pouvant varier en fonction de la focalisation de l'instrument). Chaque valeur mesurée est intégrée sur 40 cycles (8 sec par cycles). Avant chaque mesure d'un nouvel échantillon ou standard, la ligne d'introduction est systématiquement rincée à l'HNO_3 0,5M afin d'éliminer tout résidu de l'analyse précédente. Ce rinçage est suivi de la mesure d'un blanc (HNO_3 0.5M) pour vérifier l'absence de contamination croisée. Comme sa valeur représente moins de 0,1% de la valeur du standard et des échantillons, alors aucune correction du blanc n'est appliquée.

Tableau II.3. Interférences isobariques, abondances sur les masses 70, 72, 73, 74 et 76 du Ge lors des mesures par ICP-MS (May and Wiedmeyer, 1998; Luais, 2012). Les cages de Faraday utilisées pour leur collection et leur position sont également indiquées lors des mesures isotopiques par MC-ICP-MS.

Isotope	Abondance	Cage	Interférence
^{70}Ge	20,84%	L1	^{70}Zn, ^{40}Ar^{14}N^{16}O, ^{40}Ar^{34}S, ^{38}Ar^{32}S ^{54}Fe^{16}O
^{72}Ge	27,54%	H1	$^{36}Ar_2$, ^{36}Ar^{36}S, ^{40}Ar^{32}S, ^{56}Fe^{16}O, $^{40}Ar^{16}O_2$, $^{40}Ca^{16}O_2$
^{73}Ge	7,73%	H2	$^{36}Ar_2H$, ^{36}Ar^{37}Cl, ^{38}Ar^{35}Cl, ^{40}Ar^{33}S, ^{57}Fe^{16}O, ^{56}Fe^{16}O^{1}H
^{74}Ge	36,28%	H3	^{74}Se, ^{38}Ar^{36}Ar, ^{38}Ar^{36}S, ^{40}Ar^{34}S, ^{58}Ni^{16}O
^{76}Ge	7,77%	H4	^{76}Se, ^{40}Ar^{36}Ar, ^{38}Ar^{38}Ar, ^{40}Ar^{36}S, ^{60}Ni^{16}O

(d) Fractionnement de masse en MC-ICP-MS et méthode de correction

La mesure des rapports isotopiques par MC-ICP-MS nécessite une correction du fractionnement de masse instrumental, c'est-à-dire les écarts systématiques induits par l'instrument entre les isotopes d'un même élément. Ce fractionnement résulte d'une transmission

inégale des ions dans l'instrument, principalement à la source plasma ou à l'interface avec le spectromètre. Dans le plasma, un fractionnement peut survenir si la dissociation ou l'ionisation des éléments est incomplète tandis qu'à l'interface, les isotopes plus légers tendent à s'écarter du faisceau axial, entraînant une meilleure transmission des isotopes lourds et un enrichissement artificiel en isotopes lourds dans les rapports mesurés (Albarède and Beard, 2004).

Pour corriger cet effet, une méthode de normalisation externe par bracketing échantillon–étalon est employée (Albarède and Beard, 2004). Pour chaque mesure d'un échantillon ou d'un standard externe, la valeur du standard (NIST3120a), utilisée pour calculer le rapport, est une moyenne de la valeur du standard avant la mesure de l'échantillon (t-1) et de la valeur du standard après la mesure de l'échantillon (t+1). L'équation alors utilisée est :

$$\delta^{x/70}\mathrm{Ge}\ (‰) = \left(\frac{\left({}^{x}\mathrm{Ge}/{}^{70}\mathrm{Ge}\right)_{\mathrm{sample}}}{\frac{\left({}^{x}\mathrm{Ge}/{}^{70}\mathrm{Ge}\right)_{\mathrm{NIST3120a}}^{t-1} + \left({}^{x}\mathrm{Ge}/{}^{70}\mathrm{Ge}\right)_{\mathrm{NIST3120a}}^{t+1}}{2}} - 1 \right) \times 1000 \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{II.4}$$

Cette méthode de correction est distincte de l'étalonnage de l'instrument à l'aide de standards de concentration connue, qui vise à optimiser la sensibilité ou à calibrer la réponse instrumentale. Ici, il s'agit uniquement de compenser les biais induits par le fractionnement de masse lors de l'analyse isotopique.

La robustesse de cette correction par bracketing repose sur l'hypothèse que le fractionnement observé est exclusivement dépendant de la masse. Pour en évaluer la validité, il est essentiel de vérifier que les données isotopiques suivent ce comportement prévisible. Pour valider cette hypothèse et s'assurer de l'absence de biais analytiques, les données sont représentées dans un diagramme de $\delta^{72/70}$Ge en fonction de $\delta^{74/70}$Ge. En cas de fractionnement isotopique strictement dépendant de la masse, les points doivent s'aligner sur une droite dont la pente est déterminée par le rapport des différences de masse entre les isotopes. Ce rapport est calculé comme suit (Young et al., 2002):

$$\text{Pente théorique} = \left(\frac{1}{70} - \frac{1}{72}\right) \Big/ \left(\frac{1}{70} - \frac{1}{74}\right) \approx 0{,}5139 \qquad \textit{Eq.}\ \mathrm{II.5}$$

Cette valeur est cohérente avec les pentes observées lors de nos sessions d'analyse. En effet, malgré de légères variations induites par les paramètres de focalisation (lentilles, débit de gaz, position du plasma), les données obtenues se placent systématiquement sur une droite bien corrélée — appelée TMFL (theorical mass fractionation line) — dans l'espace δ^{72}Ge/^{70}Ge vs δ^{74}Ge/^{70}Ge, avec une pente proche de la valeur théorique (~0,5139, voir *Eq.* II.5) et un coefficient de corrélation élevé (voir Figure II.23). Ces observations confirment que le fractionnement observé est dépendant de la masse et permettent de valider la qualité des données isotopiques acquises.

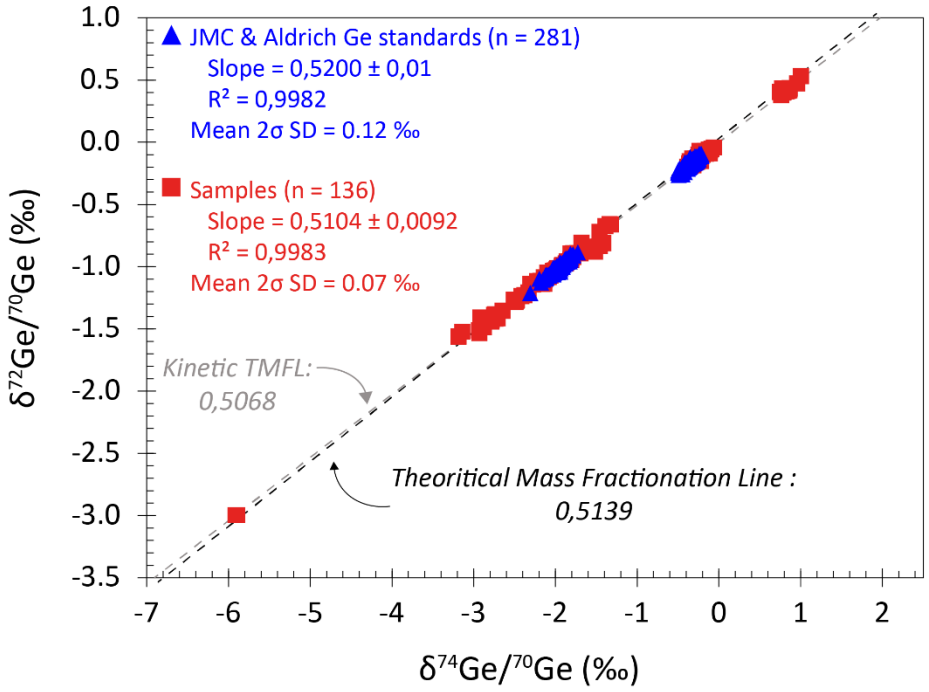


Figure II.23. Diagramme $\delta^{72}Ge/^{70}Ge$ en fonction de $\delta^{74}Ge/^{70}Ge$ pour les échantillons expérimentaux ainsi que les standards Magura et BIR-1 (carrés rouges), et les standards externes de Ge (JMC et Aldrich ; triangle bleu). Les barres d'erreur (2σ), représentant la reproductibilité analytique, sont contenues dans la taille des symboles. Le 'n' indique le nombre total d'analyses pour chaque jeu de données. Des droites de régression linéaire sont tracées pour chaque ensemble, avec la pente correspondante ± son incertitude, ainsi que le coefficient de corrélation (R^2). La ligne noire en pointillés représente la ligne théorique de fractionnement isotopique dépendant de la masse à l'équilibre (TMFL), avec une pente de $\left(\frac{1}{70}-\frac{1}{72}\right)/\left(\frac{1}{70}-\frac{1}{74}\right) \approx 0{,}5139$ (*Eq.* II.5 ; Young et al., 2002). La ligne grise en pointillés correspond à la ligne théorique de fractionnement isotopique cinétique dépendant de la masse, avec une pente de $\frac{\ln(\frac{72}{70})}{\ln(\frac{74}{70})} = \frac{\ln(1.02857)}{\ln(1.05714)} \approx 0{,}5068$ (Young et al., 2002).

3.2. Acquisition des données et traitement analytique

Les rapports isotopiques du germanium sont exprimés en notation delta (δ), en comparant les rapports mesurés dans l'échantillon à ceux du standard NIST3120a, utilisé comme référence internationale. Cette notation relative est calculée selon l'équation de $\delta^x/70Ge$, déjà présentée précédemment (cf. *Eq.* II.4), qui permet de quantifier les écarts isotopiques en ‰ (pour mille) par rapport au standard.

Dans le but d'étudier les processus de fractionnement isotopique entre les phases métallique et silicatée, les données sont également exprimées en notation $\Delta^x Ge_{métal\text{-}silicate}$, selon la relation suivante :

$$\Delta^x \mathrm{Ge}_{\mathrm{métal-silicate}} = \delta^{x/70}\mathrm{Ge}_{\mathrm{métal}} - \delta^{x/70}\mathrm{Ge}_{\mathrm{silicate}} \qquad \textit{Eq.}\ \text{II.6}$$

Cette notation permet de comparer directement deux réservoirs ou phases distinctes et d'évaluer l'amplitude du fractionnement isotopique induit par les processus géochimiques ou cosmochimiques.

Afin de garantir la validité des mesures, et de quantifier la reproductibilité des mesures durant une session d'analyse et entre les sessions, des standards synthétiques de Ge de référence ainsi que des géostandards (roches), ayant fait l'objet d'une intercalibration entre laboratoires (Escoube et al., 2012) ont été analysés lors des sessions analytiques. Les standards utilisés au cours de cette étude incluent :

- JMC Ge : solution standard ICP à 1000 ppm (Lot #301230S, Johnson Matthey, Karlsruhe, Allemagne)
- Aldrich Ge : solution standard ICP à 10200 ppm (Lot #01704KZ, Aldrich Chemical Co., USA)
- BIR–1 : géostandard (basalte islandais, USGS, USA) de concentration [Ge] = 1,52 ppm, utilisé pour les mesures des phases silicatées
- Magura : météorite de fer du groupe IAB utilisé comme standard interne (Luais, 2007) pour la mesure de la phase métallique.

Les valeurs moyennes obtenues au cours de cette thèse pour ces standards, ainsi que leur reproductibilité (2σ), sont présentées dans le tableau II.4. Elles sont comparées aux données publiées précédemment (Luais, 2012; Rouxel and Luais, 2017; thèse de Guillaume Florin, 2020) pour une validation intra-laboratoire.

Tableau II.4. Valeurs moyennes (relatives au NIST3120a) et reproductibilité des standards et géostandards mesurés pour cette thèse et pour Luais (2012), Rouxel and Luais (2017) et thèse de Guillaume Florin (2020)

	Valeurs mesurées pour cette thèse				Luais (2012), Rouxel and Luais (2017) et thèse de Guillaume Florin (2020)			
	$\delta^{72}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{73}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{74}Ge/^{70}Ge$	n[(1)]	$\delta^{72}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{73}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{74}Ge/^{70}Ge$	n[(1)]
JMC Ge	-0.17	-0.21	-0.35	158	-0.15	-0.20	-0.32	125
2σ SD	*0.08*	*0.12*	*0.15*		*0.08*	*0.13*	*0.11*	
Aldrich Ge	-1.00	-1.49	-1.96	147	-1.02	-1.53	-2.00	281
2σ SD	*0.05*	*0.07*	*0.08*		*0.10*	*0.16*	*0.19*	
BIR-1	0.42	0.62	0.78	3	0.29	0.44	0.58	15
2σ SD	*0.02*	*0.03*	*0.04*		*0.04*	*0.07*	*0.05*	
Magura	0.41	0.57	0.82	11	0.43	0.60	0.81	32
2σ SD	*0.02*	*0.02*	*0.04*		*0.05*	*0.09*	*0.07*	

(1) Nombre d'analyses

Les résultats obtenus dans le cadre de cette thèse sont en excellent accord avec ceux des études antérieures, confirmant ainsi la robustesse de la méthode analytique et l'absence de biais systématique. Une légère différence est toutefois observée pour le standard BIR-1, dont la valeur mesurée ici est légèrement plus élevée que celles publiées précédemment. Cette variation, bien que modeste, est actuellement en cours d'investigation au sein du laboratoire. Il convient par ailleurs de souligner que l'écart entre les rapports isotopiques du Ge mesurés dans les différentes

phases (métal vs silicate) est nettement plus important que la variation observée ici pour le géostandard BIR-1. Par conséquent, bien que la valeur de BIR-1 et les valeurs des échantillons silicates mesurés au cours de la même session, soient actuellement en cours de réévaluation, cette révision ne devrait pas affecter de manière significative les valeurs isotopiques attribuées à la phase silicatée dans cette étude, ni altérer les grandes lignes de l'interprétation proposée au **Chapitre V**.

Après avoir présenté le cadre expérimental ainsi que les conditions thermodynamiques des expériences réalisées, nous nous intéressons désormais à la caractérisation in situ de la répartition du Ge dans nos échantillons. Le chapitre suivant est consacré à l'application des méthodes analytiques in situ, en particulier l'imagerie par µLIBS couplée aux mesures par microsonde électronique. Cette approche complémentaire a pour objectif de visualiser, de manière semi-quantitative, la diffusion du Ge entre les phases métalliques et silicatées, afin d'en appréhender les mécanismes de transport. Ce chapitre correspond à un article publié en 2024 dans Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy

Chapitre III

Développements analytiques pour la diffusion du Germanium

Chapitre III – Développements analytiques pour la diffusion du Germanium

I. Résumé de l'article en français **117**

II. Article publié en 2024 dans *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy* **119**

Chapitre III – Développements analytiques pour la diffusion du Germanium

Ce chapitre est dédié à l'exploration de la technique d'imagerie par µLIBS appliquée à l'étude du Ge dans notre système métal–silicate, dans le contexte de la différenciation planétaire. Il se compose de deux parties complémentaires. La première partie propose une synthèse analytique des résultats majeurs obtenus par µLIBS, en mettant particulièrement l'accent sur la distribution spatiale du Ge dans les phases métalliques et silicatées issues d'expériences menées à haute pression et haute température. Ces cartographies élémentaires à haute résolution illustrent les capacités de la µLIBS à détecter et imager des éléments en traces dans des matrices complexes. Les implications géochimiques de ces observations sont également discutées, notamment en lien avec les conditions physico-chimiques de formation des corps planétaires. La seconde partie correspond à l'article publié à la suite de ces travaux, en 2024, dans la revue *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* (https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107059). Ce travail présente en détail la méthodologie expérimentale, les protocoles de calibration croisée (en particulier avec les données de la microsonde électronique), ainsi que les résultats obtenus sur les échantillons expérimentaux. Les informations supplémentaires associées à cet article sont disponibles en **Annexe A**1.

I. Résumé de l'article en français

Il est essentiel de comprendre la distribution des éléments entre les noyaux et les manteaux des corps planétaires pour identifier les processus géologiques et géochimiques qui interviennent au cours de leur formation. Comme le Ge (un élément semi-métallique) présente des propriétés sidérophiles, chalcophiles et lithophiles complexes, il est particulièrement intéressant pour étudier la ségrégation entre le noyau et le manteau ainsi que la formation des gisements de minerais. Les progrès récents des techniques de microanalyse in situ, telles que le µLIBS, ont permis d'établir des cartographies élémentaires à haute résolution du Ge et d'autres éléments en traces.

Cette étude explore l'application de l'imagerie µLIBS pour étudier la distribution du Ge à haute température et haute pression entre les matrices métalliques et silicatées, analogues aux noyaux et manteaux planétaires. Nous avons conduit des expériences en piston cylindre afin de garantir une étanchéité et le maintien d'un système fermé. En étalonnant les intensités µLIBS avec les profils de Ge analysés à la microsonde électronique sur ces échantillons, nous avons produit des cartes semi-quantitatives de Ge. À partir de ces cartes, nous avons extrait des profils de concentration de Ge pour évaluer la diffusion du Ge, du silicate vers le métal. Nous avons déterminé, pour la première fois, que le coefficient de diffusion du Ge entre le métal et le silicate est $D(Ge)_{métal\text{-}silicate} = 4{,}03.10^{-13} \pm 3{,}60.10^{-14}$ $m^2.s\text{-}1$ à 1 GPa et 1350°C. Nos résultats démontrent la capacité et l'efficacité du µLIBS à fournir des données détaillées et à haute résolution (15 µm) sur

la concentration des éléments traces à quelques ppm. Il offre ainsi une alternative temporelle et économique aux techniques conventionnelles.

Ces résultats nous éclairent sur la différenciation des planétésimaux et sur les échanges chimiques entre les phases métalliques et silicatées dans un océan magmatique, ainsi que sur les échanges chimiques entre deux phases métalliques différentes se produisant au fond de l'océan magmatique pendant la formation des planétésimaux.

II. Article publié en 2024 dans *Spectrochimica Acta Part B : Atomic Spectroscopy*

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 222 (2024) 107059

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy

journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab

Semi-quantitative μLIBS mapping of germanium diffusion between metal and silicate during planetary core–mantle segregation

Baptiste Le Bellego [a,b,*], Vincent Motto-Ros [c], Béatrice Luais [b], Cécile Fabre [d], Célia Dalou [b], Pierre Condamine [e], Laurent Tissandier [b]

[a] Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France
[b] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Université de Lorraine, CNRS, UMR 7358, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, CEDEX, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France
[c] Institut Lumière Matière UMR 5306, Université Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, France
[d] GeoRessources, UMR7359, CNRS, Université de Lorraine, F54000 Nancy, France
[e] Laboratoire Magmas et Volcans – CNRS, Clermont-Ferrand, France

ARTICLE INFO

Keywords:
Micro LIBS
Elemental imaging
Germanium
Diffusion
Quantification
Metal-silicate

ABSTRACT

Understanding the distribution of elements between the cores and mantles of planetary bodies is essential for elucidating the geological and geochemical processes operating during their formation. Because the semi-metallic element Ge shows complex siderophile, chalcophile, and lithophile properties, it is particularly significant for investigating core–mantle segregation and ore deposit formation. Recent advancements in *in situ* microanalysis techniques, such as μLIBS, have enabled high-resolution elemental mapping of Ge and other trace elements.

This study explores the application of μLIBS imaging to investigate the high-temperature/high-pressure distribution of Ge between metallic and silicate matrices analogous to planetary cores and mantles. By cross-calibrating the μLIBS intensities with electron microprobe profile analyses carried out on piston cylinder experimental samples, we produced semi-quantitative Ge maps from which we extracted Ge concentration profiles to assess Ge diffusion from the silicate to the metal. We determined, for the first time, the diffusion coefficient of Ge between metal and silicate to be $D(Ge)_{metal}$ 4.03E 13 ± 3.6E 14 m^2/s at 1 GPa and 1350 °C. Our results demonstrate the capability and efficiency of μLIBS for providing detailed, high-resolution (15 μm) trace element concentration data at few ppm levels, offering a time- and cost-effective alternative to conventional techniques.

These findings bring insights on planetesimal differentiation and on chemical exchanges between metal and silicate phases in a magma ocean and between two different metal phases occurring at the bottom of the magma ocean during planetesimal formation.

1. Introduction

The formation of the Earth and other rocky planets involved the segregation of a metallic core from the overlying silicate mantle (and, eventually, the crust). Precise, high-resolution identification of elemental distributions between the core and mantle is required to have a clear understanding of the geological and geochemical processes of the formation of the Earth. Qualitative and quantitative analyses of metal elements in particular are crucial for identifying the mechanisms and thermodynamic conditions of their incorporation into these metal and silicate matrices. Specifically, the semi-metallic element germanium shows complex siderophile (iron affinity), chalcophile (sulfur affinity), and lithophile (silicate affinity) behaviors and is thus key to constraining the physico-chemical processes not only of planetary core–mantle segregation [1–3], but also of ore deposit formation [4,5].

In recent years, the improved detection of micrometer-scale chemical heterogeneities of Ge and other trace metals in geological and extra-terrestrial samples [4–12] has been facilitated by the development of

* Corresponding author at: 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, CEDEX, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France.
E-mail addresses: baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr (B. Le Bellego), vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr (V. Motto-Ros), beatrice.luais@univ-lorraine.fr (B. Luais), cecile.fabre@univ-lorraine.fr (C. Fabre), celia.dalou@univ-lorraine.fr (C. Dalou), pierre.condamine@uca.fr (P. Condamine), laurent.tissandier@univ-lorraine.fr (L. Tissandier).

https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107059
Received 14 August 2024; Received in revised form 18 October 2024; Accepted 20 October 2024
Available online 24 October 2024
0584-8547/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

in situ microanalytical techniques such as synchrotron X-ray fluorescence (μXRF), electron microprobe, laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS), secondary ion mass spectrometry, and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). Among those techniques, *in situ* μLIBS is used to qualitatively map/image the distributions of elements, especially Ge [9,13], in complex materials prior to any quantitative analysis. Because μLIBS is a completely optical approach, it is compatible with optical microscopy at ambient conditions and, despite its relatively simple implementation, can detect ppm-level elemental concentrations at spatial resolutions of around ten micrometers. Moreover, the fast acquisition rates of μLIBS are limited only by the laser frequency and detector speed, which can reach kHz rates [14–16], making μLIBS particularly suitable for applications requiring rapid imaging and large-scale analysis [17–20].

Quantitative analyses of geological materials have been achieved by calibrating μLIBS with other techniques [21,22]. However, due to the destructive nature of laser ablation, multiple measurements at the same sample position cannot be averaged; each pixel must be captured in a single laser shot without any statistical information available. The challenge of applying a quantitative approach to heterogeneous samples with varying matrices and Ge gradient concentrations has been addressed only sparingly in the literature. Cugerone et al. [9] coupled μLIBS trace element chemical maps with microprobe analyses to identify the redistribution of Ge between microminerals containing tens of percent Ge within larger, Ge-poor quartz grains (hundreds of ppm Ge) in Zn—S ore deposits. Fabre et al. [22] coupled μLIBS imaging of an entire thin section with spot microprobe analyses to obtain quantitative elemental images consistent with μXRF imaging results. Both studies produced mineralogical and quantitative elemental maps useful for investigating mineralogy and the natural occurrence of rare elements such as Ge in ore deposits. This approach thus offers a faster and cost-effective alternative to more common techniques (microprobe, LA-ICP-MS) used to map trace element concentrations in complex samples. Despite these advantages, it remains challenging to obtain quantitative μLIBS results due to the uniqueness of each plasma measurement and the heterogeneous nature of geological samples and their matrices, both in terms of atomic structure and elemental contents. Reliable quantitative μLIBS imaging thus requires that issues such as matrix effects, linearity of the detector response, calibration strategies, and expected uncertainties be addressed [17,20,23–26].

In this study, we explore the potential of μLIBS imaging for investigating the distribution of Ge at high spatial resolution in drastically different matrices (metal alloy and silicate glass). We specifically focus on laboratory experimental samples comprising metallic capsules filled with Ge-doped silicate, which serve as proxies for planetary metallic cores and silicate mantles. These experiments aimed to simulate the segregation of solid metal fragments [27] from a planetary magma ocean and their gradual equilibration. We cross-calibrated microprobe analyses of Ge and modeled the concentrations as a function of LIBS emission line intensities to produce semi-quantitative Ge concentration maps and average concentration (diffusion) profiles in both the metal and silicate matrices. We also focused on determining uncertainties in a single-shot configuration, which have not yet been reported. The results of this study will facilitate the quantification of the diffusion processes leading to the distribution of Ge between the primary metal and silicate reservoirs during planetary formation, particularly regarding the formation of metallic cores in planetary embryos and asteroids.

2. Material and methods

2.1. Samples

One synthetic calcium magnesium aluminosilicate (CMAS) glass of anorthite-diopside eutectic composition was prepared by mixing pre-dried, spectroscopically pure SiO_2, Al_2O_3, MgO, and $CaCO_3$ reagents. The mixture was then decarbonated by slow heating (3 °C/min) and fused in air twice for 4 h at 1400 °C in platinum crucibles within a 1 atm muffle furnace. The melt was quenched to glass in water, then crushed and ground in an automatic agate mortar for 30 min. The powder was doped with 10,000 ppm Ge Aldrich standard solution to obtain a nominal composition of 3200 ppm Ge, then fused again in air for 15 min at 1400 °C in the same muffle furnace, quenched, and crushed for 15 min. This starting silicate composition (Table 1) was then loaded in $Fe_{90}Ni_{10}$ alloy (γ-like structure) sealed capsules, described below.

The metallic capsules were synthetized using the "vacuum pulling" method in an inductively heated water-cooled crucible system at the Institute Jean Lamour (Nancy, France) metallurgy lab. A 40 g mix of 90 % pure Fe pellets (99.95 % purity) and 10 % Ni pellets (99.995 % purity) was first completely melted at 1500 °C under a continuous Ar flux. The metallic melt was then very rapidly "vacuum pulled" into a silica tube. This process allows the synthesis of long, homogeneous Fe—Ni cylinders. The homogeneity along the cylinders was verified by energy dispersive X-ray spectroscopy in a scanning electron microscope at Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France). The cylinders were homogenous to within 0.72 wt% error (2σ SD) for Fe and 0.24 wt% (2σ SD) for Ni. The cylinders were cut and machined into capsules 5 mm long with external and internal diameters of 3.9 and 3.3 mm, respectively (i.e. capsule walls 0.3 mm thick).

The Fe—Ni capsules were filled with the starting silicate powder, welded shut, and loaded in a ¾-inch piston cylinder assembly (Fig. 1.A) as described by Condamine et al. [28] and summarized here: the sample was placed in a graphite furnace, itself placed within multiple layers of different materials to maintain the sample assembly, prevent temperature gradients, and convert the unidirectional pressure applied at the top and bottom of the assembly into isotropic pressure. The experiments were performed at 1 GPa and 1350 °C (CRPG, Nancy, France). Run temperatures were controlled to within ±1 °C of the set point using C-type ($W_{95}Re_5$/$W_{74}Re_{26}$) thermocouples. Experimental durations were varied between 20 min and 48 h to vary the Ge content via diffusion from the silicate glass into the metallic capsule. Each experiment produced a different sample, named for its duration: MS-20 M, MS-3H-A, MS-3H-B, MS-6H, MS-12H and MS-48H (with MS-3H-A and MS-3H-B being duplicates from two different experiments with the same duration). Before decompression, the experiment was rapidly quenched (~175 °C/s) by cutting power to the furnace to obtain a homogeneous quenched glass.

The final experimental products were cut in half using a wire saw, individually mounted in epoxy (Fig. 1.B), and polished to 0.25 μm with ethanol and anhydrous diamond pastes. To ensure the accuracy of μLIBS analyses, special consideration was given to the flatness of the sample surfaces; the regularity of each sample's surface was verified under an optical microscope. For microprobe analysis, the samples were carbon-coated (15–20 nm thickness).

2.2. Electron microprobe analysis

The major element compositions and Ge concentrations in the metallic capsules were determined using a CAMECA SxFive Tactics electron microprobe at the Laboratoire Magmas et Volcans (LMV, Clermont-Ferrand, France). Fe, Ni, and Si measurements in the metallic phases were conducted using a 15 kV accelerating voltage, a 15 nA beam current, a focused beam (~1 μm diameter), and on-peak of 10 s and background counting times of 10s (5 s before the spike and 5 s after the spike). Ge concentrations in the metal were analyzed using a focused 15 kV beam operating at 200 nA and respective on-peak and background counting times of 10s and 30s (15 s before the spike and 15 s after the spike) on three spectrometers (TAP crystals) to achieve a mean detection limit of 110 ± 42 ppm, and a mean standard deviation of 72 ppm over an acquisition time of approximatively 4 min per point. Metallic Fe, Ni, Si, and Ge standards were used for calibration. Concentration profiles were acquired across the entire width of the metallic capsule to the right of and below the experimental load (i.e. two roughly orthogonal profiles

Table 1
Compositions of the starting materials (wt%, except for Ge in ppm). Both the major element and Ge concentrations of the metal phase were measured by microprobe (LMV, Clermont-Ferrand). Bulk major element and Ge concentrations in the silicate glass were measured using ICP-MS and ICP-OES (SARM, Nancy).

	Metal phase		*Silicate phase*							
	Fe	Ni	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	FeO [a]	Na_2O	Ge	Total
	wt%	*wt%*	*wt%*	*wt%*	*wt%*	*wt%*	*wt%*	*wt%*	*ppm*	
CMAS-02	–	–	51.28	23.40	14.42	11.04	<D.L.	0.17	3147	100.31
Relative error			*< 2 %*	*< 2 %*	*< 2 %*	*< 2 %*		*< 25 %*	*< 5 %*	
$Fe_{90}Ni_{10}$	89.98	9.87	–	–	–	–	–	–	–	99.92
2σ SD	*0.72*	*0.24*								

[a] Concentrations below 0.015 wt% were considered to be below the detection limit (D.L.).

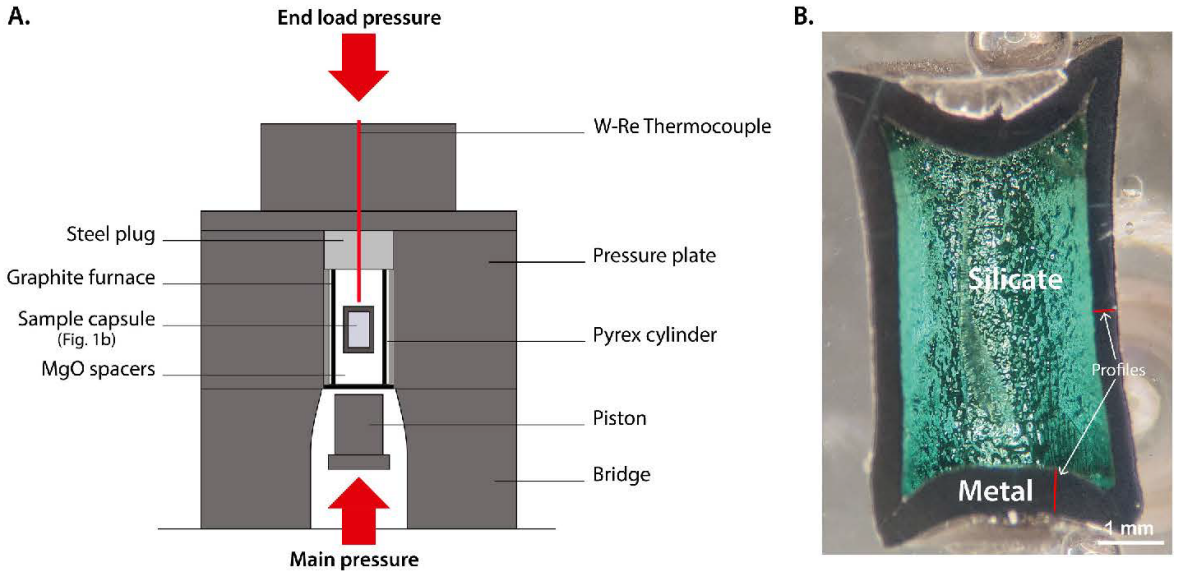


Fig. 1. (A) Schematic (not to scale) of the piston cylinder assembly used herein. The sample, assembly, and piston have been enlarged for visibility. (B) A halved sample after a piston cylinder experiment viewed under binocular microscope. The apparent heterogeneities in the transparent silicate glass are reflections of the metal capsule behind the glass. Red lines represent the location of the 2 profiles that were made for each sample. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

per sample) at 15 μm increments to mitigate the effects of any thermal gradients induced by the piston cylinder. The average acquisition time for each profile was approximately 2.5 h. The first measurement point of each profile was at the interface between the silicate and metallic phases (red lines on Fig. 1.B).

2.3. MicroLIBS imaging

To achieve precise μLIBS imaging, we employed a Nd:YAG laser (Centurion GRM, Lumibird) emitting a fundamental wavelength of 1064 nm with a pulse duration of 7 ns and a repetition rate of 100 Hz. We focused the laser beam onto the sample surface using a 15× magnification lens (LMM-15×-P01, Thorlabs). In all analyses, the pulse energy was set to 0.6 mJ. In this configuration, a single laser shot ablated a crater approximately 7 μm in diameter for an estimated spatial resolution of 15 μm. All μLIBS analyses were conducted at room temperature and ambient pressure. An argon flow of 1.0 L/min was blown through the plasma, both to prevent surface contamination by deposition of previously ablated material and to enhance the plasma emission. The plasma emission was collected by two lens-fiber systems coupled to three spectrometers to simultaneously detect emission lines from all elements of interest. The first spectrometer was a Shamrock 500 (Andor, Oxford Instruments) equipped with a 1200 lines/mm grating (blazed at 300 nm) centered at 265 nm to cover the 256–276 nm spectral range with a resolution of around 0.08 nm. This range was specifically selected to detecting Ge, Fe, Si, Ni, and Al. The second and third spectrometers were two Shamrock 303 spectrometers (Andor, Oxford Instruments), the first with a 1200 lines/mm grating centered at 305 nm to cover the 275–335 nm spectral range and the second with an 800 lines/mm grating centered at 790 nm to cover the 740–840 nm spectral range; these additional spectral ranges were chosen to detect Na, K, Sr, O, C, S, and Cl (not presented in this study). Shamrock spectrometers were equipped with an ICCD camera (Istar, Andor, Oxford Instruments) synchronized to the Q-switch of the laser. The spectra were recorded with a delay of 700 ns, a gate of 5000 ns, a gain of 1000. The optimal spectral ranges and the most suitable Ge emission lines to mitigate potential interference from Fe were informed by previous Ge analyses performed on the same iLM platform [9,26,29,30].

Samples were moved line-by-line in the *x*–*y* plane orthogonal to the laser beam via a motorized translation stage to achieve a spacing of 20 μm between the centers of consecutive ablation spots. Emission spectra were recorded at each sampling position. The laser pulse energy and focus on the sample were strictly controlled by using real-time imaging of the plasma to precisely align the optical fiber used to collect the plasma emission; thus, LIBS measurements were stable during all our μLIBS analyses [31]. Software developed in the LabVIEW environment

was used to control all system components, allowing for automated sequencing to scan regions of interest at a specified resolution. Once scanning was completed, elemental maps were created for each element of interest by selecting their specific emission lines following a previously described protocol [20,31]. Relative elemental abundances were displayed in false-color images with an arbitrary color assigned to each element. Finally, we used the open-source ImageJ software to display and further analyze the elemental images.

3. Results

3.1. Elemental images

The elemental maps of the six samples are identical in size, each being 500 × 1250 pixels (625,000 pixels in total) (Fig. 2.A). The full μLIBS recording (analysis) time was 1 h and 40 min for each sample. Single laser shots were used for each pixel to limit phase mixing, avoid altering the sample surface, reduce potential matrix effects, and accurately map the sample surface. For our analysis, we selected emission lines at 265.1 nm (Ge I), 288.1 nm (Si I), 302.1 nm (Fe II), 273.7 nm (Ni I), and 265.2 nm (Al I) for their high signal/background ratios and to avoid dramatic self-absorption or interference from other emission lines [20]. Consideration of the entire sample section facilitates a better understanding of Ge concentration variations between the silicate and iron phases, thereby allowing the Ge migration rate to be estimated more accurately than by conventional analysis of a single 1D profile.

Because the interaction between the laser and the sample material differs in the silicate and metallic phases, we cannot show compositional differences between the phases meaningfully in the same image using the same intensity scale. Thus, we segmented the μLIBS images into separate masks for the silicate and metallic phases (Supplementary Fig. S1) based on the Ni and Si signals, respectively. We report elemental

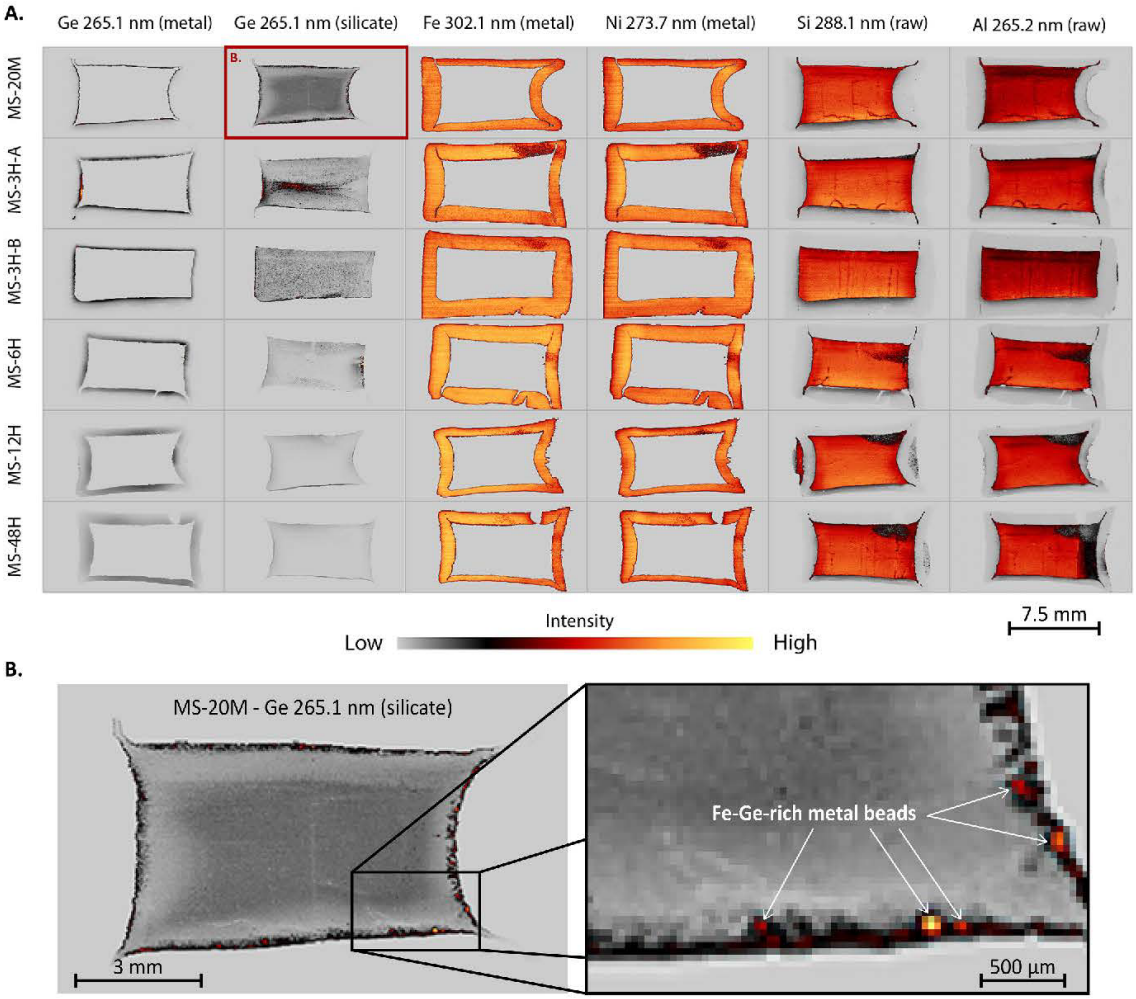


Fig. 2. (A) First and second columns: Ge intensity images (265.1 nm) of the metal and silicate phases respectively, with the masks applied (see Supplementary Fig. S1) for six distinct experiments. Third and fourth columns: Fe (302.1 nm) and Ni (273.7 nm) intensity images, respectively, in the metal phase with mask applied. Note that the silicate phase is not represented for these two elements due to the presence of measurement artefacts. Fifth and sixth columns: Si (288.1 nm) and Al (265.2 nm) intensity images, respectively, of both phases (raw images without masks) used to determine phase homogeneities. (B) (Left) Ge intensity image (265.1 nm) of the silicate phase with the mask applied (Supplementary Fig. S1) for sample MS-20 M. (Right) Enlarged view (4× zoom) of the region indicated by the black box in the left image. White arrows denote the presence of Fe-Ge-rich metal beads.

μLIBS imaging of Ge, Si, and Al in the silicate glass and Fe and Ni in the metal (Fig. 2.A).

The Ge measurements show varied intensity levels (Fig. 2.B). Experiment MS-20 M showed higher intensities in the center of the silicate phase that decreased towards the metal-silicate interface. At the interface, the μLIBS image displays a narrow band of very high intensity, with local Ge-rich spots (Fig. 2.B); characterization revealed that these spots were associated with the occurrence of Fe-Ge-rich metal beads smaller than 5 μm in the silicate phase. MS-3H-A, MS-3H-B, and MS-6H exhibited moderate intensities with increasing width of the Ge-rich zone in the metal surrounding the silicate phase. We note that although MS-3H-A and MS-3H-B are duplicates, they exhibited different intensities in the center of the silicate phase due to the concentration of an Fe-Ge-rich quench phase [32] in the center and bottom of MS-3H-A. Nonetheless, bulk measurements of Ge in the metal phase (ICP-MS) and major elements in the silicate phase (EPMA) showed no significant differences in the two samples. This consistency in the duplicates validates the reproducibility of the experiments.

MS-12H and MS-48H showed low Ge intensities in the silicate and more diffuse intensities throughout the capsule. The Ge-rich band is even broader, reaching the edge of the metallic capsule for MS-48H. The Fe and Ni images of the capsules (Fig. 2.A) showed highly homogenous intensities for all samples that are consistent with the starting composition (90 wt% Fe, 10 wt% Ni). Therefore, we were able to image Ge diffusion from the silicate to the metallic capsule, including the progressive advance of the Ge diffusion front in the metal phase. Ca (318.1 nm) (Supplementary Fig. S1) was also analyzed to check for the presence of different silicate phases because Ge partitioning can vary depending on silicate composition and structure [33,34]. All experiments in which other phases than glass was observed are not included in the study.

3.2. Elemental calibration methods

The μLIBS maps offer valuable qualitative insights into elemental diffusion during these experiments. However, diffusion rates in the two phases can only be calculated from precisely measured concentrations (Ge, Ni, Al, etc.). Because each pixel in the μLIBS maps corresponds to an individual LIBS spectrum, the net optical emission intensities can be correlated with known concentrations in ppm or wt%. Here, we used individual quantitative spot measurements to convert the μLIBS intensity maps into semi-quantitative data based on separate correlations for the silicate and metallic phases. μLIBS measurements of both the metal and silicate phases were calibrated by combining image-overlay techniques with cross-calibration of microprobe Ge concentration profiles and μLIBS Ge intensity profiles. We exploited the matching 15 μm resolution of the microprobe profiles and μLIBS images to overlay backscattered electron images with corresponding microprobe Ge concentration profiles and μLIBS intensity images. In this way, we constructed pixel-by-pixel μLIBS Ge intensity profiles (Fig. 3) using ImageJ.

To further demonstrate the calibration process, we present an example of the Ge distribution at the metal–silicate interface and within the metal for sample MS-3H-A (Fig. 3). The Ge concentration (Fig. 3.A) decreases from approximately 25,000 ppm at the metal–silicate interface to 110 ppm (the detection limit) over a distance of 200 μm. These values show a mean relative standard deviation (RSD) of 3.8 %, with individual RSD values varying from 0.16 % at the highest Ge concentrations to 23 % at the lowest. Compared to the concentration profile (Fig. 3.A), the LIBS intensity profile (Fig. 3.B) shows a similar trend, decreasing from almost 5000 to near 0 (arbitrary units) over the same distance. The mean RSD for LIBS intensities was estimated to be approximately 10 % for each pixel during the extraction of Ge intensities from each spectrum.

3.2.1. Metal phase

For each sample, two profiles (see Section 2.2 and Fig. 1.B) were treated with the same approach demonstrated in Fig. 3, providing us a

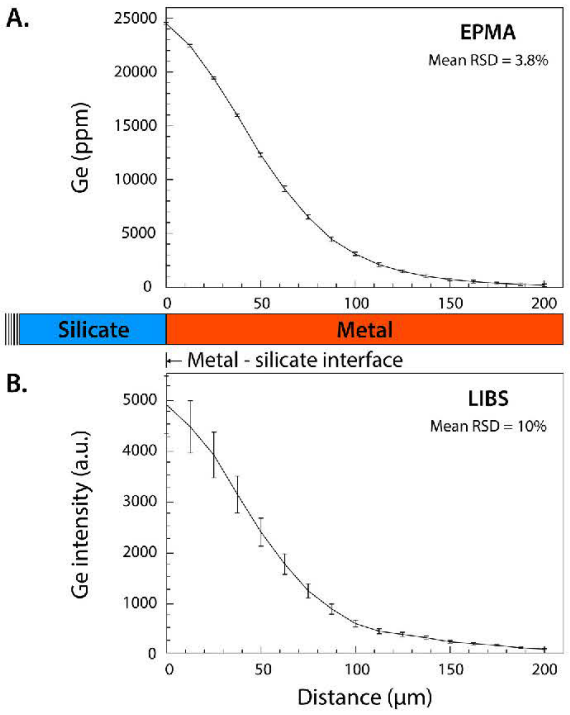


Fig. 3. Comparison of Ge profiles obtained by microprobe and μLIBS analyses of the metal phase in sample MS-3H-A. The metal and silicate phase distribution are indicated by the two distinct red and blue colors on either side of the metal–silicate interface. (A) Ge concentration profile (ppm) in the metal determined by microprobe; error bars are 2σ (49 ppm). (B) Reconstructed Ge μLIBS intensity profiles (arbitrary units) determined for the Ge emission line at 265.1 nm; 10 % error bars were estimated for each pixel when extracting Ge intensities from individual spectra. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

dataset of 164 pairs of known Ge concentrations and corresponding Ge μLIBS intensities at the same position. This dataset spans intensities of 0–4900, corresponding to Ge concentrations of 0–25,000 ppm. From these concentration–intensity pairs, we constructed a calibration (Fig. 4) using quadratic regression to account for the large variations of Ge concentrations between the different experiments. The model shows a strong correlation ($R^2 = 0.9674$) and a standard error of the regression $S_{y/x} = 138.3$. Some points (7 of 164) plot along a line below the regression; these points are from the same profile in sample MS-3H-A and are thus considered as a whole with the other profiles.

Cross-validation of the model indicates that a linear model should be used for low to moderate concentrations (<5000 ppm Ge in our case) because the Ge emission line (265.14 nm) is remarkably intense and primarily involves the fundamental state (NIST https://www.nist.gov/pml/atomic-spectra-database). However, at higher concentrations, a photon emitted by one Ge atom and propagating towards the detector can be absorbed by another Ge atom in its fundamental state (self-absorption), resulting in a reduction of the peak intensity of the spectral line. Small instances of self-absorption can be adequately modeled using a quadratic model and can therefore be considered at high elemental concentrations. In our case, we prefer the quadratic model for constructing our semi-quantitative images because Ge concentrations in the metal reached up to 2.5 wt% (i.e. 25,000 ppm). The quantification is limited by the 110 ppm (2σ) detection limit of the EPMA.

With a mean Ge concentration of 13,426 ppm in the metal and the standard error of the regression ($S_{y/x}$) of 138.3 ppm, this results in a

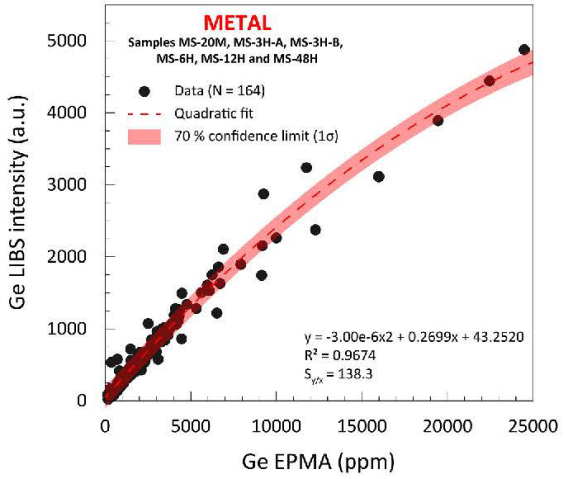


Fig. 4. Calibration curve for Ge in the metal phase, obtained from the intensity of the Ge LIBS emission line at 265.1 nm (arbitrary units) and Ge concentrations (ppm) measured by microprobe (LMV, Clermont-Ferrand). Upper and lower confidence limits indicate the 70 % confidence level.

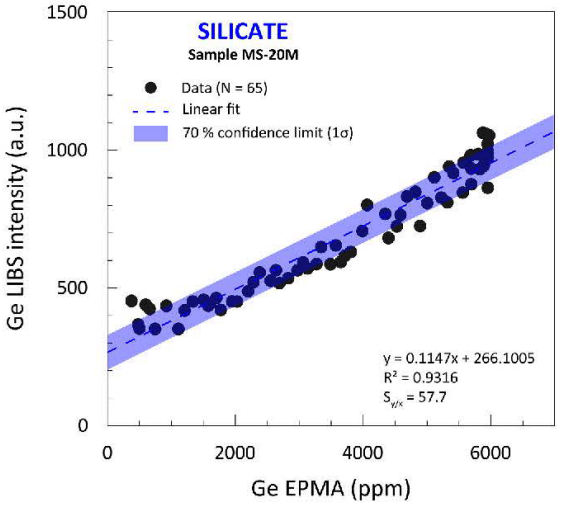


Fig. 5. Calibration curve for Ge in the silicate phase, obtained from the intensity of the Ge LIBS emission line at 265.1 nm (arbitrary units) and Ge concentrations (ppm) measured by microprobe. Upper and lower confidence limits indicate the 70 % confidence level.

relative error of approximately 1 % at the 70 % confidence level (1σ). The high R^2 value demonstrates the robustness of the calibration. Both of these factors indicate that the model predictions are precise and well within the acceptable range of measurement errors, making LIBS imaging a reliable tool for reconstructing semi-quantitative images from punctual EPMA.

3.2.2. *Silicate phase*

We applied the same approach to establish a Ge calibration for the silicate phase. Due to the heterogeneities in this phase, i.e. the presence of metal beads (see Section 3.1.), only one 1-mm-long profile at the bottom-center of sample MS-20 M (Fig. 6) was used to fit the μLIBS intensities. Because this sample had the highest Ge concentration in the silicate phase, this calibration covers the entire range of Ge concentrations measured in all samples.

Because the Ge concentrations in the silicate phases did not exceed 6000 ppm in any sample, we employed least-squares linear regression to construct our model (Fig. 5). The determination coefficient (R^2 = 0.9316) and standard error ($S_{y/x}$ of 57.7) are robust despite the multiple heterogeneities observed in the sample. We note that the *y*-intercept of the calibration curve for silicate glass is much higher compared to that for the metal matrices.

3.3. *Semi-quantitative maps*

The variations of Ge, Ni, Si, Fe, and Al concentrations in our samples are clearly visible in the qualitative μLIBS elemental maps. The relationships between the intensities of the elemental peaks and the Ge concentrations at individual points demonstrate that it is possible to transform the intensity maps into quantitative concentration maps [17]. We tested both the linear and quadratic calibration models for the metal phase but, given the large range of Ge concentrations (from hundreds of ppm to several wt%), selected the quadratic model to account for potential self-absorption. For the silicate phase, we selected the linear calibration model to produce semi-quantitative images (Fig. 6). We present for the first time semi-quantitative Ge maps of three experimental samples with distinct run times: MS-20 M (20 min), MS-3H-B (3 h), and MS-12H (12*h*). These maps are colorized from dark red (0 ppm) to yellow/white for the highest concentrations (18,000 ppm) in the metal and from dark blue (0 ppm) to light blue/white for the highest concentrations in the silicate (21,000 ppm). We note that the highest concentrations are not representative of the entire samples because the highest concentrations in the metal were measured at the metal–silicate interface, whereas those in the silicate were measured in the small metal beads (appearing as white dots within the silicate in Fig. 6). The metal–silicate interface and the exterior of the capsule are indicated by white outlines one pixel thick, although the metal–silicate interface overlaps the high Ge concentrations at the interface.

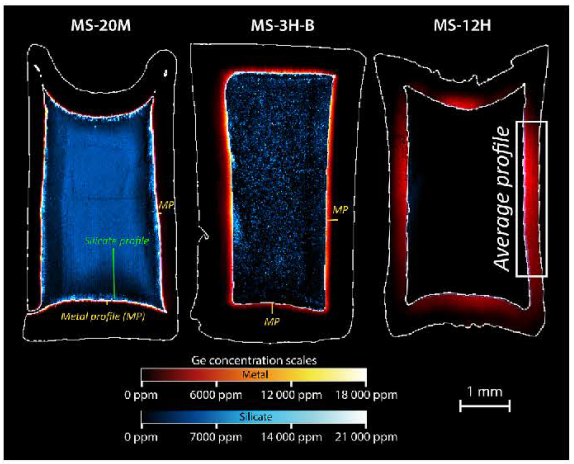


Fig. 6. Semi-quantitative Ge maps of three samples: MS-20 M (20 min), MS-3H-B (3 h), and MS-12H (12 h). These maps were obtained by applying our silicate (Fig. 5) and metal (Fig. 4) calibrations to the Ge μLIBS intensity images (Fig. 2). Orange lines correspond to the location of metal profiles (MP) that were used to construct the metal model. The green line corresponds to the location of the silicate profile used to construct the silicate model. Unique Ge concentration scales are shown for both phases. The white rectangle on sample MS-12H approximates the area from which average profiles were extracted. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

These three samples show the same characteristics identified from the intensity images (Fig. 2) concerning the Ge distribution within the different phases. Here, though, the calibrated color scales emphasize the contrast between areas rich in Ge and those where Ge concentrations are below the microprobe detection limit. This ensures better definition of the Ge diffusion front in the metal.

3.4. Average profiles

The high resolution and semi-quantitative concentrations of our Ge maps allowed us to produce average concentration profiles for the three samples shown in Fig. 6. The purpose of making average profiles for these large samples with extensive areas of interest is to mitigate sample heterogeneities and thereby increase precision in the calculation of Ge diffusion coefficients *D(Ge)*. In the metal, we averaged hundreds of profiles throughout the same side of an entire capsule. These profiles begin at the metal–silicate interface ($x_0 = 0$ μm) and progress towards the exterior edge of the metal capsules. To define x_0 for each profile, we used the Ni mask that was used to distinguish between the metal and silicate phases. The profile step was chosen to be 15 μm to match the resolution of our μLIBS intensity images. For each value of x ($x = 0$, $x =$ 15 μm, …), the μLIBS Ge intensities were averaged and converted to Ge concentrations using the quadratic calibration model (Fig. 4).

For instance, in the averaged profile of MS-3H-B, the value for line 1 (at x = 0 μm) was derived from 20 individual pixels, each representing one Ge (265.1 nm) intensity value per pixel. In comparison, the value for line 2 (at x = 15 μm) was obtained from 34 pixels (Supplementary Fig. S2). Since the distribution of Ge is not uniform across the entire width of the metal capsule, particularly in the outermost parts at the top and bottom and at the metal-silicate interface, the number of pixels considered in the average for each line may differ, represented by the white rectangle in Supplementary Fig. S2. After all average intensities were extracted, we applied our model to quantify Ge concentrations in ppm, allowing us to quantify Ge to the ppm level.

Using the 70 % confidence limits calculated for our metal calibration, we determined the minimum and maximum errors on the averaged Ge concentrations and the mean relative standard error for each sample: 1σ RSE = 8.7 % and 4.2 % for MS-3H-B and MS-12H, respectively. These propagated errors include the initial standard deviation of the microprobe measurements, the 10 % variability in the LIBS signal, and the resulting errors introduced by the quadratic fit at the 70 % confidence level. Although, they are notably higher than the mean relative standard deviation of microprobe measurements (1.9 % at the same confidence level), we stress that here, each Ge concentration value is averaged from approximately 200 profiles, mitigating all sample heterogeneities. We also constructed an average profile for the MS-20 M sample. However, the profile is only 60 μm long and, with a step size of 15 μm, the resulting profile could not be utilized to calculate a diffusion coefficient. Therefore, it will not be presented here. Furthermore, because our approach employing average profiles to study Ge diffusion is both novel and exploratory, only two samples were selected for the following discussion. It is beyond the scope of this study to present all the diffusion profiles; a more comprehensive investigation of the diffusion processes will be presented in a future contribution.

To calculate $D(Ge)_{metal}$ for samples MS-3H-B and MS-12H, we considered diffusion at 1 GPa and 1350 °C in a semi-infinite medium [35] from molten silicate to solid Fe—Ni metal with respective starting Ge concentrations of 3147 ppm and 0 ppm. For these samples, we obtained $D(Ge)_{metal}$ = 2.02E−13 ± 2.5E−14 m^2/s (MS-3H-B) and 4.03E−13 ± 3.6E−14 m^2/s (MS-12H).

4. Discussion

Our semi-quantitative Ge maps are a novel approach to studying experimental samples that simulate the thermodynamic conditions controlling core formation and planetary differentiation. Our results demonstrate that we can now image the progressive diffusion of Ge in $Fe_{90}Ni_{10}$ metal as analogous to iron meteorites and, more broadly, metallic planetary reservoirs.

4.1. Time efficiency and high-resolution of μLIBS imaging

We estimate the μLIBS acquisition time over three spectral ranges for a single sample, and the associated processing to produce the elemental images, to be a few hours; 2 h of scan per image and a few hours of processing (note that 6 images are processed at the same time in a single file). In contrast, traditional methods, particularly microprobe, require an average of 2.5 h to acquire a single concentration profile. Moreover, our LIBS imaging method, calibration of intensities to known concentrations, and averaging of diffusion profiles from hundreds of individual profiles significantly reduces acquisition time and uncertainties on concentration measurements by mitigating the impacts of sample heterogeneities on profile analysis. For example, acquiring 100 profiles by microprobe would take approximately 250 h, but only a few hours with μLIBS.

Another powerful advantage of the μLIBS is the high resolution (15 μm) when measuring trace element concentrations. Usually LA-ICP-MS technique is used to map trace elements with a very low detection limit. In our case, several LA-ICP-MS measurements on our samples show that the spot size should be between 73 μm with 5 Hz frequency and 133 μm and 10 Hz for the lowest concentrations, resulting in a deep ablation of the sample surface and very large spot sizes for a poor resolution compared to the LIBS'. Using μLIBS to map and quantify trace elements (especially Ge) allows us to combine all the benefit of the high-resolution of the electron microprobe with the low detection limits of the LA-ICP-MS, at the ppm level in our case.

4.2. Calibration curve distinctions

The calibration curves derived for the metal and silicate models show significant differences. These variations between the two calibration models arise from their distinct data distribution. Specifically, the metal model is built on an uneven data distribution, with many more data points at lower Ge concentrations, whereas the silicate model is built on a much more balanced data distribution. This suggests that greater precision is achieved at lower Ge concentrations in the metal phase, whereas the silicate model is optimized only within the specific concentration range addressed herein. The use of distinct calibration curves reinforces the need to use separate masks when generating intensity images.

4.3. Average profiles and Ge diffusion

Our Ge concentration profiles reflect Ge diffusion from the silicate to the metal, and represent the first attempt to study and quantify the chemical kinetics of Ge by calculating diffusion coefficients between metal and silicate. We obtained two different Ge diffusion coefficients for two different experiments (MS-3H-B and MS-12H). The two values show important variations outside the 2σ SE, with a factor 2 between samples at the same P and T. As the diffusivity is characteristic of the materials and conditions, it shouldn't change with time if held at the same conditions. We can easily explain these differences by the fact that the experiment at 3 h is not fully chemically equilibrated compared to the one at 12 h. For the further interpretations, only the value of Ge diffusion coefficient of the sample MS-12H will be used.

Nevertheless, only a few studies currently provide Ge diffusion coefficients in metals at different thermodynamic conditions (P, T) and for different diffusion modes: "volume diffusion" (lattice diffusion and self-diffusion) of Ge at 1 bar and 550–860 °C [36], and "grain boundary diffusion" between high-purity Fe metal and Fe—Ni metal in the IIA iron meteorite Coahuila (single crystal kamacite, a Ni-poor Fe—Ni metal phase) or in the metal phase the Springwater pallasite (olivine +

polycrystalline kamacite) at 1 bar or 1 GPa and 1150–1400 °C [37]. Ge self-diffusion coefficients at 1 bar (1E−22 to 1E−16 m^2/s) [36] are lower than Ge grain-boundary diffusion coefficients at 1 GPa in iron meteorites (1E−14 to 1E−13 m^2/s) [37] due to the different diffusion mechanisms. Consequently, our calculated Ge diffusion coefficients (2E-13 to 4E-13 m^2/s) are most comparable to those in iron meteorites and pallasites. Indeed, the mode of diffusion in our experiments resembles grain-boundary diffusion, implying that Ge diffusion is faster in cases where it diffuses between two distinct phases. Consequently, in the context of planetesimal formation [38,39], chemical equilibration of Ge between a silicate magma ocean and droplets of segregated liquid metal should be faster than between large ponds of metal at the base of the magma and the liquid core of a planetesimal.

Moreover, previously determined Ge diffusion coefficients in silica glass are strongly temperature dependent, with $D(Ge)_{silicate}$ varying between 6E−14 and 1E−16 m^2/s between 1400 °C and 1150 °C respectively [40], which are comparable to Ge volume diffusion in metal. In that case, Ge diffusion between a liquid silicate phase and a solid metal phase would also be faster than "Pure" diffusion of Ge in an amorphous silicate phase.

This study should be regarded as a preliminary exploration of the potential of combining semi-quantitative μLIBS with diffusion modeling. Further applications of this method will enable the determination of cooling rates of solidifying metals from Ge data, as previously done by comparing analyzed Ni profiles across taenite (Fe—Ni) lamellae with modeled Ni diffusion profiles in kamacite [41] to determine metallographic cooling rates for pallasites. We also expect that our approach could be extended to different phases (diffusion within a silicate phase and within a metal phase [37]) and different chemical exchange mechanisms other than pure diffusion (e.g., evaporation, crystallization dynamics, metal solidification, etc.). We will further extend this approach to experimental metal-silicate samples that will be performed under different P, T, fO_2 conditions to constrain processes of Ge distribution in reservoirs during planetesimal formation. Hence, this will also highlight the thermodynamic dependency of the Ge diffusion coefficient.

5. Conclusions

We developed a semi-quantitative μLIBS technique for the rapid, high-resolution characterization of elemental distributions in equilibrating, heterogeneous silicate–metal systems, here focusing on Ge diffusion from a silicate phase to a metallic phase in high temperature/high pressure experimental samples. The implementation of this method does not require extensive sample preparation, has a high analytical frequency (100 Hz), and this method is highly complementary to punctual spot analyses, while also providing a true 2D view of diffusion processes in centimeter-sized samples.

We cross-calibrated μLIBS analyses against punctual electron microprobe analyses to obtain quantitative, high-resolution Ge concentration maps capable of detecting concentrations down to a few hundred ppm. The μLIBS maps were quantified using phase-specific calibrations to avoid any bias resulting from differences in laser–matter interactions (similar to matrix effects). Because the Ge concentrations can be accurately quantified, this technique overcomes some limitations due to the time and analytical costs of traditional analytical methods. Indeed, we acquired detailed images and concentration profiles significantly faster (here, by ~2 orders of magnitude) than by microprobe alone, offering a substantial advantage over conventional methods. This time efficiency, as well as the ability to visualize diffusion fronts in materials analogous to those in planetary reservoirs under the conditions of planetesimal formation, represent significant advancements in the analysis of experimental petrology samples, as well as more complex geological or extraterrestrial samples.

The experimental metal–silicate setup used herein aimed to simulate the processes of metal–silicate differentiation in planetary bodies. The silicate phase represents a compositionally simplified shallow magma ocean of a planetesimal in its early stage of differentiation. Additionally, by using sealed metal capsules to prevent any evaporation, we simulated chemical exchanges at the core–mantle boundary deep beneath the surface of a planetesimal during its differentiation. Based on our Ge maps and averaged concentration profiles, we determined new metal–silicate Ge diffusivities at high pressure/high temperature.

Our sample-averaged profiles enabled us to quantify the migration of germanium from Ge-bearing silicate to metal. This approach allows for a more precise determination of Ge diffusion parameters than individual profiles. These parameters can then be used to identify time-constrained processes that ultimately shape the Ge concentrations in planetary metal and silicate reservoirs. Our method and results can be applied to different matrices (metal alloys and silicate glasses) in extraterrestrial samples to determine cooling rates, parent body sizes, and gain further understanding of chemical exchanges between metal and silicate phases, and between two different metal phases at the bottom of the magma ocean during planetesimal formation.

CRediT authorship contribution statement

Baptiste Le Bellego: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Formal analysis, Data curation. **Vincent Motto-Ros:** Visualization, Software, Resources, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **Béatrice Luais:** Writing – review & editing, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Funding acquisition, Conceptualization. **Cécile Fabre:** Writing – review & editing, Visualization, Validation. **Célia Dalou:** Writing – review & editing, Validation, Methodology, Conceptualization. **Pierre Condamine:** Validation, Methodology, Investigation. **Laurent Tissandier:** Methodology, Conceptualization.

Declaration of generative AI and AI-assisted technologies in the writing process

During the preparation of this work the author(s) used ChatGPT and DeepL in the writing process in order to improve the readability and language of the manuscript. After using this tool/service, the author(s) reviewed and edited the content as needed and take(s) full responsibility for the content of the published article.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Data availability

The original spectral LIBS datacubes can be shared upon request to the corresponding author.

Acknowledgments

We thank Delphine Lequin for the assistance on the experiments (CoMaX platform at CRPG), Jean-Luc Devidal (LMV – Clermont-Ferrand) for electron microprobe and LA-ICP-MS measurements and Julien Zollinger, Jacob Kennedy (IJL – Nancy) for metal rods manufacturing. Robert Dennen is thanked for his careful English editing of the manuscript. The authors acknowledge the ANR – France (French National Research Agency) for its financial support of the *Planet*GEM project (Grant#ANR-21-49CE-0011 to B.L.) and the Lorraine Earth and Environment Observatory (OTELo) 2021 program to B.L. and C.F. The authors thank the editor for efficient handling of the manuscript, and two anonymous reviewers for their constructive comments. This is CRPG

contribution n°2861.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107059.

References

[1] B. Luais, Isotopic fractionation of germanium in iron meteorites: significance for nebular condensation, core formation and impact processes, Earth Planet. Sc. Lett. 262 (2007) 21–36, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2007.06.031.

[2] B. Luais, Germanium chemistry and MC-ICPMS isotopic measurements of Fe–Ni, Zn alloys and silicate matrices: insights into deep earth processes, Chem. Geol. 334 (2012) 295–311, https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.017.

[3] O.J. Rouxel, B. Luais, Germanium isotope geochemistry, Rev. Mineral. Geochem. 82 (2017) 601–656, https://doi.org/10.2138/rmg.2017.82.14.

[4] R. Belissont, M.-C. Boiron, B. Luais, M. Cathelineau, LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac – saint-Salvy deposit (France): insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes, Geochim. Cosmochim. Ac. 126 (2014) 518–540, https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.10.052.

[5] A. Cugerone, B. Cenki-Tok, A. Chauvet, E. Le Goff, L. Bailly, O. Alard, M. Allard, Relationships between the occurrence of accessory Ge-minerals and sphalerite in Variscan Pb-Zn deposits of the Bossost anticlinorium, French Pyrenean axial zone: chemistry, microstructures and ore-deposit setting, Ore Geol. Rev. 95 (2018) 1–19, https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2018.02.016.

[6] A.J. Campbell, M. Humayun, Compositions of group IVB iron meteorites and their parent melt, Geochim. Cosmochim. Ac. 69 (2005) 4733–4744, https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.06.004.

[7] R. Belissont, M. Muñoz, M.-C. Boiron, B. Luais, O. Mathon, Distribution and oxidation state of Ge, cu and Fe in sphalerite by μ-XRF and K-edge μ-XANES: insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation, Geochim. Cosmochim. Ac. 177 (2016) 298–314, https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.01.001.

[8] R. Belissont, M. Munoz, M.-C. Boiron, B. Luais, O. Mathon, Germanium crystal chemistry in cu-bearing sulfides from Micro-XRF mapping and Micro-XANES spectroscopy, Minerals 9 (2019) 227, https://doi.org/10.3390/min9040227.

[9] A. Cugerone, B. Cenki-Tok, E. Oliot, M. Muñoz, F. Barou, V. Motto-Ros, E. Le Goff, Redistribution of germanium during dynamic recrystallization of sphalerite, Geology 48 (2020) 236–241, https://doi.org/10.1130/G46791.1.

[10] G. Florin, B. Luais, T. Rushmer, O. Alard, Influence of redox processes on the germanium isotopic composition of ordinary chondrites, Geochim. Cosmochim. Ac. 269 (2020) 270–291, https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.10.038.

[11] A. El Korh, B. Luais, M.-C. Boiron, E. Deloule, D. Cividini, Investigation of Ge and Ga exchange behaviour and Ge isotopic fractionation during subduction zone metamorphism, Chem. Geol. 449 (2017) 165–181, https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.11.017.

[12] G. Florin, O. Alard, B. Luais, T. Rushmer, Abundances of siderophile elements in H-chondrite metal grains: implications for the origin of metal in unequilibrated ordinary chondrites, Geochim. Cosmochim. Ac. 341 (2023) 1–15, https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.11.014.

[13] J. Coron, S. Papier, S. Decrée, V. Ferreira, L. Duponchel, J.M. Baele, Investigating critical metals Ge and Ga in complex sulphide mineral assemblages using LIBS mapping, Spectrochim. Acta B 219 (2024) 107004, https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.107004.

[14] D. Menut, P. Fichet, J.-L. Lacour, A. Rivoallan, P. Mauchien, Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples, Appl. Optics 42 (2003) 6063, https://doi.org/10.1364/AO.42.006063.

[15] H. Bette, R. Noll, High speed laser-induced breakdown spectrometry for scanning microanalysis, J. Phys. D Appl. Phys. 37 (2004) 1281–1288, https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/8/018.

[16] R. Noll, Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2012, https://doi.org/10.1007/978-3-642-20668-9.

[17] F. Trichard, L. Sorbier, S. Moncayo, Y. Blouët, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta B 133 (2017) 45–51, https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.04.008.

[18] C. Fabre, D. Devismes, S. Moncayo, F. Pelascini, F. Trichard, A. Lecomte, B. Bousquet, J. Cauzid, V. Motto-Ros, Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals, J. Anal. At. Spectrom 33 (2018) 1345–1353, https://doi.org/10.1039/C8JA00048D.

[19] C. Fabre, L. Marulier, B. Monfaredi, V. Motto-Ros, B. Bousquet, A. Eglinger, A. Tarantola, Exploring rare earth elements in complex microscopic mineral phases: inputs from µLIBS imaging, Spectrochim. Acta B 216 (2024) 106954, https://doi.org/10.1016/j.sab.2024.106954.

[20] V. Motto-Ros, S. Moncayo, F. Trichard, F. Pelascini, Investigation of signal extraction in the frame of laser induced breakdown spectroscopy imaging, Spectrochim. Acta B 155 (2019) 127–133, https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.04.004.

[21] L. Jolivet, M. Leprince, S. Moncayo, L. Sorbier, C.-P. Lienemann, V. Motto-Ros, Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging, Spectrochim. Acta B 151 (2019) 41–53, https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.008.

[22] C. Fabre, K. Trebus, A. Tarantola, J. Cauzid, V. Motto-Ros, P. Voudouris, Advances on microLIBS and microXRF mineralogical and elemental quantitative imaging, Spectrochim. Acta B 194 (2022) 106470, https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106470.

[23] T. Takahashi, B. Thornton, Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy signals of solids, Spectrochim. Acta B 138 (2017) 31–42, https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.09.010.

[24] J. El Haddad, E.S. de Lima Filho, F. Vanier, A. Harhira, C. Padioleau, M. Sabsabi, G. Wilkie, A. Blouin, Multiphase mineral identification and quantification by laser-induced breakdown spectroscopy, Miner. Eng. 134 (2019) 281–290, https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.02.025.

[25] A. Nardecchia, V. Motto-Ros, L. Duponchel, Saturated signals in spectroscopic imaging: why and how should we deal with this regularly observed phenomenon? Anal. Chim. Acta 1157 (2021) 338389 https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338389.

[26] L. Duponchel, A. Cugerone, M. Muñoz, V. Motto-Ros, Diagnosis and correction methods for spectral interference in the framework of LIBS imaging, Spectrochim. Acta B 207 (2023) 106758, https://doi.org/10.1016/j.sab.2023.106758.

[27] D.C. Rubie, F. Nimmo, H.J. Melosh, Formation of the Earth's Core, in: Treatise on Geophysics, Elsevier, 2015, pp. 43–79, https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00154-8.

[28] P. Condamine, S. Tournier, B. Charlier, E. Médard, A. Triantafyllou, C. Dalou, L. Tissandier, D. Lequin, C. Cartier, E. Füri, P.G. Burnard, S. Demouchy, Y. Marrocchi, Influence of intensive parameters and assemblies on friction evolution during piston-cylinder experiments, Am. Mineral. 107 (2022) 1575–1581, https://doi.org/10.2138/am-2022-7958.

[29] D. Fougerouse, A. Cugerone, S.M. Reddy, K. Luo, V. Motto-Ros, Nanoscale distribution of Ge in cu-rich sphalerite, Geochim. Cosmochim. Ac. 346 (2023) 223–230, https://doi.org/10.1016/j.gca.2023.02.011.

[30] A. Cugerone, B. Cenki-Tok, M. Muñoz, K. Kouzmanov, E. Oliot, V. Motto-Ros, E. Le Goff, Behavior of critical metals in metamorphosed Pb-Zn ore deposits: example from the Pyrenean axial zone, Miner. Deposita 56 (2021) 685–705, https://doi.org/10.1007/s00126-020-01000-9.

[31] V. Motto-Ros, E. Negre, F. Pelascini, G. Panczer, J. Yu, Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. Acta B 92 (2014) 60–69, https://doi.org/10.1016/j.sab.2013.12.008.

[32] A.C. Simon, T. Pettke, P.A. Candela, P.M. Piccoli, C.A. Heinrich, The partitioning behavior of as and au in S-free and S-bearing magmatic assemblages, Geochim. Cosmochim. Ac. 71 (2007) 1764–1782, https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.01.005.

[33] K. Righter, C. King, L. Danielson, K. Pando, C.T. Lee, Experimental determination of the metal/silicate partition coefficient of germanium: implications for core and mantle differentiation, Earth Planet. Sc. Lett. 304 (2011) 379–388, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.02.015.

[34] J. Siebert, A. Corgne, F.J. Ryerson, Systematics of metal–silicate partitioning for many siderophile elements applied to Earth's core formation, Geochim. Cosmochim. Ac. 75 (2011) 1451–1489, https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.12.013.

[35] J. Crank, The Mathematics of Diffusion, second ed., Oxford University Press, Oxford, 1975.

[36] G. Vogel, G. Hettich, H. Mehrer, Self-diffusion in intrinsic germanium and effects of doping on self-diffusion in germanium, J. Phys. C Solid State Phys. 16 (1983) 6197–6204, https://doi.org/10.1088/0022-3719/16/32/012.

[37] K. Righter, A.J. Campbell, M. Humayun, Diffusion of trace elements in FeNi metal: application to zoned metal grains in chondrites, Geochim. Cosmochim. Ac. 69 (2005) 3145–3158, https://doi.org/10.1016/j.gca.2005.01.010.

[38] M. Roskosz, B. Luais, H.C. Watson, M.J. Toplis, C.M.O. Alexander, B.O. Mysen, Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt, Earth Planet. Sc. Lett. 248 (2006) 851–867, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2006.06.037.

[39] D.C. Rubie, D.J. Frost, U. Mann, Y. Asahara, F. Nimmo, K. Tsuno, P. Kegler, A. Holzheid, H. Palme, Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the earth, Earth Planet. Sc. Lett. 301 (2011) 31–42, https://doi.org/10.1016/j.epsl.2010.11.030.

[40] M.V. Minke, K.A. Jackson, Diffusion of germanium in silica glass, J. Non Cryst. Solids 351 (2005) 2310–2316, https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.04.052.

[41] J. Yang, J.I. Goldstein, E.R.D. Scott, Main-group pallasites: thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin, Geochim. Cosmochim. Ac. 74 (2010) 4471–4492, https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.04.016.

Chapitre IV

La diffusion du Germanium entre métal et silicate

Chapitre IV – La diffusion du Germanium entre métal et silicate

I. Résumé de l'article en français 131

II. Article sous presse à *Geochimica et Cosmochimica Acta : The McDonough SI : Geochemical Insights into Planetary Evolution: from Core to Surface* 133

Chapitre IV – La diffusion du Germanium entre métal et silicate

Ce chapitre constitue une transition naturelle entre le développement analytique présenté précédemment, consacré à l'imagerie de la diffusion du germanium (Ge) à l'aide de la technique µLIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), et la quantification des processus de diffusion abordée dans le chapitre suivant. Après avoir démontré la faisabilité technique et les performances analytiques de la µLIBS pour résoudre à haute résolution les profils de diffusion du Ge dans les systèmes métal–silicate, il s'agit à présent d'exploiter ces développements afin de caractériser de manière quantitative la mobilité du Ge dans des conditions analogues à la différenciation planétaire. Ce chapitre présente donc une étude expérimentale dédiée à la quantification du coefficient de diffusion du Ge entre métal et silicate, dans un contexte de haute température, haute pression, et fugacité d'oxygène contrôlée. Cette étude est actuellement *sous presse* dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* dans le cadre du numéro spécial *The McDonough SI: Geochemical Insights into Planetary Evolution: from Core to Surface*. Elle s'inscrit dans une démarche visant à mieux comprendre les mécanismes de transport des éléments modérément sidérophiles lors de la formation des noyaux planétaires.

L'article inclus dans ce chapitre détaille les conditions expérimentales, les stratégies de modélisation des profils de diffusion, ainsi que les implications géochimiques des résultats obtenus dans le contexte de formation du noyau de corps planétaires. L'ensemble des informations supplémentaires et développements techniques associés à cette publication sont disponibles en **ANNEXE A2**.

I. Résumé de l'article en français

La ségrégation des noyaux métalliques à partir des manteaux silicatés au cours de la différenciation planétaire constitue un processus clé dans l'évolution chimique des corps telluriques. Un facteur critique contrôlant le partage métal-silicate durant cette étape réside dans le comportement diffusif des éléments modérément sidérophiles, qui régit les échelles de temps d'échange chimique. En tant qu'élément à la fois modérément sidérophile et modérément volatil, le Ge est particulièrement sensible aux conditions redox, à la pression, à la température et à la présence d'éléments légers dans la phase métallique, ce qui en fait un traceur idéal des processus de formation du noyau. Toutefois, les contraintes expérimentales sur la diffusion du Ge dans des conditions pertinentes de haute pression, haute température et faible fugacité d'oxygène demeurent limitées.

Dans cette étude, nous présentons de nouvelles mesures expérimentales des coefficients de diffusion du Ge dans du métal Fe-Ni et dans un liquide silicaté de type CMAS (CaO-MgO-Al2O3-SiO2), analogues respectivement au noyau et au manteau des planètes, dans des conditions de haute pression (0,5–1 GPa), de haute température (1350°C) et de faible fugacité d'oxygène (IW−5,4 à IW−1,5). Il a été observé que la diffusion du Ge est significativement plus rapide dans les liquides silicatés et métalliques ($\sim 10^{-11} m^2/s$) que dans le métal solide ($\sim 10^{-13} m^2/s$), le transport étant en outre influencé par la fugacité d'oxygène et la teneur en silicium du métal. En conditions fortement réductrices, des concentrations élevées en Si inhibent la diffusion du Ge dans le métal solide en réduisant la disponibilité des lacunes et en induisant une fusion partielle, conduisant à la formation de gouttelettes métalliques immiscibles qui agissent comme des puits localisés dans lesquels se concentrent préférentiellement le Ge.

Les calculs d'échelle de temps de diffusion indiquent que, pour des corps semblables à la Terre, les coefficients de diffusion du Ge à température relativement modérée (1350 °C) sont compatibles avec les durées de vie estimées des océans magmatiques (~20 ka), permettant ainsi l'atteinte de l'équilibre efficace entre métal et silicate. En revanche, pour des corps de type martien, caractérisés par des océans magmatiques de plus longue durée (1 à 100 Ma), un tel équilibre nécessiterait des températures plus élevées (~1800 °C) et/ou des processus additionnels tels que la convection turbulente ou la percolation du liquide.

Les résultats de cette étude soulignent l'importance de l'état redox et de la composition en éléments légers dans le contrôle des échanges métal-silicate, et mettent en évidence la nécessité de modèles intégrés thermodynamiques-cinétiques pour l'étude de la différenciation planétaire.

II. Article *sous presse* à *Geochimica et Cosmochimica Acta : The McDonough SI : Geochemical Insights into Planetary Evolution: from Core to Surface*

Experimental constraints on germanium diffusivity in metal and silicate phases during the core formation of planetesimals and terrestrial planets

Baptiste Le Bellego [a,*], Celia Dalou [a], Béatrice Luais [a], Pierre Condamine [b], Vincent Motto-Ros [c] and Laurent Tissandier [a]

[a] *Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France;* beatrice.luais@univ-lorraine.fr, celia.dalou@univ-lorraine.fr, laurent.tissandier@univ-lorraine.fr

[b] *Laboratoire Magmas et Volcans, Université Clermont Auvergne, CNRS UMR 6524, OPGC-IRD, F-63000 Clermont-Ferrand, France;* pierre.condamine@uca.fr

[c] *Institut Lumière Matière UMR 5306, Université Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, France;* vincent.motto-ros@univ-lyon1.fr

Corresponding author:* baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr

Abstract

The segregation of metallic cores from silicate mantles during early planetary differentiation is a key process shaping the chemical evolution of terrestrial bodies. A critical factor controlling metal-silicate equilibration during this stage is the diffusive behavior of moderately siderophile elements, which governs chemical exchange timescales. As a moderately siderophile and moderately volatile element, Ge is particularly sensitive to redox conditions, pressure, temperature, and the presence of light elements in the metal phase, making it an ideal tracer of core formation processes. However, experimental constraints on Ge diffusion under relevant high-pressure, high-temperature, and low oxygen fugacity conditions are lacking.

Here, we present new experimental measurements of Ge diffusion coefficients in Fe-Ni metal and silicate (CMAS) melt, analogous to planetary cores and mantles, under high-pressure (0.5 – 1 GPa), high-temperature (1350 °C) conditions and low oxygen fugacities (IW-5.4 to IW-1.5). Ge diffusion in liquid silicate and liquid metal was found to be significantly faster ($\sim 10^{-11}$ m^2/s) than in solid metal ($\sim 10^{-13}$ m^2/s), with transport further influenced by oxygen fugacity and Si content. Under highly reducing conditions, high Si concentrations inhibit Ge diffusion in solid metal by reducing vacancy availability and inducing partial melting, forming immiscible metal droplets that act as localized Ge sinks. Diffusion timescale calculations indicate that, for Earth-like planets, even at high temperatures (1800 °C), estimated equilibration times are too long for large

metal fragments (>10 m) to fully equilibrate before descending to the core. Thus, additional processes such as turbulent convection or percolation are required for efficient metal–silicate exchange. In contrast, on Mars-like bodies with long-lived magma oceans, solely diffusion, even at low temperature (1350 °C), could be sufficient to equilibrate large metal fragments.

Keywords: Diffusion, germanium, metal-silicate partitioning, core formation, high pressure experiments

1. Introduction

The chemical evolution of terrestrial planets, moons, and small planetary bodies critically depends on the segregation of a metallic core from the silicate mantle during early differentiation (O'Neill, 1991; Wade and Wood, 2005; Schönbächler et al., 2010; Rubie et al., 2011, 2015; Siebert et al., 2011; Vogel et al., 2018; Sossi et al., 2019, 2020). Core-mantle differentiation is governed by both physical processes, such as metal segregation and gravitational settling within a magma ocean, and chemical equilibration between the metal and silicate phases, which occurs over timescales controlled by the diffusion rates of individual elements (Rubie et al., 2015). Under reducing conditions, a dense metallic melt segregates from the silicate, forming small, immiscible Fe-rich droplets that then migrate toward the center of the planetesimal as diapirs due to their greater density (Shi et al., 2013). However, metal-silicate segregation can be disrupted by major impact events involving large differentiated bodies. Depending on the impactor's size and the prevailing conditions, fragments of the impactor's metallic core may descend through the magma ocean and emulsify with the planetesimal's forming core without achieving full chemical equilibration (Wade and Wood, 2005; Rubie et al., 2011, 2015; Siebert et al., 2013; Deguen et al., 2014).

The diffusive behaviors of siderophile elements between metal and silicate phases are central for constraining the kinetics of core formation (O'Neill et al., 1995; Jana and Walker, 1997; Righter and Drake, 1999; Fleet et al., 1999; Li and Agee, 2001). The diffusion coefficients of siderophile elements are primarily governed by thermodynamic parameters, most notably temperature (e.g. Righter et al., 2005). Although numerous studies have investigated diffusion in metallic systems, relatively few have explored conditions directly relevant to early planetesimal differentiation: specifically, elevated temperatures (~1400 °C) and pressures (~1 GPa), low oxygen fugacity (fO_2) conditions typical of core-formation conditions (~IW-3 to IW, reported in log units relative to the iron-wüstite buffer, IW), and Fe-Ni alloy compositions representative of natural core-forming materials (Fig. 1). Even fewer studies have investigated diffusion in metal-silicate systems, in which typically siderophile elements can partition simultaneously into both phases under certain conditions. As established by previous studies (e.g., Righter et al., 2005; Watson et al., 2008; Watson and Watson, 2001), diffusion rates increase markedly with increasing temperature because higher temperatures enhance atomic mobility. In contrast, pressure has a relatively limited impact on diffusion, with, for example, only small differences observed between experiments conducted at 1 GPa and 10 GPa in the $Fe_{90}Ni_{10}$ system (Watson et al., 2008). For most

siderophile elements, diffusion coefficients are higher under reducing conditions, consistent with their affinities for metal-rich environments. However, for multivalent elements such as Re, Os, and Pt (highly siderophile elements), diffusion coefficients can increase under oxidizing conditions due to valence state changes that affect elemental mobility (Righter et al., 2005). Finally, the composition of the medium significantly effects diffusion: diffusion coefficients vary by several orders of magnitude depending on whether the medium is a synthetic metal alloy, an iron meteorite, a silicate melt, or a single-crystal phase (e.g., Fig. 1; Wai et al., 1968; Vogel et al., 1983; Mehrer et al., 1997; Watson and Watson, 2003; Righter et al., 2005; Minke and Jackson, 2005; Watson and Baxter, 2007; Neumann and Tuijn, 2009).

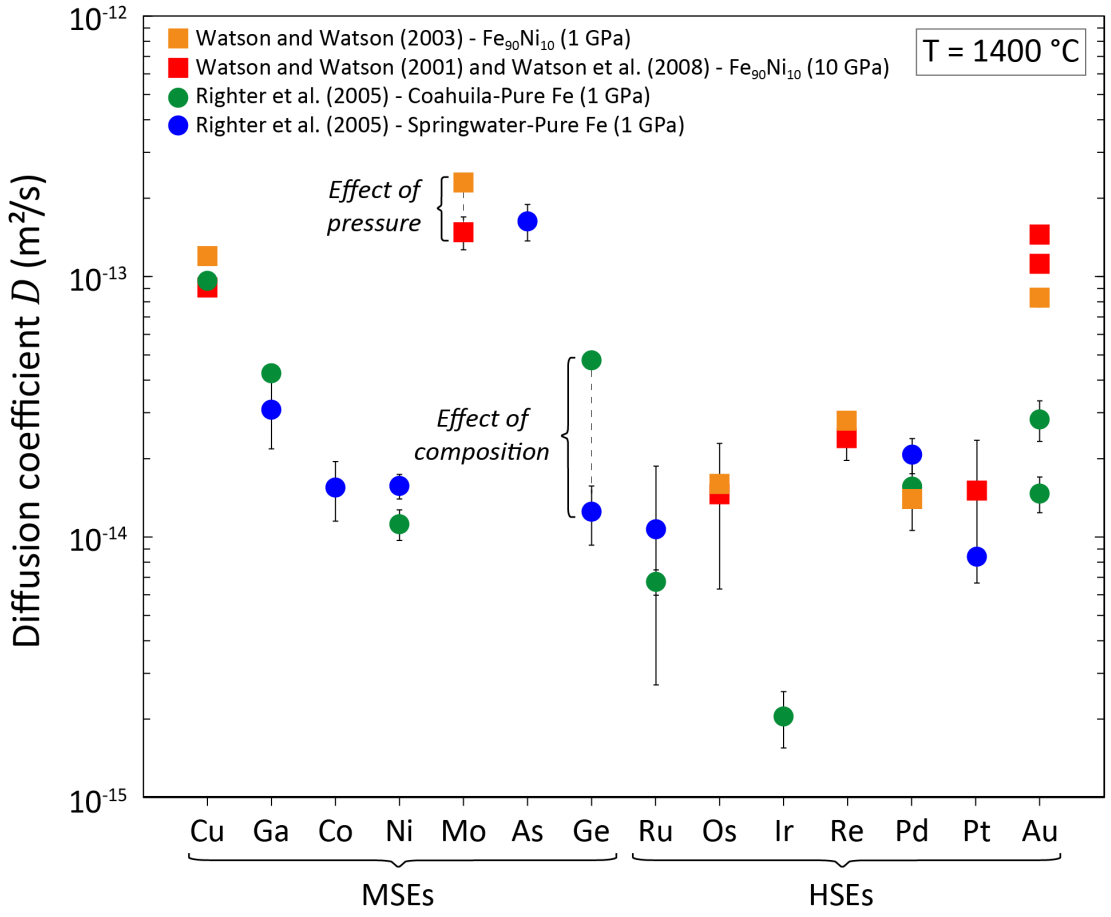


Figure 1. Diffusion coefficients of siderophile elements in solid metal alloys at 1400 °C, arranged by increasing metal affinity with moderately siderophile elements (MSEs: Cu, Ga, Co, Ni, Mo, As, Ge) to the left and highly siderophile elements (HSEs: Ru, Os, Ir, Re, Pd, Pt, Au) to the right. Data shown in orange squares (diffusion in $Fe_{90}Ni_{10}$ at 1 GPa; Watson and Watson, 2003) and red squares (diffusion in $Fe_{90}Ni_{10}$ at 10 GPa; Watson et al., 2008; Watson and Watson, 2001) highlight pressure effects. Data shown in green circles (diffusion between the Coahuila iron meteorite and pure Fe at 1 GPa; Righter et al. 2005) and blue circles (diffusion between the Springwater iron meteorite and pure Fe at 1 GPa; Righter et al. 2005) highlight compositional effects.

Despite extensive experimental studies, the concentrations of some siderophile trace elements observed in Earth's mantle remain difficult to reconcile with current models. For example, the model of continuous core formation with increasing oxygen fugacity (Siebert et al., 2011) accounts for several moderately siderophile elements (e.g., Ni, Co, W), but fails to reproduce mantle concentrations of Ga and Ge. More recently, the Ga concentration of the bulk silicate Earth was reproduced by combining higher pressure models with the introduction of light elements (Si and S) into the core during its formation (Blanchard et al., 2015). Nonetheless, models incorporating light elements (Si, S, C) into the metallic phase (Righter et al., 2017) or correcting for the activity of Si during partitioning (Vogel et al., 2018) cannot reproduce observed mantle Ge abundances. These limitations highlight our incomplete understanding of the mechanisms controlling Ge partitioning during core formation.

Germanium has long been employed as a key tracer in cosmochemistry, with its volatile behavior provided critical constraints on nebular condensation processes by classifying iron meteorites used as proxies for planetary cores (Wai and Wasson, 1979). Its siderophile behavior – initially examined alongside Ni in the Ge-Ni classification of iron meteorites (e.g. Wasson, 1974; Scott and Wasson, 1975; Choi et al., 1995), as well as with variations in Ir and Au abundances (e.g. Wasson and Kallemeyn, 2002) – has also offered insights on the origin and formation processes of iron meteorites. As a complementary approach, germanium isotopes have emerged as robust tracers for differentiating iron meteorite formation processes, notably through Ge partitioning within planetesimal cores and volatilization during impact events (Luais, 2007), a finding lately corroborated by Wölfer et al. (2025). More recently, Ge has been used to model core formation in terrestrial and planetary contexts (Siebert et al., 2011; Righter et al., 2011; Vogel et al., 2018; Sossi et al., 2019; Mare et al., 2020). Indeed, Ge is moderately siderophile, strongly partitioning into metal under reducing conditions with the metal-silicate partition coefficient ranging from 10 to 10^4 (e.g., Righter et al., 2011; Schmitt et al., 1989) under increasingly reducing conditions (Schmitt et al., 1989; Holzheid et al., 2007; Kegler and Holzheid, 2011; Righter et al., 2014). It is also moderately volatile, with a 50% condensation temperature of ~ 825 - 883 K (Wai et al., 1968; Lodders, 2003; Wood et al., 2019). Experimental studies also suggest that pressure significantly impacts Ge partitioning at high pressures (3 to >20 GPa), highlighting its relevance to deep planetary processes (Holzheid et al., 2007; Baldini et al., 2011; Mare et al., 2020, 2021), whereas the role of temperature remains less well constrained due to sparse experimental data (Righter et al., 2011, 2014). Accordingly, Ge is a valuable probe of core-mantle equilibration due to its sensitivity to pressure, temperature, redox conditions, and the presence of light elements (S, Si, O, C; Tuff et al., 2011; Badro et al., 2014; Blanchard et al., 2015; Righter et al., 2017).

Previous experimental studies on Ge diffusion have been limited both in number and scope. Existing data primarily focus on self-diffusion in Ge-rich matrices, such as single-crystal Ge (Vogel et al., 1983) and silica glass (Minke and Jackson, 2005), or on diffusion between similar metallic phases. For example, Righter et al. (2005) investigated Ge diffusion in Fe-metal systems at both 1 bar and 1 GPa, but these experiments involved diffusion between chemically similar metal media rather than across distinct phase boundaries. As such, current diffusion data provide

limited insight into Ge mobility across metal-silicate interfaces — particularly under variable conditions of high-pressure, high-temperature, and reducing conditions relevant to planetesimal differentiation (*e.g.* Vesta core formation conditions fO_2 = IW-2.2, Righter and Drake, 1996; *T* up to 1673K, Formisano et al., 2013; and, $P \leq 1$ kbar, Righter and Drake, 1996; Cartier et al., 2024). The lack of such data represents a significant gap in our understanding of how Ge behaves during early core formation. In this context, Le Bellego et al. (2024) used laser-induced breakdown spectroscopy (μLIBS) imaging to produce high-resolution, semi-quantitative maps of Ge diffusion across metal-silicate interfaces under high-pressure and high-temperature conditions. Their work yielded the first experimental diffusion coefficient of Ge in Fe-Ni alloys at 1 GPa and 1350 °C, highlighting the importance of local equilibration processes and the potential of optical microanalysis for quantifying trace element mobility in planetary analog materials.

Building upon the work of Le Bellego et al. (2024), we present new experimental measurements of Ge diffusion between silicate glasses and metallic Fe-Ni capsules under high-pressure (0.5–1 GPa), high-temperature (1350 °C), and variable oxygen fugacity conditions (IW-5.4 to IW-1.5) simulating early core-mantle segregation. We aim to quantify Ge diffusion in both solid and liquid metal phases, explore the impact of light elements such as Si, and refine our understanding of Ge mobility during differentiation processes in early planetesimals and, to a first order, early planetary bodies.

2. Experimental procedures

We performed a series of experiments using synthetic CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2 (CMAS) glasses of anorthite-diopside eutectic composition in Fe-Ni metallic capsules (Le Bellego et al., 2024) to simulate Ge partitioning between metal and silicate during planetesimal formation.

The CMAS glass was ground to a powder and doped with a Ge standard solution (10,200 μg/g, Aldrich Chemical Co., USA) calculated to achieve an initial bulk Ge concentration of 4500 μg/g. The doped powder was then melted in a platinum crucible at 1400 °C in a muffle furnace (CoMaX analytical platform, CRPG, Nancy) for 15 minutes to incorporate the Ge into the silicate matrix. During this melting step, a partial loss of Ge occurred via evaporation, resulting in a final bulk Ge concentration of 3147 μg/g (determined by ICP-MS analysis with 2σ SD < 5%, Service d'Analyses des Roches et des Minéraux, CNRS analytical facilities, CRPG-Nancy) in the starting silicate material, which was then ground to a powder for loading into the capsules.

The Fe-Ni capsules were made to encapsulate the silicate powder under high-pressure and high-temperature conditions. These capsules were synthesized from Fe and Ni pellets (K. J. Lesker Company, 99.95% and 99.995% purities, respectively, 0.25 inches in diameter and length) using a vacuum-pulling technique (IJL, Nancy). Metal capsules 0.3 mm thick were loaded with ~50 mg of the doped CMAS starting powder and sealed via micro-plasma welding. This design ensured that the capsules remained hermetically sealed during the experiments, preventing contamination and Ge evaporation.

Piston-cylinder experiments were conducted using a Mavo press LPC 250-300/50 (CoMaX platform, CRPG, Nancy) at 1350 °C, under varying pressures, and oxygen fugacities (fO_2) conditions. Time series experiments (run prefix 'MS-') were conducted at 1 GPa, with fO_2 buffered by the Fe-Ni capsule. Experimental durations ranged from 20 minutes to 140 h, enabling Ge diffusion from the Ge-doped silicate melt into the solid metallic phase. Two replicate experiments were performed for a duration of 3 h (MS-3H-A and MS-3H-B) to assess experimental reproducibility. To assess pressure effects on Ge diffusion, one experiment (P-05) was conducted at 0.5 GPa for 6 h using the same starting material. This pressure was deliberately reduced from 1 GPa to 0.5 GPa to explore the influence of pressure on diffusion behavior and to avoid silicate crystallization, which was observed in a separate experiment conducted at 2 GPa. Based on the successful outcome of P-05 — where diffusion profiles were well preserved and no crystallization occurred — a series of additional experiments (run prefix 'F-') was conducted at the same pressure (0.5 GPa) and temperature (1350 °C) for 6 h. This ensured consistent conditions across runs and allowed P-05 to serve as a direct reference point for interpreting results from the fO_2 series. These conditions were selected based on the time series experiments, which indicated that near-equilibrium was achieved within 6 h. To vary fO_2, two runs incorporated Si^0-doped silicate powder (5 wt.% and 10 wt.%, Prolabo, 99.5% purity) to reach lower fO_2 than in the time series experiments and another incorporated 3 wt.% Fe_2O_3 (Merck, 99.995% purity) to increase fO_2.

3. Analytical methods

After completing the experiments, the capsules were cut vertically in two equal halves using a wire saw. One half was embedded in epoxy resin and polished to a surface finish of 0.25 µm using nylon pads and diamond pastes; the other half was preserved for isotopic analyses in a forthcoming study. The major element compositions of the metal and silicate phases (Table S1) were analyzed using a CAMECA SxFive Tactics electron microprobe at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). To better constrain elemental partitioning under our experimental conditions, Si was analyzed in the metal because it becomes siderophile under very reducing conditions (e.g., Kilburn and Wood, 1997; Ziegler et al., 2010). Similarly, FeO was measured in the silicate to both assess Fe diffusion from the capsule and enable calculation of the oxygen fugacity in our experiments, which was buffered by the Fe-Ni capsule.

Elemental analyses of Fe, Ni, Si, and Ge in metallic samples were performed at 15 kV and 15 nA using a beam focused to ~1 µm diameter. Counting times were 10 s on peaks and backgrounds (5 s before and after), except for Ge, which was analyzed at 200 nA for 10 s (on peak) and 30 s (background, i.e., 15 s before and after) on two TAP spectrometers. The Ge detection limit was 110 ± 42 µg/g, with a standard deviation (SD) of 72 µg/g. High-purity metal standards (Fe, Ni, Si, Ge; CAMECA) were used for calibration. All element concentration profiles were measured in two regions of the metallic capsules: halfway up the capsule height and at the lower center. For the time series experiments, profiles shorter than 280 µm were acquired at 5 µm increments (10 profiles), those of intermediate length (≤ 560 µm) at 10 µm increments (4 profiles, including 12 h

and 48 h experiments), and the four longest profiles up to 640 μm (24 h and 140 h experiments) at 20 μm increments. For the pressure and fO_2 series, profiles were acquired at 20 μm increments. Profiles were measured outward from the silicate-metal interface until Ge levels dropped below the detection limit.

For silicate phases, major element (Si, Ca, Mg, Al, Fe) and Ge concentrations were analyzed as above (15 kV, 15 nA, ~1 μm beam), with on-peak and background counting times of 10 s for major elements and 30 s on-peak and background counting times for Ge. Calibration standards included wollastonite (Si, Ca), forsterite (Mg), orthoclase (Al), fayalite (Fe), and GeO_2 (Ge). The Ge detection limit was 297 ± 6 μg/g (2σ SD = 213 μg/g). Only the silicate phases in MS-20M (~6000 μg/g Ge) and MS-1H (~365 μg/g Ge) contained detectable Ge. Germanium concentration profiles were measured outward from the center to the same capsule-silicate boundary locations as the metal concentration profiles. The concentration profile on the right side of sample MS-20 was measured at 5 μm increments, while the profile at the bottom was acquired at 20 μm increments.

High-resolution elemental imaging of both metal and silicate phases was performed using μLIBS technique following the methodology detailed in Le Bellego et al. (2024) and summarized here. For three experimental samples (MS-20M, MS-3H-B, MS-12H; see Fig. 6 in Le Bellego et al., 2024), multi-elemental maps were acquired at high spatial resolution (~15 μm) and processed using a calibrated concentration model to generate semi-quantitative elemental distributions. From these maps, hundreds of individual profiles from the same side of each capsule were extracted and averaged to construct a single, representative diffusion profile for each sample. This large-scale averaging minimizes the effects of local heterogeneities and enhances the precision on Ge diffusion coefficient (D(Ge)) calculations.

4. Results

4.1. Sample compositions and textures

Experimental conditions for time series and *f*O2 series runs and major element compositions of the metal and silicate phases are reported in Table 1 and in Supplementary materials Table S1, respectively. The oxygen fugacity was calculated following Kegler and Holzheid (2011) and is expressed relative to the IW buffer.

In the time series experiments, the metal composition remained nearly identical to the starting material, with consistently low Si concentrations (~0.02–0.04 wt.%) across all durations up to 140 h, at which the Si concentration in the metal increased significantly to 0.42 wt.%. This enrichment likely simply reflects more extensive Si diffusion from the silicate into the metal over the prolonged experimental duration. In the low fO_2 experiments (F01 and F02, IW-5.2 and IW-5.4, respectively), Si concentrations in the metal phase were significantly higher (up to 3.08 wt.%), also resulting in proportional decreases in Fe and Ni concentrations. In contrast, at higher fO_2 (F-04, IW-1.5), major element composition of the metal phase remained nearly unchanged from that of the starting material, with the Si content being below the detection limits.

Table 1. Experimental conditions for time series and *f*O2 series runs at 1350°C

Samples	Pressure	IW[a]	Duration
Time series			
MS-20M	1	-3.2	20 min
MS-1H	1	-2.9	1
MS-3H-A	1	-2.6	3
MS-3H-B	1	-2.8	3
MS-6H	1	-2.5	6
MS-12H	1	-2.6	12
MS-24H	1	-2.1	24
MS-48H	1	-2.5	48
MS-140H	1	-2.8	140
***f*O$_2$ series**			
F-01	0.5	-5.2	6
F-02	0.5	-5.4	6
F-04	0.5	-1.5	6
P-05	0.5	-2.3	6

[a] Oxygen fugacity was calculated following Kegler and Holzheid (2011) using $\Delta IW = 2\log\left(\frac{X_{FeO}\times 1.7}{X_{Fe}}\right)$, with γ_{FeO} = 1.7 (Holzheid et al., 1997) and γ_{Fe} = 0.9995 in Fe-Ni alloys (Metal Activity Calculator; http://norrisau.org/expet/metalact/). An uncertainty of ±0.5 log units is considered in the calculated ΔIW values, which is a typical error margin for such estimations under uncontrolled *f*O$_2$ experimental conditions.

In the time series experiments, concentrations of SiO_2, CaO, Al_2O_3, and MgO in the silicates remained relatively constant compared to the starting silicate material (CMAS-02), indicating limited exchange of these major oxides with the metal phase. In contrast, FeO concentrations increased from 1.33 wt.% at 20 minutes to 3.02 wt.% at 48 h. This reflects the gradual diffusion of Fe from the metal into the silicate over time. The samples MS-24H and MS-140H do not follow this trend (4.64 wt.% and 2.21 wt.%, respectively), likely because of crystallized phase formation, which is addressed in detail in the following section.

In the low *f*O$_2$ experiments (F-01 and F-02), FeO contents were substantially lower than those in the time series experiments (0.11–0.12 wt.%) and closer to the nominally FeO-free starting composition. This reflects the highly reduced conditions, under which oxygen availability is limited and iron remains largely in its metallic form (Fe^0), rather than oxidizing to Fe^{2+}. As a result, less Fe is available to diffuse into the silicate melt as FeO. Conversely, the SiO_2 concentrations in these runs were slightly elevated (~52.2 wt.%) which can be expected because Si^0 was added to the starting material to lower *f*O$_2$. At higher *f*O$_2$ (F-04), the FeO concentration in the silicate phase reached 8.91 wt.%, much higher than in all other experiments; again, this is to be expected because Fe_2O_3 was added to the starting silicate to increase *f*O$_2$.

The time series samples were previously described by Le Bellego et al. (2024) and are summarized here. Both metal and silicate phases exhibit homogeneous major element compositions, indicating that chemical equilibrium was achieved. Most samples display well-quenched silicate glass, with two exceptions: MS-24H contains clinopyroxene crystals 5–25 µm in size, whereas MS-140H contains quenched clinopyroxene in association with Fe-rich metal beads (see Supplementary Fig. S1).

In the high fO_2 experiment (F-04; Fig. 2), the µLIBS image (Fig. 2B) reveals extensive Ge diffusion from the silicate into the metallic capsule, leaving the silicate phase depleted in Ge. From the metal-silicate interface outward into the metal, a continuous Ge-rich band ~250–300 µm wide marks the largely uniform Ge diffusion front in the metal phase. Distinct areas of high Ge concentration in the metal occurred where large metal beads (~100–175 µm) had been present but were lost during polishing (Fig. 2A).

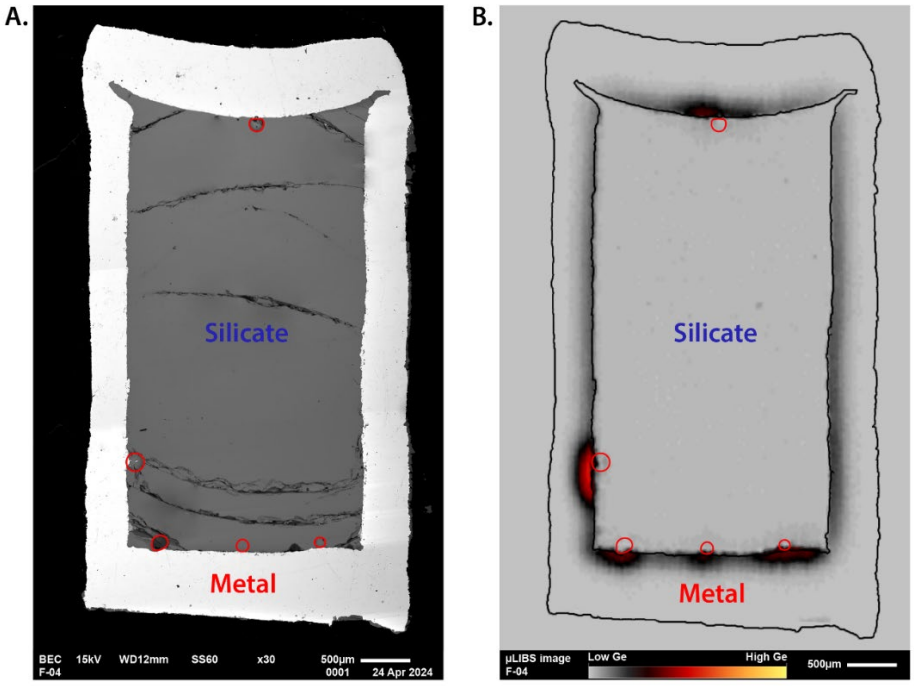


Figure 2. Sample F-04 (0.5 GPa, 1350 °C, IW–1.5, t = 6 h). (A) Backscattered electron (BSE) image of the entire sample. Red circles indicate the original locations of large metal beads (~100–175 µm) that have been lost during polishing. The silicate glass displays horizontal fractures caused by decompression after the piston-cylinder experiment. (B) High-resolution (~15 µm) µLIBS semiquantitative Ge map. The color scale indicates Ge concentration, with gray and yellow corresponding to the lowest and highest Ge contents, respectively. The black outlines of the metallic capsule were reproduced from the BSE image.

The low fO_2 experiments (F01 and F02) exhibited partial melting of the Fe-Ni capsule, as evidenced by structural deformation (Fig. 3A); all other experiments maintained their rectangular shapes. This phase segregation is consistent with the known influence of Si on Fe-Ni alloys, decreasing their melting temperature (e.g., Morard et al., 2011; Witusiewicz et al., 2023; Zhang et

al., 2018). Indeed, both low fO_2 experiments displayed Si-rich blebs trapped at the solid-liquid metal interface (Fig. 3B).

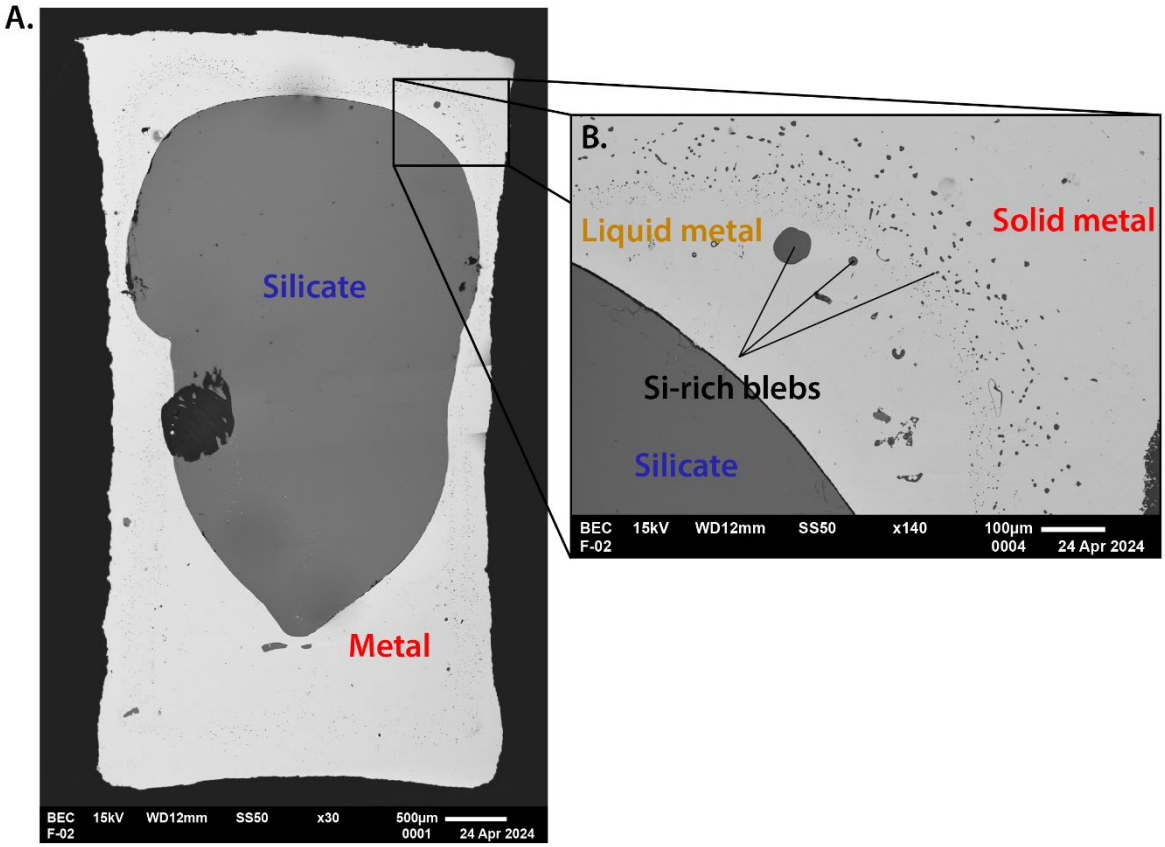


Figure 3. Sample F-02 (0.5 GPa, 1350 °C, IW−5.4, t = 6 h). (A) BSE image of the entire sample, acquired at Scanning Electron Microscope and Microprobe facility (MeMi)–CRPG, Nancy. The large black region on the left is an artifact of the carbon coating preparation and not part of the sample. The image reveals structural distortion because the original metal capsule was rectangular (cf. Fig. 2A). (B) Magnified view (4.5× zoom) of the area outlined by the black box in (A). Black lines indicate Si-rich blebs trapped in the liquid metal, marking the boundary between the liquid and solid metal phases. The major element compositions of the biggest blebs are provided in Supplementary Table S1.

4.2.Germanium concentration profiles

Diffusion profiles for all experimental samples were determined by electron microprobe analyses and using a µLIBS concentration model (Le Bellego et al., 2024) to obtain sample-averaged profiles for runs MS-20M, MS-3H-B, and MS-12H. Whereas Fe and Si do not show any concentration variations in the silicate and metal phases, respectively, Ge exhibits diffusion trends in both phases (Figs. 4, 5). As Ge diffuses from the silicate into the metal, it initially accumulates at the metal-silicate interface, resulting in locally increased Ge concentrations within the first micrometers of the metal phase (Fig. 5). From 20 minutes to 1 hour, the Ge concentration at the metal-silicate interface increases to a peak of approximately 1.2 wt.%. After 3 h, the Ge

concentration at the interface gradually decreases to around 1800 µg/g after 140 h. The replicate 3-h experiments produce identical diffusion profiles, confirming the reproducibility of our experiments (Fig. 4). The observed change in Ge concentration at the metal–silicate interface could be attributed to (1) redox variations induced by Fe back-diffusion into the silicate, and (2) pronounced contrasts in diffusivity between the solid metal and liquid silicate phases. Indeed, at short durations (~20 min), Ge accumulates at the interface but shows little penetration into the metal. After ~1 h, interfacial enrichment increases, though diffusion into the metal remains limited by density and diffusivity contrasts. At longer durations, interfacial Ge decreases as it progressively diffuses into the metal, producing broader Ge profiles consistent with time-dependent equilibration.

Over time, the diffusion profiles in the metal become progressively smoother, achieving a nearly flat concentration gradient after 48 h. We measured increasingly long profiles with increasing experimental duration because Ge diffusion front progressed toward the outer edge of the capsule, gradually extending the profile length over time. Exceptions to the trend of increasing profile length were at 48 h, where the initial capsule walls were thinner (~250 µm), and at 24 h, where the capsule walls were thicker (~500 µm).

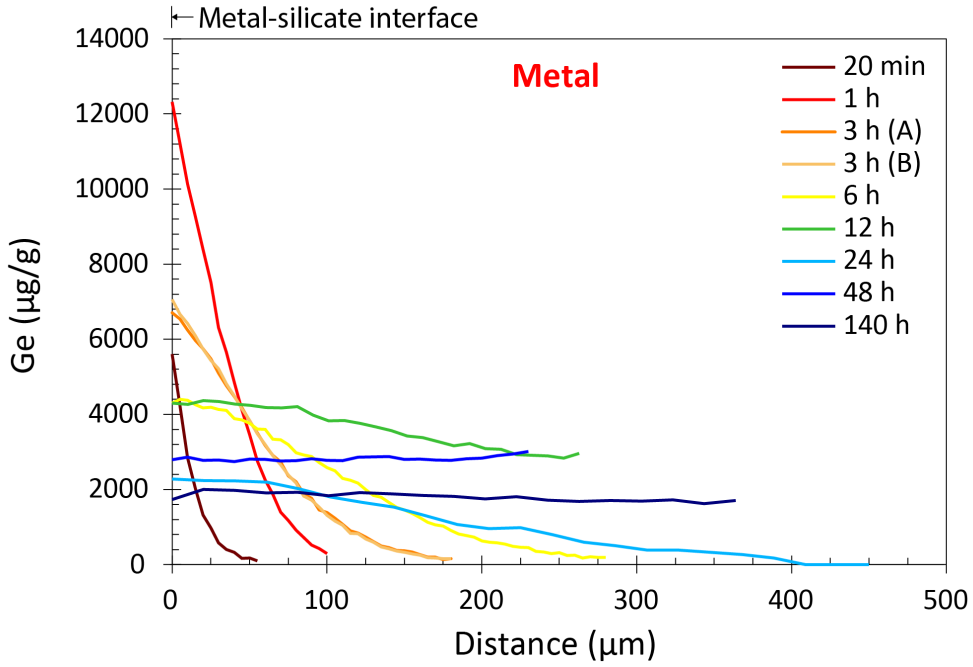


Figure 4. Germanium concentration (µg/g) profiles across all time series samples, determined by electron microprobe analysis (LMV, Clermont-Ferrand). All profiles were measured outward from the metal-silicate interface into the metallic capsule, perpendicular to the capsule's height. The metal-silicate interface is indicated by the arrow above the top-left corner of the graph. The profiles obtained in the 3-h replicate experiments are nearly identical, confirming the reproducibility of our experiments.

In the longest experiments (48 h and 140 h), the Ge diffusion front seems to extend to the outer edge of the metallic capsule. Therefore, to confirm that no significant Ge loss occurred during our experiments, we verified that Ge did not reach the outer part of the capsule (Supplementary Fig. S2).

In run MS-20M, the short experimental duration was sufficient to homogenize major elements but not Ge within the silicate phase. This incomplete equilibration enabled the determination of Ge diffusion profiles. The Ge content of the silicate plateaued at ~6000 µg/g Ge in the center of the capsule (−1000 µm, Fig. 5) and gradually decreased toward the metal-silicate interface, reaching the detection limit at −60 µm. Closer to the metal-silicate interface, we observed a narrow band containing abundant Fe-rich metal beads (shaded gray, Fig. 5) and a localized Ge enrichment toward the interface (dark gray symbols, Fig. 5), suggesting that Ge accumulated in this region, concentrated within the metal beads and/or accumulated in the silicate at the interface. In the metal phase, the Ge concentration peaked near 10,000 µg/g immediately adjacent to the interface and rapidly declined to very low values within 60 µm. This pattern reflects fast Ge diffusion from the silicate into the metal, briefly accumulating at the interface before more gradually diffusing into the metal.

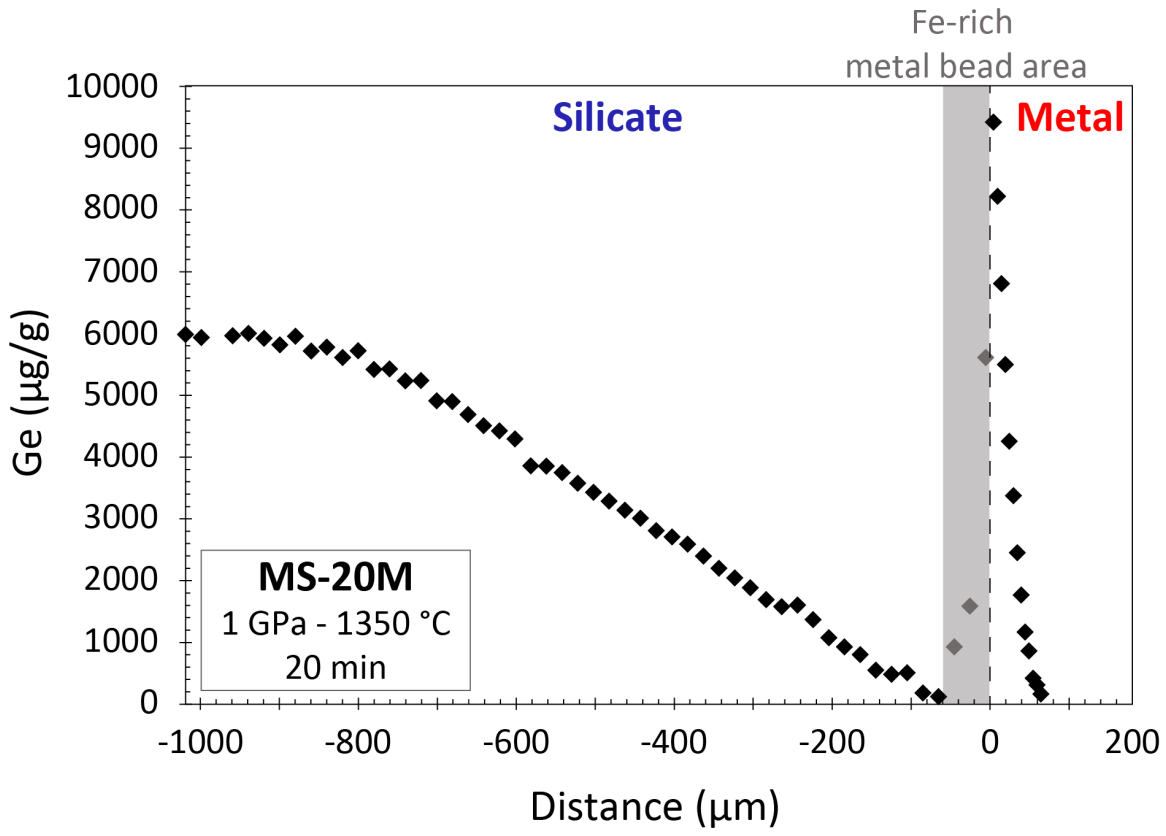


Figure 5. Germanium concentration profile (µg/g) in sample MS-20M, measured by electron microprobe (LMV, Clermont-Ferrand). Error bars (2σ SD, 72 µg/g in the metal and 213 µg/g in the silicate phases) are smaller than the symbol size. The metal-silicate interface is marked by the dashed black line. A narrow band in the silicate near the metal-silicate interface contained abundant Fe-rich metal beads and was enriched in Ge (gray shaded area); data points in that band are colored dark gray.

To quantify Ge diffusion in the metal and silicate phases, we calculated diffusion coefficients (D) as functions of concentration (C), distance (x), and time (t) in each phase, using solutions to Fick's second law:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (1)$$

However, due to the sample geometry, distinct boundary constraints for Ge diffusion in each phase should influence pure diffusion via accumulation, depletion, or precipitation. Consequently, the relevant diffusion equations must be developed from Equation (1) separately for each phase.

4.3.Diffusion in the metal phase

The metal phase is assumed to behave as a semi-infinite medium with initial concentration C_0, and the metal-silicate interface as the finite boundary with constant concentration C_1 at $x = 0$ for all $t > 0$. After a short time, concentrations nearest the interface increase, and concentration decreases away from the interface (Fig. 4), only approaching C_0 further into the medium. Consequently, assuming that no other external forces are acting on the system, the one-dimensional solution (Crank, 1975) is expressed in its normalized form as:

$$\left(\frac{C_i - C_0}{C_1 - C_0}\right) = \mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right). \quad (2)$$

Because $C_0 = 0$ in the metal, this can be simplified to:

$$\frac{C_i}{C_1} = \mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right), \quad (3)$$

where C_i is the concentration at a given position x and time t and C_1 is the concentration at the metal-silicate interface.

Graphically, the diffusion coefficient D is determined by transforming this equation using the inverse complementary error function erfc^{-1}:

$$\mathrm{erfc}^{-1}\left(\frac{C_i}{C_1}\right) = \frac{x}{2\sqrt{t}} \times \frac{1}{\sqrt{D}}. \quad (4)$$

By plotting $\mathrm{erfc}^{-1}(C_i/C_1)$ against $x/\left(2\sqrt{t}\right)$, the slope m of the linear fit to the data (Fig. 6) gives $D = 1/m^2$. Accordingly, for each sample, we used only the linear segment of each profile (Righter et al., 2005). This approach significantly improved the precision of the linear regression, increasing R^2 from 0.9335 (Fig. 6B) to 0.9887 (Fig. 6C). Consequently, the precision on the calculated diffusion coefficients increased, with the relative SD (%RSD) decreasing from 9.16% to 4.28%, respectively. We used the Python programming language (Python Software Foundation v3.13, https://www.python.org/) to calculate D(Ge) (Table 2).

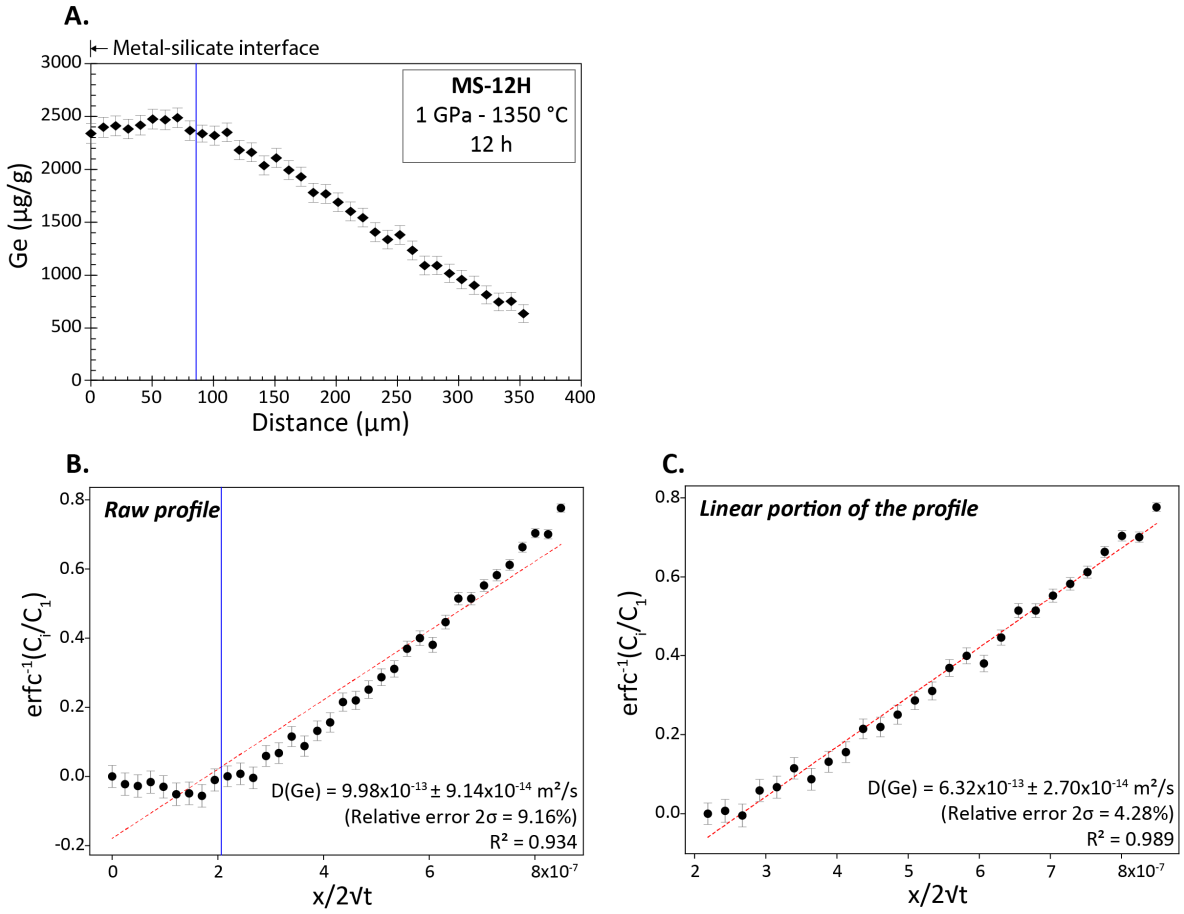


Figure 6. (A) Germanium concentration profile in the metal phase of sample MS-12H (12 h). Error bars represent the 2σ SD (~89 µg/g). The blue line delimits the portion of the profile considered as linear based on (B) and used to better calculate the diffusion coefficient *D* according to Righter et al. (2005) in (C). (B) and (C) display the application of Equation (4) to the same profile, with (B) representing the entire profile and (C) only the linear portion. The diffusion coefficient *D*(Ge) is determined as $D = 1/m^2$ (Crank, 1975), where m is the slope of the linear fit (red dashed line).

In the low fO_2 sample (F-01), we measured a single profile (Fig. 7A) across the liquid and solid metal phases (Fig. 7B). The two phases were treated separately to calculate distinct diffusion coefficients for the liquid and solid metal. In the liquid metal, the Ge diffusion coefficient was two orders of magnitude higher ($D(Ge)_{liquid\text{-}metal}$ = 1.35 x 10^{-11} ± 1.47 × 10^{-12} m^2/s; Fig. 7E) than in the solid metal ($D(Ge)_{solid\text{-}metal}$ = 2.02 × 10^{-13} ± 6.57 × 10^{-14} m^2/s; Fig. 7F). Although only six data points were measured in the solid metal profile, and consequently the relative error (2σ) was 32.54%, the resulting diffusion coefficient is consistent with all other diffusion coefficients calculated for solid metal herein (Table 2).

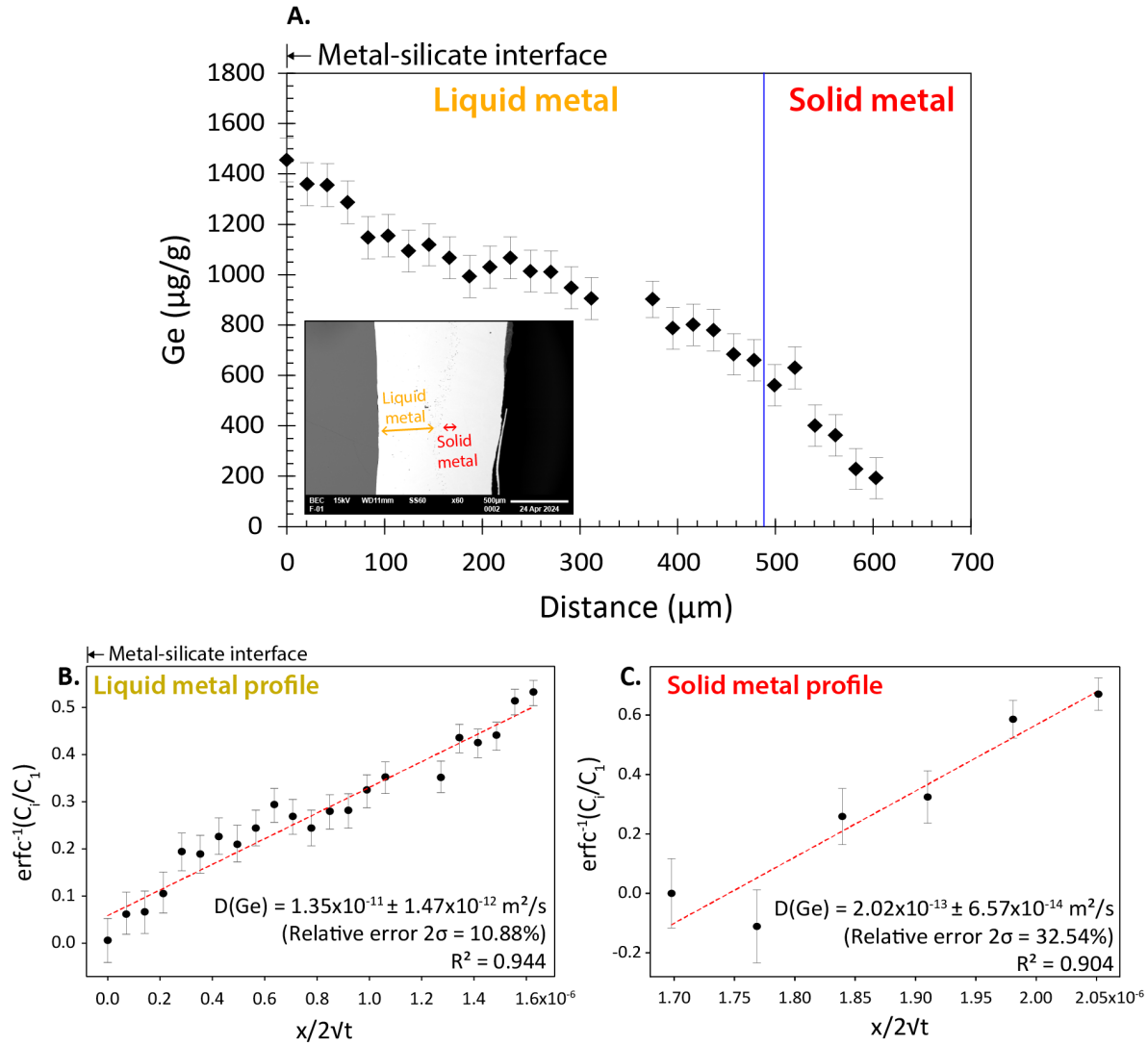


Figure 7. (A) Germanium concentration profile in the metal phase in experiment F-01 (0.5 GPa, 1350°C, 6h). The solidification boundary between liquid and solid metal is marked by the vertical blue line. Backscattered electron (BSE) image of the capsule wall from the F-01 experimental charge, highlighting profiles in the liquid metal and the solid metal. (B) Fitting of the Ge diffusion profiles in the liquid and solid metal profiles, respectively, using Equation (4).

Considering the shape of the sample F-01's capsule, it is likely that the liquid metal experienced convection and that the measured signal in this phase does not represent pure diffusion. Minor convection may have occurred, as indicated by small and irregular oscillations in the Ge concentration profile - particularly at distances of ~100, ~200 and ~400 µm, and within the metal. However, convection is not the dominant mechanism of Ge transport, as these localized perturbations do not govern the overall diffusion profile. Because a diffusion profile was obtained for the liquid metal phase, we applied our calculation to evaluate it, which yielded a consistent diffusion coefficient with a convincing R^2 of 0.944. We acknowledge nonetheless that this value

should be interpreted with caution. Yet, for the purpose of this study, it provides a useful point of comparison, since no previous data exist for metal and silicate coexisting under these conditions.

4.4.Diffusion in the silicate phase

As diffusion progresses, Ge migrates from the silicate into the metal, resulting in a concentration gradient within the silicate phase. In experiment MS-20M, the diffusion profile measured outward from the center of the silicate toward the metal-silicate interface revealed two distinct regions (Fig. 5).

The first region, near the center of the capsule, remains unaffected by boundary effects and exhibits a Gaussian diffusion profile, suggesting that diffusion occurs as if in an infinite medium. In contrast, the second region near the metal-silicate interface (shaded gray area in Fig. 5) is strongly influenced by boundary conditions and the precipitation of Fe- and Ge-rich metal beads. Accordingly, we focus exclusively on the first region.

For diffusion following a Gaussian profile in an infinite medium of initial concentration C_0, and assuming D to be constant, the one-dimensional solution of Fick's second law (Eq. (1)) is expressed as:

$$C(x,t) = \frac{M}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right), \quad (5)$$

where $C(x,t)$ is the concentration at position x and time t, and M is the total mass of the diffusing species. To facilitate the graphical determination of D, Equation (5) can be rewritten in its logarithmic form:

$$\ln C(x,t) = -\frac{x^2}{4Dt} + \ln C_0 . \quad (6)$$

By plotting $\ln C$ against x^2, the diffusion coefficient D(Ge) (Table 2) is obtained from the slope m of the linear fit as $D = -1/4mt$ (Fig. 8), with t taken as the experimental duration.

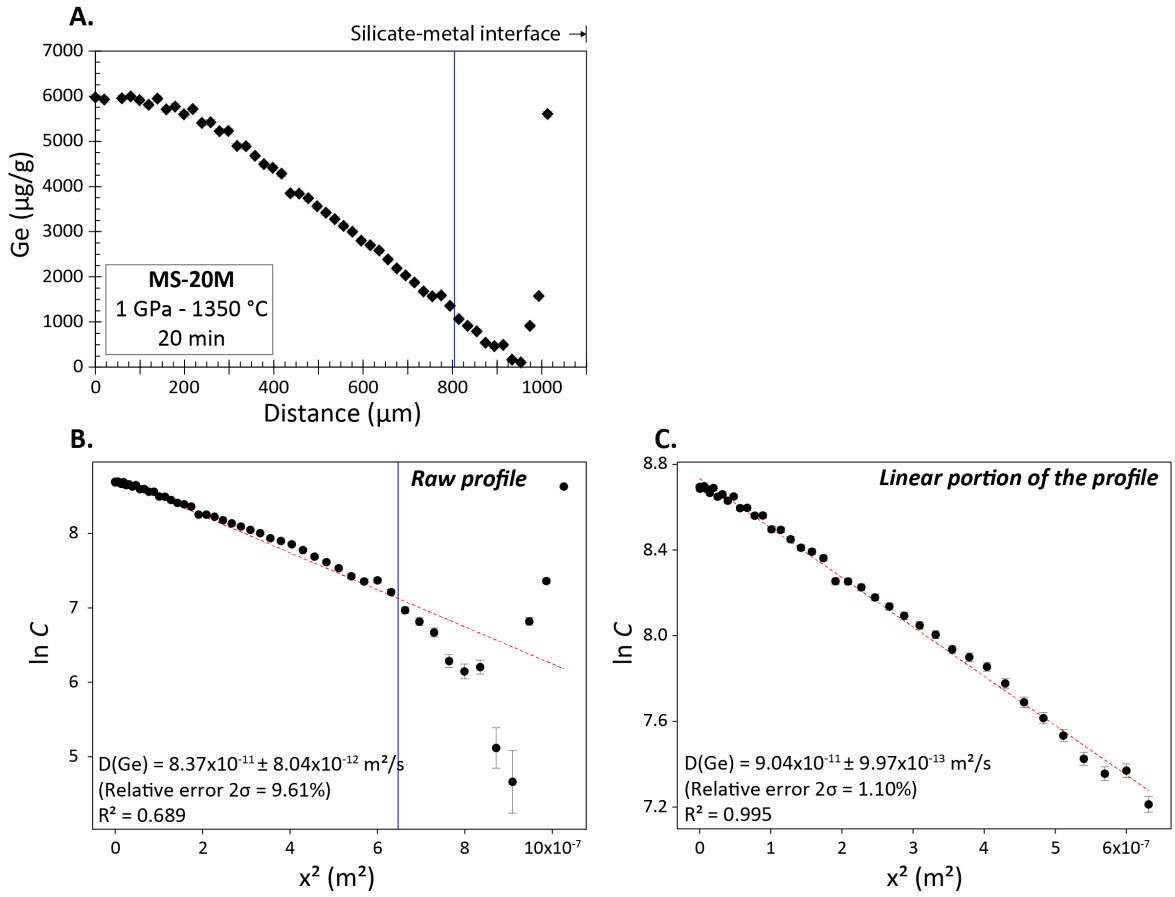


Figure 8. (A) Germanium concentration profile of sample MS-20M (20 minutes) in the silicate phase. Error bars (included in the point) represent the 2σ SD (~213 µg/g). The blue line delimits the portion of the profile considered as linear based on (B) and used to better calculate *D* according to Righter et al. (2005) in (C). (B) and (C) display the application of Equation (6) to the same profile, with (B) showing the entire profile and (C) the linear portion of the profile. The diffusion coefficient D(Ge) is determined as $D = -1/4mt$ (Crank, 1975), where m is the slope of the linear fit (red dashed line) and t = 1200 s (20 min).

Table 2. Experimental conditions and calculated values of D(Ge) for each profile in all samples.

	Position in the capsule	D(Ge) (m²/s)	2σ SD (m²/s)	IW	t (h)
METAL PHASE					
Time series (1 GPa, 1350 °C)					
MS-20M_1	Right	2.04×10^{-13}	2.71×10^{-14}	-3.2	20 min
MS-20M_2	Bottom	2.67×10^{-13}	7.78×10^{-15}	-3.2	20 min
MS-20M_3	Average profile	1.99×10^{-13}	2.62×10^{-14} [a]	-3.2	20 min
MS-1H_1	Right	2.71×10^{-13}	3.52×10^{-15}	-2.9	1
MS-1H_2	Bottom	3.23×10^{-13}	1.11×10^{-14}	-2.9	1
MS-3H-A_1	Right	2.50×10^{-13}	3.44×10^{-15}	-2.6	3
MS-3H-A_2	Bottom	2.07×10^{-13}	5.34×10^{-15}	-2.6	3
MS-3H-B_1	Right	2.55×10^{-13}	3.58×10^{-15}	-2.8	3
MS-3H-B_2	Bottom	2.45×10^{-13}	6.46×10^{-15}	-2.8	3
MS-3H-B_3	Average profile	1.81×10^{-13}	1.07×10^{-14} [a]	-2.8	3
MS-6H_1	Right	3.36×10^{-13}	6.65×10^{-15}	-2.5	6
MS-6H_2	Bottom	5.96×10^{-13}	1.23×10^{-14}	-2.5	6
MS-12H_1 [b]	*Right*	*2.47×10^{-12}*	*1.33×10^{-13}*	*-2.6*	*12*
MS-12H_2	Bottom	6.32×10^{-13}	2.70×10^{-14}	-2.6	12
MS-12H_3	Average profile	3.07×10^{-13}	1.96×10^{-14} [a]	-2.6	12
MS-24H_1	Right	2.13×10^{-13}	9.20×10^{-15}	-2.1	24
MS-24H_2	Bottom	3.67×10^{-13}	1.67×10^{-14}	-2.1	24
MS-48H_1 [b]	*Right*	*5.21×10^{-11}*	*3.12×10^{-11}*	*-2.5*	*48*
MS-48H_2	Bottom	4.65×10^{-13}	1.60×10^{-14}	-2.5	48
MS-140H_1 [b]	*Right*	*2.62×10^{-12}*	*4.77×10^{-13}*	*-2.8*	*140*
MS-140H_2	Bottom	2.39×10^{-13}	2.65×10^{-14}	-2.8	140
fO_2 series (0.5 GPa, 1350 °C)					
F-01_1-L (liquid)	Right	1.35×10^{-11}	1.47×10^{-12}	-5.2	6
F-01_1-S (solid)	Right	2.02×10^{-13}	6.57×10^{-14}	-5.2	6
F-01_2	Bottom	3.13×10^{-13}	2.52×10^{-14}	-5.2	6
F-02_1	Right	4.11×10^{-13}	3.03×10^{-14}	-5.4	6
F04_1	Right	3.11×10^{-13}	1.78×10^{-14}	-1.5	6
F04_2	Bottom	2.23×10^{-13}	1.37×10^{-14}	-1.5	6
P-05_1	Right	5.04×10^{-13}	1.84×10^{-14}	-2.3	6
P-05_2	Bottom	3.76×10^{-13}	2.60×10^{-14}	-2.3	6
SILICATE PHASE					
Time series (1 GPa, 1350 °C)					
MS-20M_3	Right	2.64×10^{-11}	6.04×10^{-13}	-3.2	20 min
MS-20M_4	Bottom	9.04×10^{-11}	9.97×10^{-13}	-3.2	20 min

The suffixes '_1', '_2', and '_3' denote distinct profiles measured within the same sample.

[a] Errors are reported as 2σ standard errors, based on averaging approximately 250 profiles per sample in MS-20M, MS-3H-B, and MS-12H.

[b] Values reported in italics (R^2 < 0.9) are represented by red symbols in Fig. 9.

5. Discussion

5.1. Quantification of Ge diffusion coefficients (D(Ge))

The diffusion coefficients of Ge in solid metal, $D(Ge)_{solid\text{-}metal}$, derived from the time series experiments range from $1.81 \times 10^{-13} \pm 1.07 \times 10^{-14}$ to $6.32 \times 10^{-13} \pm 2.70 \times 10^{-14}$ m²/s (Table 2). These values were calculated from profiles perpendicular to both the right and bottom interfaces of all samples. As shown in Figure 9, there is no systematic difference between values with reasonable correlation coefficients ($R^2 \geq 0.90$) obtained from right and bottom profiles at durations of 6 h and longer, though some scatter is evident. This scatter could be attributed to localized textural differences, minor experimental asymmetries, or orientation effects during sectioning. The sample-averaged profiles from the µLIBS study (Le Bellego et al., 2024) are also included in this range and show good internal consistency with the individual profiles, further supporting the reliability of the extracted diffusion coefficients. The few profiles with poor correlation coefficients ($R^2 < 0.90$) should be interpreted with caution; they do not follow the expected diffusion trend because they were extracted from flat profiles obtained from samples that had largely reached equilibrium, effectively stopping diffusion.

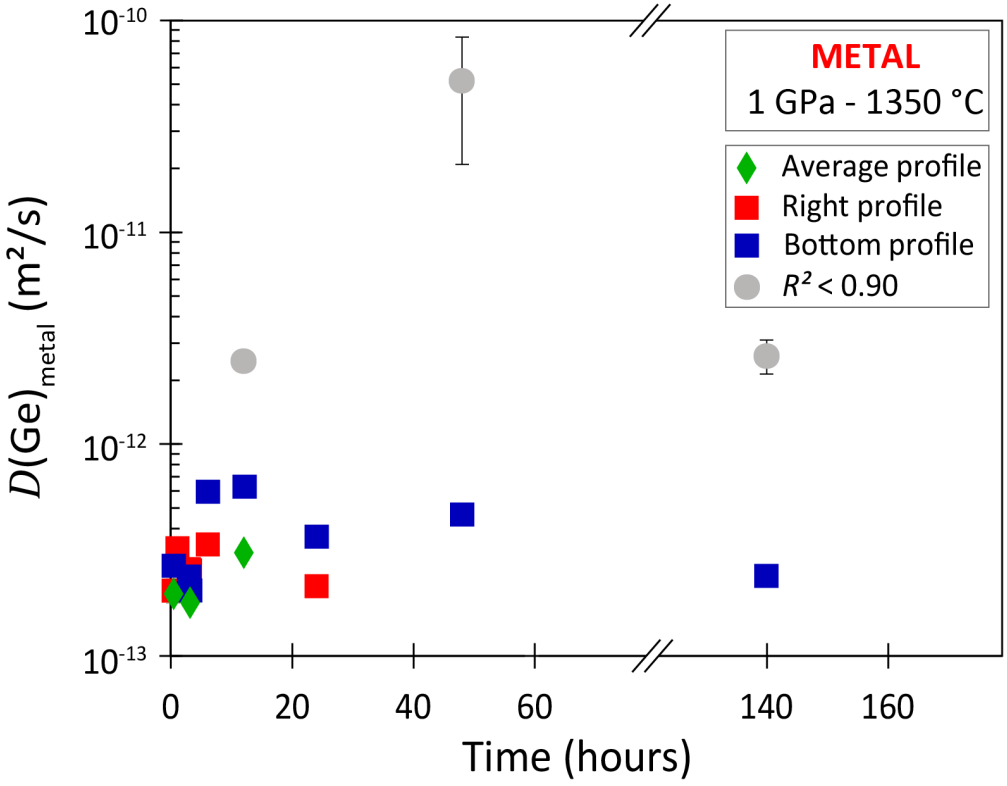


Figure 9. Germanium diffusion coefficients in metal ($D(Ge)_{metal}$) plotted as a function of experimental duration. Data points represent different profile orientations used for diffusion modeling: profiles obtained perpendicular to the right interface (black squares), perpendicular to the bottom interface (open circles), and sample-averaged values (green squares). Red squares indicate results with poor correlation coefficients ($R^2 < 0.90$).

In contrast to the solid metal, the two profiles acquired in the liquid silicate show distinctly higher values: $D(\mathrm{Ge})_{\text{liquid-silicate}} = 2.64 \times 10^{-11} \pm 6.04 \times 10^{-13}$ m²/s for the profile perpendicular to the side of the capsule, and $D(\mathrm{Ge})_{\text{liquid-silicate}} = 9.04 \times 10^{-11} \pm 9.97 \times 10^{-13}$ m²/s for the profile perpendicular to the bottom of the capsule (Table 2). These values are roughly two orders of magnitude higher than those in the solid metal, reflecting the higher atomic mobility of Ge in liquid silicate. This marked contrast underscores the importance of the melt in enhancing diffusion during core formation or other high-temperature differentiation processes. The variability of D(Ge) between the side and bottom profiles in the silicate also likely reflects transient convection, interface instability during the experimental run, or the thermal gradient during the piston cylinder experiment, rather than analytical uncertainty.

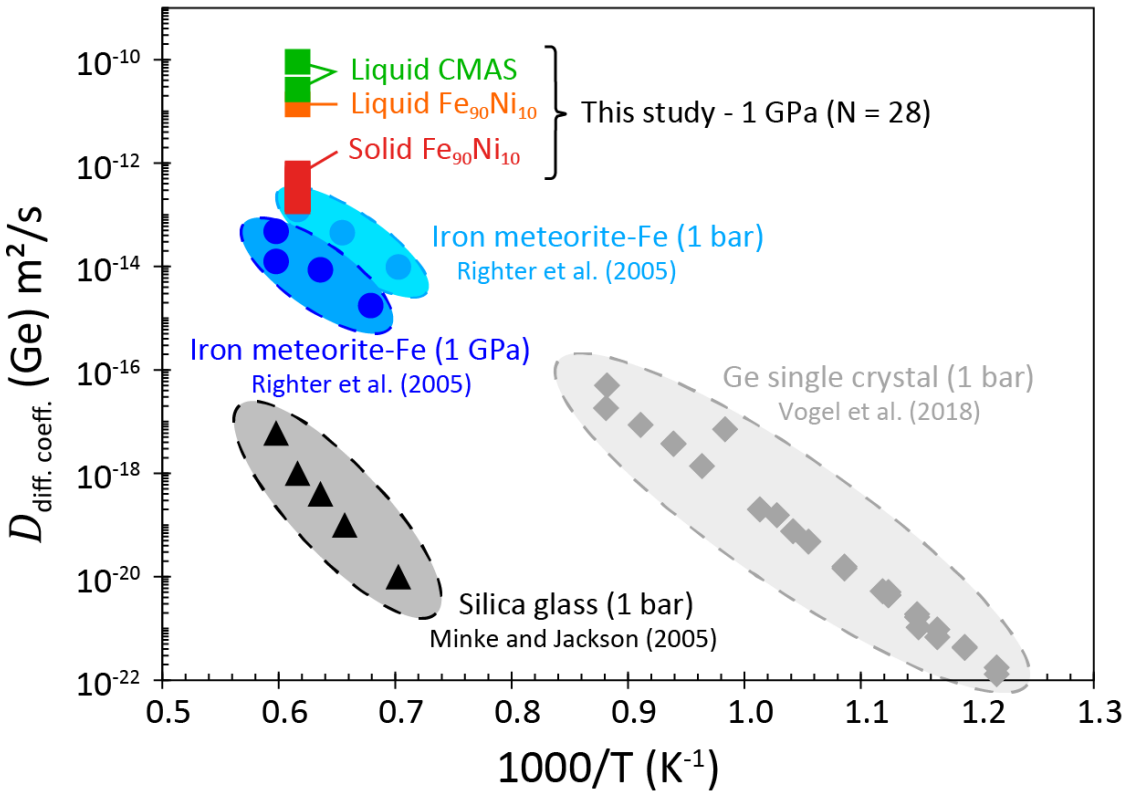


Figure 10. Compilation of Ge diffusion coefficients (D(Ge)) plotted as a function of 1000/T (K⁻¹). Data include: Ge diffusion between iron meteorite (Coahuila) and pure Fe at 1 bar and 1 GPa (Righter et al., 2005); Ge self-diffusion in a single crystal of Ge at 1 bar (Vogel et al., 1983); Ge diffusion in silica glass at 1 bar (Minke and Jackson, 2005). Results from this study (T = 1350 °C and P = 1 GPa) are shown as colored squares; 2σ errors are smaller than the symbol size.

Previous experimental studies have investigated Ge diffusion in a range of matrices (Fig. 10), including self-diffusion in a Ge matrix (a single crystal of Ge; Vogel et al., 1983), silica glass (Minke and Jackson, 2005), and diffusion between similar matrices, Fe-metal systems at both 1 bar and 1 GPa (Righter et al., 2005). In comparison, the diffusion coefficients measured in this study, including coexisting metal and silicate matrices at 1 GPa and 1350 °C in liquid CMAS, liquid

$Fe_{90}Ni_{10}$, and solid $Fe_{90}Ni_{10}$ are significantly higher, spanning $\sim10^{-13}$ to $\sim10^{-10}$ m^2/s. In particular, diffusion in the liquid phases exceeds that in solid Fe and Fe-meteorite systems by several orders of magnitude, demonstrating the strong influence of the melt state on atomic mobility. This difference is illustrated in Figure 10, which highlights the higher diffusivities in our data relative to those of Righter et al. (2005) under similar pressure conditions and in similar matrices. Overall, this comparison reveals the very strong effect of matrix composition on the Ge diffusivity, with liquid silicate and metal systems allowing much faster diffusion than crystalline or glassy materials.

By comparing our experimental data with values reported in the literature under broadly similar P–T–fO_2 conditions (Fig. 1), we observe that the diffusion coefficients of Ge we calculated are higher than those of all siderophile elements, except for Mo, which shows comparable values at the lower end of our Ge diffusion values range. The temperature difference between previous studies at 1400 °C and our experiments at 1350 °C cannot account for these discrepancies. Moreover, Righter et al. (2005) also found that Ge diffuses faster than most siderophile elements they investigated (Co, Ni, Fe, Cu, Cr, Ga, Ru, Pd, Ir, and Au). Building on the observations and conclusions of Righter et al. (2005), we conclude that no clear correlation can be established between diffusion behavior and atomic radius, crystal structure (i.e. coordination state), or the melting point of the metal. However, our data further indicate that variations in redox conditions may exert a non-negligible influence on Ge diffusion, which make it difficult to directly compare all the literature data.

5.2.Effect of fO_2 on the Ge diffusion coefficient

The relationship between fO_2 and Ge diffusion in metal ($D(\mathrm{Ge})_{\mathrm{metal}}$) is illustrated in Figure 11, based on experiments conducted at 0.5 GPa and 1350 °C over 6 h. Under relatively oxidizing conditions (>IW−3), the regression trend shows a slight linear increase in $D(\mathrm{Ge})_{\mathrm{metal}}$ with decreasing fO_2. This trend is consistent with the increasingly siderophile behavior of Ge under increasingly reducing conditions; Ge is increasingly compatible with the metal phase, leading to enhanced diffusion rates. However, at more reducing conditions (≤IW−5), which correspond to our Si-rich experimental conditions, the $D(\mathrm{Ge})_{\mathrm{metal}}$ values observed herein are lower than predicted by the regression line. This discrepancy suggests an additional control on Ge diffusion under highly reducing conditions. A likely explanation is the formation of immiscible liquid metal droplets within the silicate matrix, driven by high Si activity and strongly reducing conditions, as discussed in Section 5.3. Therefore, diffusion behavior under highly reducing conditions reflects a more complex interplay between oxygen fugacity, Si enrichment, and the physical redistribution of metal phases.

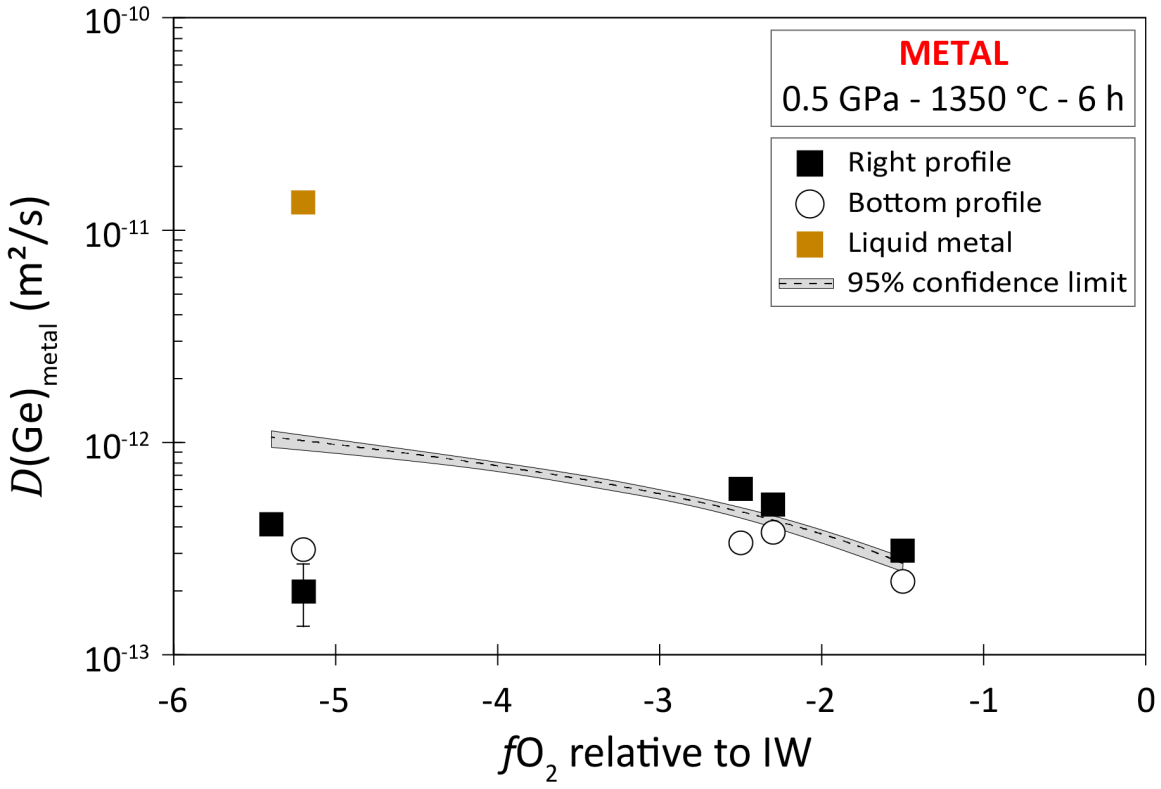


Figure 11. Diffusion coefficients of Ge in metal as a function of oxygen fugacity relative to the iron-wüstite (IW) buffer at 0.5 GPa and 1350 °C after 6 h. Black squares and open circles represent values obtained from right and bottom profiles, respectively. The gold square indicates the diffusion coefficient measured in a liquid metal region. The dashed line represents the calculated regression line (R^2 = 0.9032) of data at higher fO_2 (> IW−3) extrapolated to lower fO_2. 2σ SD error bars are smaller than the symbol sizes.

The diffusion coefficient measured in liquid metal (gold square, Fig. 11) is significantly higher than those observed in solid metal. This contrast reinforces the significantly faster diffusion of Ge in liquid metal under the studied conditions.

5.3. Effect of Si on the Ge diffusion coefficient

Silicon plays an important role in controlling Ge diffusion in metal-silicate systems under high-pressure, high-temperature conditions, particularly under strongly reducing conditions, and one of its principal effects is the inhibition of Ge partitioning between the metal and silicate phases (Righter et al., 2017; Vogel et al., 2018; Wu et al., 2025). To further investigate the mechanisms responsible for this effect, several lines of evidence and hypotheses. At the atomic scale, Mehrer et al. (1997) argued that both Si and Ge substitute for Fe or Ni in the face-centered cubic (fcc) crystalline structure of the metal via vacancy-mediated transport. Indeed, Toijer et al. (2021) showed that Si strongly binds to vacancies in fcc Ni, effectively reducing the number of mobile vacancies. The difference in atomic radius between Si (110 pm) and Ge (125 pm) (Slater, 1964) enhances the preferential site occupancy by Si, whose smaller size facilitates lattice migration and consequently inhibits Ge diffusion. This competitive occupation of vacancies likely contributes to the suppressed Ge diffusion coefficients observed under highly reducing conditions, which fall well below the trend extrapolated from higher fO_2 conditions (Fig. 11).

A secondary effect of Si in metal-silicate systems is its capacity to induce localized melting (Morard et al., 2011) and remobilization of the Fe-Ni metal phase, which significantly influences Ge redistribution. This phenomenon was clearly observed in our experimental sample F-02, for which the high-resolution µLIBS map reveals distinct regions of high Ge concentrations as bright (yellow to red) areas in the false-color image (Fig. 12). These areas correspond to discrete metal beads embedded in the silicate matrix. Their presence indicates that partial melting of the Fe-Ni alloy occurred, likely triggered by local high Si concentrations. Indeed, as Si^0 accumulates (reaching several weight percent) at the solid metal-liquid silicate interface, the melting point of the alloy is locally decreased, leading to the formation of immiscible liquid metal droplets. These metal beads act as Ge sinks, preferentially incorporating Ge from the adjacent silicate and thereby limiting its broader diffusion through the solid metal phase. This remobilization process has two key consequences for Ge diffusion: (1) because Ge diffusion in liquid metal is notably faster than in solid metal (Figs. 10, 11; Table 2), once localized melting occurs, Ge rapidly concentrates in the molten regions; (2) however, this enhanced mobility is restricted to the metal melt, thereby inhibiting Ge transport through the bulk solid metal and resulting in lower $D(\mathrm{Ge})_{\text{solid-metal}}$ values than those predicted under more oxidizing conditions (Fig. 11).

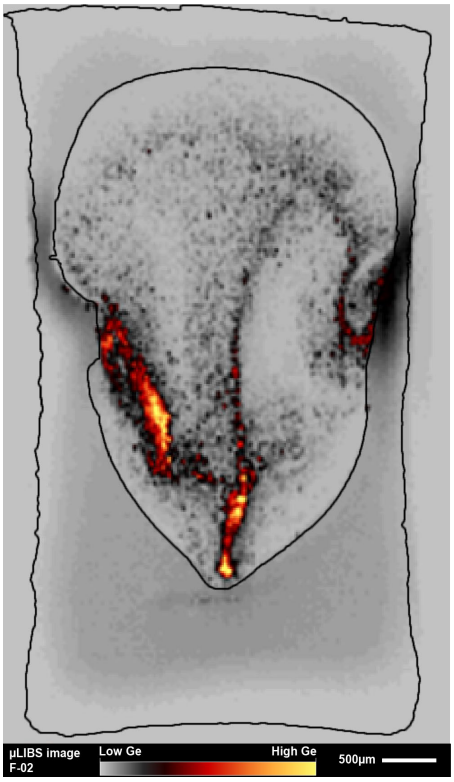


Figure 12. High-resolution µLIBS image showing the distribution of Ge in experimental sample F-02. Bright regions (yellow to red) indicate high Ge intensities due to variable concentrations of metal beads (see text). Note that this µLIBS image was acquired before carbon coating and the BSE image presented Fig. 3, and therefore, the artefact shown in the Fig. 3 does not appear in this image.

5.4. Implications

Our newly determined diffusion coefficients for Ge in Fe-Ni metal under high-pressure (0.5-1 GPa) and high-temperature conditions (1350 °C) have important implications for understanding elemental transport during early planetesimal formation (Fig. 13). The relatively fast diffusion of Ge in both liquid metal ($D(\mathrm{Ge})_{\text{liquid-metal}} \approx 10^{-11}$ m²/s) and silicate melt (~10^{-11} m²/s) suggests that metal-silicate equilibration could have been efficient during the early molten stages of small planetary bodies. In particular, metal droplets with diameters on the order of 10–100 µm — likely produced through emulsification or metal droplet segregation — would reach near-equilibrium with the surrounding silicate melt over timescales of seconds to minutes. Even droplets up to ~1–5 mm in diameter could equilibrate within hours to days, assuming diffusion-limited exchange. These estimates are based on the relation $t \approx L^2/D$, where L is the characteristic diffusion length (i.e., droplet radius) and D the diffusivity (Fig. 13C). Such timescales are compatible with efficient equilibration in dynamic magma ocean environments, as proposed in heterogeneous accretion models for Earth and differentiated asteroids (Fig. 13A; Rubie et al., 2011, 2015; Kleine and Rudge, 2011). In contrast, for larger accumulations of metal — such as ponds tens to hundreds of meters across at the base of magma oceans — diffusive transport alone would be insufficient to achieve homogenization within geologically short timescales. For

instance, diffusion across a 10–100 m liquid metal body at 1350 °C would require approximately 10^5–10^7 years, even at the high liquid-metal diffusivities determined herein (Fig. 13C).

These calculations were initially performed using the diffusion coefficient determined at 1350 °C (Table 2). However, significantly higher temperatures (1600–1800 °C) are plausible during planetesimal formation, as suggested by thermal evolution models (Elkins-Tanton, 2012; Lebrun et al., 2013; Sturtz et al., 2022; Pommier et al., 2022). To assess the potential effect of such elevated temperatures, temperature dependent Ge diffusion coefficients at 1 GPa in the Coahuila–pure-Fe system (Righter et al., 2005) were applied to our experimentally derived diffusion coefficients to extrapolate D(Ge) up to 1800 °C (Fig. 13C). Our extrapolation indicates that an increase of 450 °C (from 1350 °C to 1800 °C at 1 GPa) would enhance the Ge diffusion coefficient by approximately two orders of magnitude, yielding estimated values of D(Ge) $\sim10^{-8}$ m^2/s for liquid silicate, $\sim10^{-9}$ m^2/s for liquid metal, and $\sim10^{-11}$ m^2/s for solid metal. Such increased diffusivity would reduce characteristic Ge transport times by two to three orders of magnitude. For instance, diffusion across a 10–100-m-wide molten metallic body at 1800 °C would occur on timescales of approximately 10^3 to 10^5 years (Fig. 13C).

These diffusion timescales cannot be directly compared with the expected lifetimes of magma oceans on planetary bodies due to the pressure and temperature differences between our experiments and core-formation conditions. However, they provide first-order insights and implications that highlight the broader relevance of our metal–silicate diffusion data. For example, for Earth-like planets, even the longer equilibration times calculated at high temperatures (1800 °C) are insufficient to fully equilibrate of metal fragments larger than ~10 m in diameter before they descend the core, given typical magma ocean lifetimes (~20 kyr at 50% crystallization of the magma ocean from the base, Monteux et al., 2016). This suggests that diffusive equilibration of Ge is unlikely to occur without the involvement of additional mechanisms. Turbulent convection or percolation through a partially molten silicate matrix would be necessary to enable efficient metal-silicate chemical exchange during core formation. In contrast, for Mars-like bodies — where magma ocean durations span 1–100 Myr depending on atmospheric insulation (Debaille et al., 2007; Maurice et al., 2017) — even the shorter timescales calculated at low temperatures (1350 °C) approach relevant geological durations. This implies that at lower temperatures, diffusion alone would be sufficient on Mars to equilibrate 10-m-radius solid metal fragments.

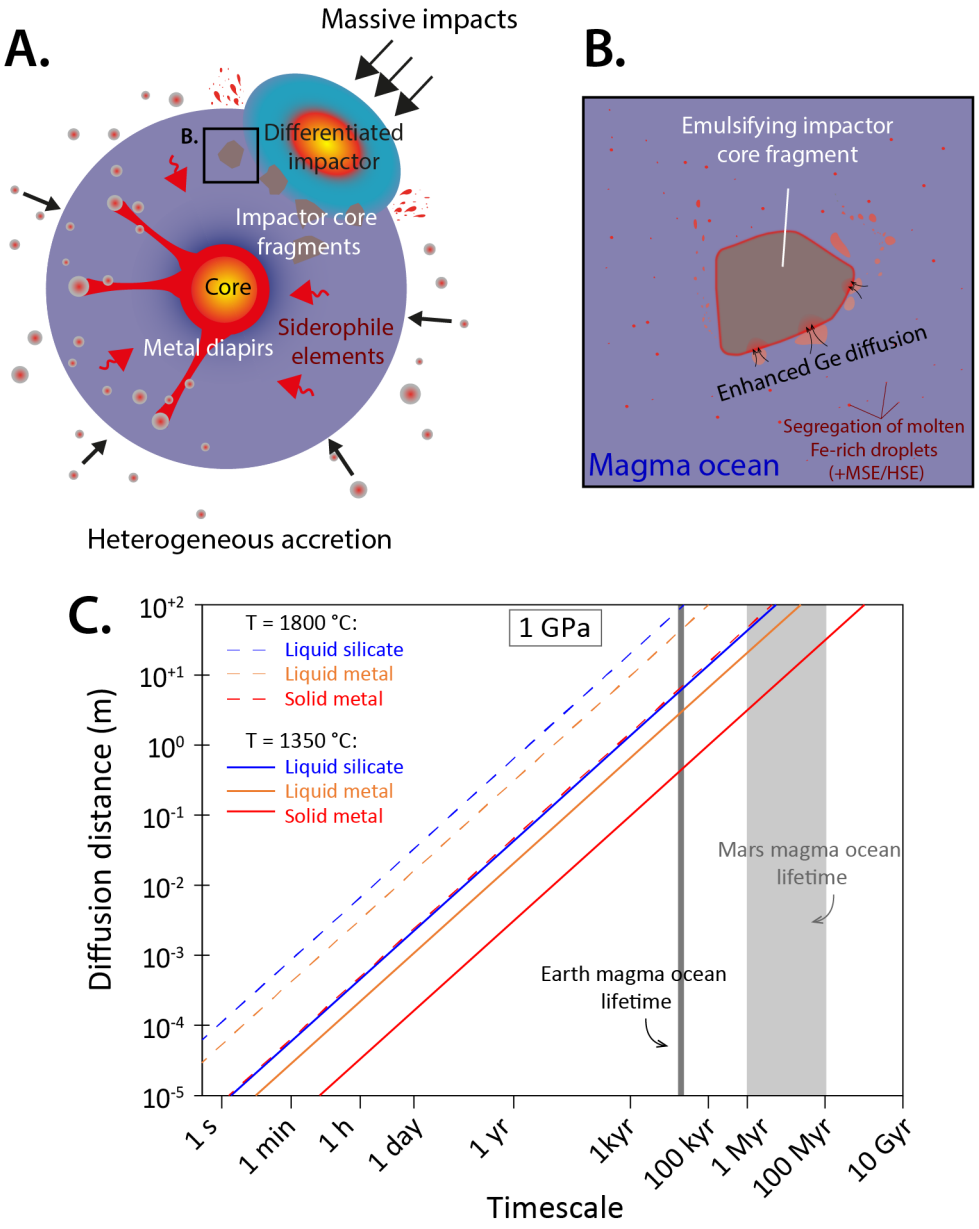


Figure 13. (A) Schematic illustration depicting the metal-silicate segregation processes that may have occurred during Earth's accretion and core formation (Rubie et al., 2011, 2015; Kleine and Rudge, 2011; Siebert et al., 2013). This includes only heterogenous accretion punctuated by massive impacts. (B) Enlarged view of an emulsifying impactor core fragment sinking through the magma ocean of the forming planetesimal. Enhanced diffusion of Ge by liquid metal beads at the metal-silicate interface and the segregation of molten Fe-rich droplets, enriched in moderately and highly siderophile elements (MSE/HSE), are highlighted. In this panel, regions highlighted in red represents Ge enrichment. (C) Germanium diffusion distances over various timescales (1 second to 10 billion years), in different matrices, and at 1350 °C and 1800 °C. Diffusion coefficients used are from this study at 1350 °C (Table 2): ~5.84 × 10^{-11} m^2/s in liquid silicate, ~1.35 × 10^{-11} m^2/s in liquid metal, and ~3.09 × 10^{-13} m^2/s in solid metal, calculated from $t \approx L^2/D$, Fick's second law of diffusion. To estimate D(Ge) at 1800 °C, we extrapolate our 1350°C Ge diffusion coefficient using the temperature dependence of Ge diffusion reported by Righter et al. (2005).

In the scenario of a massive impact involving a differentiated body and a forming planetesimal, solid core-derived fragments descending toward the center of the planetesimal would progressively equilibrate with the surrounding magma ocean (Rubie et al., 2011, 2015; Siebert et al., 2013). During this process (Fig. 13B), Ge would diffuse between the solid metal and liquid silicate phases. Under highly reducing conditions relevant to the early stages of planetary and planetesimal accretion, Si is siderophile, leading to elevated Si concentrations in the metal phase and inducing the partial melting of Fe-Ni alloys. These conditions also facilitate the reduction of Fe from the silicate melt, resulting in the formation of immiscible metal droplets. The presence of such metal beads at the metal-silicate interface could have provided efficient pathways for Ge transport into the solid metallic fragments, thereby avoiding the limitations imposed by slow solid-state diffusion (as shown in this study) or diffusion through pure Fe metal (Righter et al., 2005). This mechanism could enhance chemical equilibration during core formation under reducing conditions.

In contrast, because dissolved Si decreases the siderophile behavior of moderately volatile elements such as Ge (Righter et al., 2017; Wu et al., 2025), the incorporation of several weight percent of Si in the core of a small planetary body (e.g. Poirier, 1994; Malavergne et al., 2010; Antonangeli et al., 2010; Weber et al., 2011; Ricolleau et al., 2011; Armytage et al., 2012; Hauck II et al., 2013; Rubie et al., 2015; Badro et al., 2015; Pommier et al., 2020, 2022; Stähler et al., 2021) may inhibit the diffusion and partitioning of Ge into the metal phase. This effect becomes even more critical when considered alongside the strong redox sensitivity of Ge partitioning, particularly at lower oxygen fugacities where Ge becomes increasingly siderophile (Wade and Wood, 2005; Righter et al., 2011). These observations thus emphasize the importance of considering the evolving composition of the metal and silicate reservoirs, particularly the concentrations of light elements such as Si. They also highlight the need to account for the temporal evolution of oxygen fugacity during core formation in small planetary bodies (Nicholls et al., 2024) and, to a first order, under shallow or sub-surface magma ocean conditions on Earth and Mars (Wade and Wood, 2005; Wood et al., 2008; Rubie et al., 2015). In this context, oxygen fugacity emerges as a key parameter that governs the siderophile behavior of Ge, and also modulates the extent to which Si can suppress the metal-silicate partitioning of Ge. Hence, accurate modeling of elemental distributions during planetary differentiation must consider both chemical (e.g., light element contents) and thermodynamic (e.g., redox state) controls for reproducing Ge concentrations in metal and silicate reservoirs, as well as for understanding the mechanisms governing core-mantle differentiation and the behavior of moderately volatile element.

6. Conclusions

This study presents new experimental constraints on Ge diffusion in Fe-Ni metal and silicate phases under high-pressure, high-temperature conditions, with direct implications for early planetary differentiation. We found that Ge diffuses slowly in solid metal (1.8×10^{-13} to 6.3×10^{-13}

m^2/s), but much more rapidly in liquid metal ($\sim10^{-11}$ m^2/s) and silicate melt ($\sim10^{-11}$–10^{-10} m^2/s), highlighting the role of melts in facilitating chemical equilibration during core formation. These findings also demonstrate the significant impact of oxygen fugacity and Si concentrations on Ge diffusion, particularly under highly reducing conditions, where the presence of Si inhibits Ge diffusion by altering vacancy availability in the solid metal phase.

Timescale calculations reveal that, for Earth-like planets, even at high temperatures (1800 °C), estimated equilibration times are too long for metal fragments larger than ~10 m to fully equilibrate before reaching the core, given typical magma ocean lifetimes (~20 kyr). Thus, diffusion alone cannot account for Ge equilibration and requires additional processes such as turbulent convection or percolation through partially molten silicates. In contrast, Mars-like bodies, with longer-lived magma oceans (1 – 100 Myr), could achieve complete equilibration by diffusion alone at lower temperatures (1350 °C). These findings highlight the critical role of redox conditions, light element enrichment, and thermal evolution in shaping core-mantle differentiation. Ultimately, this work underscores the dynamically and chemically complex environment in which planetary cores formed, and the need for nuanced models that account for both thermodynamic and kinetic controls on trace element behavior. Future work should explore the roles of pressure, sulfur-bearing alloys, and variable melt fractions to further refine predictions of Ge partitioning during planetary differentiation.

Author contribution: CRediT

Baptiste Le Bellego: Methodology, Validation, Formal analysis, Investigation, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing, Visualization. **Célia Dalou:** Conceptualization, Methodology, Validation, Writing – Review & Editing, Supervision. **Béatrice Luais:** Conceptualization, Methodology, Validation, Resources, Writing – Review & Editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition. **Pierre Condamine:** Methodology, Validation, Investigation. **Vincent Motto-Ros:** Methodology, Software, Formal analysis, Investigation, Resources, Data curation, Visualization. **Laurent Tissandier:** Conceptualization, Methodology.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

We thank Delphine Lequin for the assistance on the experiments (CoMaX platform at CRPG), Jean-Luc Devidal (LMV – Clermont-Ferrand) for electron microprobe measurements and Julien Zollinger, Jacob Kennedy (IJL – Nancy) for metal rods manufacturing. Samples reported here were

synthetized on the equipment(s) of the platform *Cosmochimie et Magmatologie Expérimentale* (CoMaX) of the CRPG (Nancy, France). Robert Dennen is thanked for his careful English editing of the manuscript. The authors acknowledge the ANR – France (French National Research Agency) for its financial support of the *Planet*GEM project (Grant#ANR-21-CE49-0011 to B.L.) and the Lorraine Earth and Environment Observatory (OTELo) 2021 program. The authors thank the editor for efficient handling of the manuscript, and three anonymous reviewers for their constructive comments. This is CRPG contribution 2880.

Appendix A. Supplementary materials

The Supplementary Materials provide additional data and analyses supporting the results presented in the main text: Figure S1 displays images of the crystallized experimental charges, Table S1 reports the major element compositions of both metal and silicate phases as measured by electron microprobe, Table S2 reports the major element compositions of the recovered metal beads and Figure S2 shows potential Ge losses during longer-duration experiments. All diffusion profiles data can be found on open access at: https://doi.org/10.24396/ORDAR-206.

Chapitre V

Contraintes expérimentales du fractionnement isotopique du Germanium entre métal et silicate

Chapitre V – Contraintes expérimentales du fractionnement isotopique du Germanium entre métal et silicate

I. Introduction du chapitre **165**

1. Avant-propos : contexte et objectifs du chapitre 165

2. Notions d'équilibre chimique et isotopique 165

II. Résumé de l'article en français **167**

III. Article en préparation **169**

Chapitre V – Contraintes expérimentales du fractionnement isotopique du Germanium entre métal et silicate

I. Introduction du chapitre

1. Avant-propos : contexte et objectifs du chapitre

Les résultats présentés dans le chapitre précédent ont permis de mieux contraindre les mécanismes de diffusion du Ge dans des environnements métalliques et silicatés, en lien avec la formation des noyaux planétaires. Dans la continuité de cette approche expérimentale, ce nouveau chapitre s'intéresse à une autre facette du comportement du Ge dans ces conditions : son fractionnement isotopique entre phases métal et silicate. Il repose sur un premier jet d'article en cours de rédaction, qui expose les résultats obtenus dans un cadre expérimental, à haute *P*, haute *T*, en système fermé, à l'équilibre et à des conditions fortement réductrices. À ce jour, aucune donnée expérimentale sur les fractionnements isotopiques du Ge dans ces conditions n'existe dans la littérature, conférant à cette étude un caractère pionnier. Ce travail permet non seulement d'établir les premières observations sur les fractionnements isotopiques du Ge entre métal et silicate, mais aussi d'en esquisser les implications géochimiques à l'échelle planétaire.

Ce chapitre marque ainsi une étape intermédiaire mais essentielle, jetant les bases d'un futur troisième article scientifique qui viendra compléter l'ensemble des travaux réalisés dans cette thèse. Les informations supplémentaires de l'article sont dans l'**ANNEXE A3**.

2. Notions d'équilibre chimique et isotopique

Dans les systèmes à haute température, les notions d'équilibre chimique et d'équilibre isotopique désignent deux processus distincts mais intimement liés, qui contrôlent respectivement la répartition des éléments et de leurs isotopes entre des phases coexistantes.

Par principe (Principe de Berthelot), un système chimique tend à évoluer de façon à libérer le plus de chaleur, i.e. il cherche à atteindre son minimum d'enthalpie *H*. D'autre part, le système tend à évoluer dans le sens où il y a la libération du plus grand nombre de molécules gazeuses (Règle de Matignon), c'est-à-dire dans le sens où l'entropie *S* augmente. Par conséquent, à *T* et *P* constant, un système chimique va tendre à évoluer vers le minimum de son énergie libre de Gibbs *G*, suivant :

$$\Delta G = \Delta H - \mathrm{T}\Delta S \qquad Eq.\ \mathrm{V}.1.$$

L'équilibre est atteint lorsque ΔH compense ΔS, i.e. quand $\Delta G = 0$. Cet état est décrit par la constante d'équilibre $K_{\text{éq}}$; considérant une réaction $\mathrm{A} + 3\mathrm{B} \Leftrightarrow 2\mathrm{C}$, on a :

$$K_{\text{éq}} = \frac{(\text{activité de C})^2}{(\text{activité de A})(\text{activité de B})^3} \qquad \textit{Eq.}\ \text{V.2.}$$

Dans le cadre des processus de différenciation planétaire, le coefficient de partage *D* est souvent utilisé afin de contraindre le rapport de concentration dans les deux phases à l'équilibre d'un élément (*e.g.* Schmitt et al., 1989; Righter et al., 2014).

L'équilibre isotopique, quant à lui, fait référence à la répartition des isotopes d'un même élément entre différentes phases. Il est atteint lorsque les rapports isotopiques (par exemple, $\delta^{74}Ge/^{70}Ge$) se stabilisent conformément aux lois de fractionnement isotopique à l'équilibre, lesquelles dépendent fortement de la température ainsi que des propriétés vibratoires des espèces chimiques impliquées (Fig. V.I. ; voir **Chapitre I** ; *e.g.* Schauble, 2004). En effet, le fractionnement isotopique est principalement induit par les effets de substitution isotopique sur la fréquence de vibration. Les molécules de même formule chimique, qui ont des espèces isotopiques différentes, vont avoir des point-zéro d'énergie différentes. Les liaisons formées par l'isotope léger seront plus « faibles » que celles formées par l'isotope lourd. Durant une réaction chimique, les molécules portant l'isotope léger réagiront plus rapidement que celles qui portent l'isotope lourd. Ce fractionnement isotopique à l'équilibre trouve principalement son origine dans les effets de substitution isotopique sur les fréquences de vibration moléculaires. En effet, des molécules chimiquement identiques mais isotopiquement distinctes présentent des énergies du point-zéro différentes (Fig. V.I ; Bigeleisen, 1965). De manière générale, les liaisons impliquant l'isotope léger possèdent une énergie de liaison légèrement inférieure - elles sont donc plus « faibles » - comparées à celles formées avec l'isotope lourd. Cette différence subtile influe sur la stabilité relative des liaisons et, par conséquent, sur la répartition des isotopes à l'équilibre entre les différentes phases. Par ailleurs, lors d'une réaction chimique, les espèces contenant l'isotope léger tendent à réagir légèrement plus rapidement que celles portant l'isotope lourd, en raison de leur plus faible énergie de liaison. Ce comportement contribue au fractionnement isotopique cinétique, qui, bien que distinct du fractionnement à l'équilibre, repose sur les mêmes principes fondamentaux liés à la dynamique moléculaire.

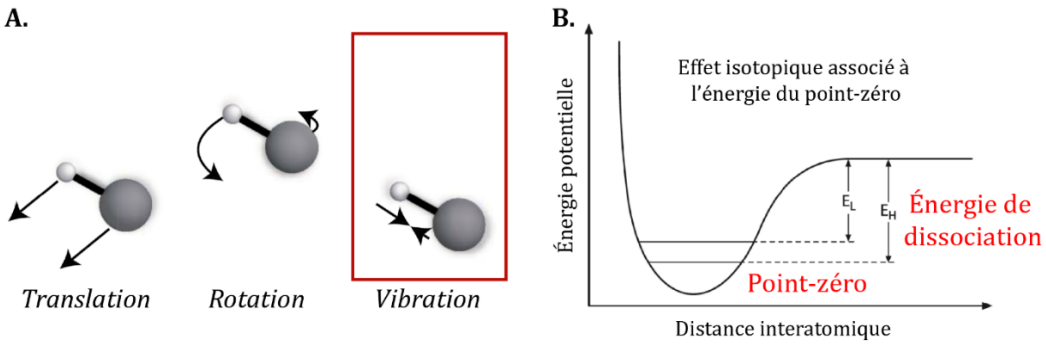


Figure V.1. (A) Schéma des modes de déplacement d'une molécule. (B) Courbe schématique de l'énergie potentielle pour l'interaction de deux atomes dans une molécule stable ou entre deux molécules dans un

liquide ou un solide (d'après Bigeleisen, 1965). EL : énergie de dissociation d'une molécule « légère » qui porte l'isotope léger ; EH : énergie de dissociation d'une molécule « lourde » est plus faible , car elle a une fréquence de vibration plus faible.

Bien que les deux types d'équilibres (chimique et isotopique) soient régis par les lois de la thermodynamique, les mécanismes cinétiques qui y mènent peuvent être très différents. En particulier, l'établissement de l'équilibre isotopique nécessite souvent des temps ou des échelles de diffusion différentes que l'équilibre chimique. Ainsi, dans de nombreux contextes géologiques, les deux équilibres peuvent être découplés dans l'espace et dans le temps, menant à des signatures isotopiques non représentatives de la répartition chimique apparente (*e.g.* Lesher, 1990; Richter, 2004)

II. Résumé de l'article en français

Comprendre le partage des éléments et leur fractionnement isotopique entre phases métal et silicate lors de la différenciation planétaire est essentiel pour contraindre les processus précoces de formation des noyaux. Le Ge est un élément modérément sidérophile qui présente un décalage isotopique systématique entre les compositions isotopiques plus lourdes des noyaux planétaires, déterminées à partir des météorites de fer magmatiques (valeur moyenne $\delta^{74}Ge_{métal}$ = +1,41 ± 0,22 ‰), et les corps silicatés plus légers (par exemple, valeur moyenne de la Terre silicatée $\delta^{74}Ge_{silicate}$ = +0,53 ± 0,16 ‰, soit $\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ = +0,88 ± 0,19 ‰), ou encore entre les phases métalliques et silicatées des pallasites et des chondrites ordinaires, qui présentent un fractionnement positif métal-silicate ($\Delta^{74}Ge^{exp.}_{metal-silicate} > 0$). Afin d'explorer la direction et l'amplitude du fractionnement isotopique Ge entre métal et silicate, nous avons réalisé des expériences à haute pression et haute température (1 GPa, 1350 °C, ~IW–2,5 et 0,5 GPa, 1350 °C, et de IW–5,4 à IW–1,5) à l'aide de verres silicatés (CMAS) synthétiques dopés en Ge et des capsules de composition $Fe_{90}Ni_{10}$.

Les expériences en série temporelle ont montré que l'équilibre isotopique est atteint rapidement, après 6 h, avec un $\delta^{74}Ge_{métal}$ = –2,15 ± 0,09 ‰, correspondant à la composition du matériau de départ, tandis que l'équilibre chimique nécessite jusqu'à 48 heures. Ce découplage entre équilibre chimique et isotopique s'explique par une réorganisation structurale dans le liquide silicaté (Lesher, 1990), non requise dans le métal, et renforcée par la rétro-diffusion du Fe dans la phase silicatée ainsi que par d'éventuels gradients de fugacité d'oxygène à l'interface métal–silicate. Par ailleurs, nos résultats montrent un fractionnement isotopique systématique entre les phases, le métal étant toujours enrichi en isotopes légers par rapport au silicate. Les facteurs de fractionnement obtenus sont négatifs ($\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ = -2,42 ± 0,26 à -1,98 ± 0,13 ‰)

et non seulement opposés en direction, mais également plus élevés que ceux observés dans les échantillons naturels. Cela suggère que le fractionnement à l'équilibre lors de la ségrégation métal–silicate ne peut expliquer les signatures isotopiques du Ge à l'échelle des réservoirs planétaires. La comparaison avec les expériences menées à très faible fO_2 et enrichies en Si, qui présentent des valeurs de $\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ plus faibles (-0,58 ± 0,23 et -0,19 ± 0,26 ‰, à ΔIW–5,2 et –5,4 respectivement), montre une meilleure correspondance avec les données des échantillons naturels. Cela suggère que l'incorporation de Si dans le métal pourrait mieux refléter les conditions de différenciation planétaire, soutenant l'idée de la présence d'éléments légers dans le noyau terrestre (*e.g.* Righter et al., 2017 ; Vogel et al., 2018), bien que les valeurs restent négatives. Ces résultats soulignent que d'autres processus – tels que les changements de coordination induits par la pression, la spéciation du Ge contrôlée par le redox ou le fractionnement isotopique cinétique lié à l'évaporation du Ge – ont probablement influencé l'évolution isotopique des corps planétaires. Le contraste entre les données expérimentales et naturelles, combiné aux similarités avec le comportement d'autres éléments modérément sidérophiles comme le Si, met en lumière l'importance conjointe de la volatilité, de la fugacité d'oxygène et de la composition du liquide silicaté dans le façonnement des signatures isotopiques du Ge dans les réservoirs planétaires différenciés.

III. Article en préparation

Experimental study of germanium partitioning and isotopic fractionation between metal and silicate under planetary differentiation conditions

Baptiste Le Bellego [a, *], Béatrice Luais [a], Célia Dalou [a], Damien Cividini [a] and Qasid Ahmad[a]

[a] Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France; beatrice.luais@univ-lorraine.fr, celia.dalou@univ-lorraine.fr, damien.cividini@univ-lorraine.fr, qasid.ahmad@univ-lorraine.fr.

* Corresponding author: baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr

Keywords: equilibrium isotopic fractionation, germanium, metal-silicate, core formation, high pressure experiments

Abstract

Understanding element partitioning and isotopic fractionation between metal and silicate phases during planetary differentiation is key for constraining early core formation processes. Germanium is a moderately siderophile element and displays a systematic isotopic shift between the heavier isotopic compositions of the planetary cores determined by magmatic iron meteorites (mean value $\delta^{74}Ge_{metal}$ = +1.41 ± 0.22 ‰) and the lighter silicate bodies (for example, mean Silicate Earth value $\delta^{74}Ge_{silicate}$ = +0.53 ± 0.16 ‰, resulting in $\Delta^{74}Ge_{metal-silicate}$ = +0.88 ± 0.19‰), or between metal and silicate phases of pallasites and ordinary chondrites, yielding a positive metal-silicate fractionation ($\Delta^{74}Ge^{exp.}_{metal-silicate} > 0$). To investigate the direction and magnitude of metal-silicate isotopic fractionation of Ge, we performed high-*P*, high-*T* metal–silicate partitioning experiments (1 GPa, 1350 °C, ~IW-2.5 and 0.5 GPa, 1350 °C, IW–5.4 to IW–1.5) using synthetic CMAS silicate glasses doped with Ge and encapsulated in Fe–Ni metal.

Time-series experiments revealed that isotopic equilibrium is reached rapidly after 6 h at $\delta^{74}Ge_{metal}$ = -2.15 ± 0.09 ‰, that is the starting material composition, while chemical equilibration requires up to 48 hours. The decoupling of chemical and isotopic equilibrium can be explained by a structural reorganization in the silicate melt (Lesher, 1990) not required in the metal, and enhanced by the back-Fe-diffusion in the silicate phase and possible oxygen fugacity gradients at the metal-silicate interface. Additionally, we show consistent and significant isotopic fractionation between metal and silicate phases, with metal systematically enriched in lighter isotopes compared to the silicate. The resulting metal–silicate fractionation

factors are negative ($\Delta^{74}Ge_{metal-silicate}$ = -2.42 ± 0.26 to -1.98 ± 0.13 ‰), and notably in the opposite direction and larger than those observed in natural samples, indicating that equilibrium metal-silicate segregation alone cannot account for planetary Ge isotope signatures. Comparison of the lower magnitude of $\Delta^{74}Ge_{metal-silicate}$ values from low fO_2 Si-rich experiments (-0.58 ± 0.23 and -0.19 ± 0.26 ‰, at ΔIW-5.2 and -5.4, respectively) with natural samples suggests that Si incorporation into metal may better reflects planetary differentiation conditions, supporting the presence of light elements in Earth's core (e.g., Righter et al., 2017; Vogel et al., 2018), although these values are still negative. These results underscore that additional processes – such as kinetic isotopic fractionation during Ge evaporation, pressure-induced coordination changes, and redox-driven Ge speciation – must have influenced the isotopic evolution of planetary bodies. The contrast between experimental and natural data, along with similarities to the behavior of other moderately siderophile elements like Si, further highlights the combined roles of volatility, oxygen fugacity, and silicate melt composition in shaping the Ge isotopic signatures of differentiated planetary reservoirs.

1. Introduction

The formation of the Earth's metallic core and silicate mantle was a fundamental event in planetary evolution, profoundly shaping the chemical and physical properties of the planet. Current models suggest that Earth accreted from initially highly reduced material, with progressively more oxidized compositions being incorporated in the later stages of accretion (O'Neill, 1991; Wade and Wood, 2005; Schönbächler et al., 2010; Rubie et al., 2011, 2015). This progressive change in the oxidation state of accreting material implies that the oxygen fugacity under which metal and silicate equilibrated varied over time, increasing alongside the pressures and temperatures of core–mantle (Wade and Wood, 2005; Rubie et al., 2011, 2015). In parallel, models of planetesimal formation suggest that small bodies rapidly accreted and underwent early differentiation driven by short-lived radionuclide heating (^{26}Al et le ^{60}Fe; *e.g.* Urey, 1955; Fish et al., 1960; Lee et al., 1976; LaTourrette and Wasserburg, 1998; Bizzarro et al., 2005). This led to the formation of magma oceans (Elkins-Tanton, 2012) in which metal-silicate segregation occurs because of the reduced conditions. By density difference newly formed dense liquid metal droplets sunk towards the center of planetesimals, forming the core (*e.g.* Rubie et al., 2011, 2015; Shi et al., 2013).

Experimental and modeling studies have demonstrated that light elements such as Si, S, C, and volatile element C, O, H and N were progressively incorporated into the growing core (Allègre et al., 1995; Gessmann et al., 2001; McDonough, 2003; Wood et al., 2006; Rubie et al., 2011, 2015; Ricolleau et al., 2011; Tsuno et al., 2013; Armstrong et al., 2015; Dalou et al., 2017). In addition to contributing to the core's density deficit, these light elements significantly influence the chemical partitioning behavior of siderophile and volatile elements. In particular, Si and S dissolved in the metallic phase have been shown to alter partitioning behavior, with Si generally reducing siderophile affinities of Ge (Wade and Wood, 2005; Righter et al., 2017, 2018; Vogel et al., 2018)

and S causing more variable effects depending on the element (*e.g.* Ni, Co, Ge, W, P, Au and Re; Jana and Walker, 1997).

To constrain core–mantle differentiation processes, two main approaches are commonly used: (1) natural observations, including geochemical studies of planetary mantles (*e.g.* Earth, Mars, the Moon; Ruzicka et al., 2001; Humayun et al., 2016; El Korh et al., 2017) to infer core compositions, and magmatic iron meteorites (*e.g.* Scott and Wasson, 1975; Luais, 2007) as proxies for the core; and (2) experimental approaches, aimed at reproducing metal–silicate fractionation under high-pressure and high-temperature conditions using siderophile elements. Mantle abundances of moderately siderophile elements have been successfully reproduced through multi-stage accretion models (Rubie et al., 2011), or by invoking extreme *P*–*T* conditions combined with increasing oxygen fugacity (e.g., from 0.8% to 8% FeO in the silicate Earth; Siebert et al., 2013). Modelling from high-*P*-*T* experiments for elements like Co, Ni, Mn, Zn, V, Cr, Nb, As, Mo, and W reproduce core/mantle concentrations, but they fail to explain the very low Ge concentrations observed in the Earth mantle (Siebert et al., 2011), even when considering the addition of light elements in the metal phase (Righter et al., 2017) or applying correction for Si activity coefficients (Vogel et al., 2018). Germanium has long been used in cosmochemical studies, initially for the classification of iron meteorites, with concentration ranging from 0.03 to 520 ppm (Scott and Wasson, 1975; Wai and Wasson, 1979; Choi et al., 1995; Wasson, 2012) and to constrain condensation conditions in the solar nebula and the origin of meteoritic materials (Luais, 2007). More recently, Ge has attracted growing interest as a geochemical proxy for modeling the conditions of planetary core formation and metal–silicate differentiation (Schmitt et al., 1989; Capobianco et al., 1999; Holzapfel et al., 2001; Siebert et al., 2011; Righter et al., 2011; Kegler and Holzheid, 2011; Vogel et al., 2018; Sossi et al., 2019; Mare et al., 2020).

Within this context, the behavior of Ge provides a sensitive probe of planetary differentiation. Ge is a moderately siderophile with metal-silicate partition coefficients ($D^{\mathrm{Ge}}_{\mathrm{metal-silicate}}$) reaching up to 10^4 at fO_2 2.7 log units below the iron-wüstite (IW) buffer (Kegler and Holzheid, 2011). Its partitioning is strongly redox-dependent with $D^{\mathrm{Ge}}_{\mathrm{metal-silicate}}$ decreasing significantly with increasing fO_2 (Schmitt et al., 1989; Holzheid et al., 2007; Righter et al., 2011, 2014; Kegler and Holzheid, 2011). Temperature also plays a significant role, with $D^{\mathrm{Ge}}_{\mathrm{metal-silicate}}$ decreasing as temperature increases (Jana and Walker, 1997; Righter et al., 2011). In addition, the presence of light elements (*e.g.* S, Si, O, C) in the metallic phase affects Ge partitioning (Tuff et al., 2011; Badro et al., 2014; Blanchard et al., 2015; Righter et al., 2017). Although the influence of pressure on Ge behavior has been less extensively investigated, existing data suggest a slight decrease in Ge solubility in the metal with increasing pressure (Holzheid et al., 2007; Baldini et al., 2011; Mare et al., 2020, 2021).

Advancements in multi-collector ICP-MS have revealed isotopic Ge fractionations across various solar system reservoirs. Germanium has five stable isotopes with natural abundances (Rosman and Taylor, 1998): ^{70}Ge (20.84 %), ^{72}Ge (27.54 %), ^{73}Ge (7.73 %), ^{74}Ge (36.28 %) and ^{76}Ge (7.61 %). Isotopic compositions are typically expressed as $\delta^{74/70}\mathrm{Ge}$ (‰) = [($^{74}\mathrm{Ge}/^{70}\mathrm{Ge}_{\mathrm{Sample}}$ / $^{74}\mathrm{Ge}/^{70}\mathrm{Ge}_{\mathrm{Standard}}$) – 1] × 1000. Measurements of differentiated meteorites that result from metal-

silicate segregation indicates that magmatic iron meteorites – representing cores of differentiated bodies – are isotopically heavier ($\delta^{74/70}Ge_{Fe\text{-}meteorites}$ = +1.41 ± 0.22 ‰; Fig. 1) than Earth's silicate reservoir ($\delta^{74/70}Ge_{Silicate\text{-}Earth}$ = +0.53 ± 0.16 ‰; Fig. 1; Luais, 2007, 2012; El Korh et al., 2017), resulting in a mean $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silciate}$ = +0.88 ± 0.19 ‰ between these reservoirs. Additionally, IIE non-magmatic iron meteorites display larger $\delta^{74}Ge$ variability (Fig. 1; Luais, 2007) – likely reflecting evaporation processes during successive impacts on their parent bodies (Wasson and Wang, 1986; Wasson et al., 2007; Luais, 2007). Notably, light $\delta^{74}Ge$ signatures have been observed in schreibersite inclusions (Fe-Ni-P; Luais et al., 2014; Rouxel and Luais, 2017) and low-temperature terrestrial sphalerites (ZnS; Belissont et al., 2014), underscoring effects of metal–silicate segregation, volatility and high-temperature metamorphism, respectively.

Comparative study of natural samples throughout the Solar System (Fig. 1) consistently show that, whether comparing metal and silicate phases within a single meteorite or between larger planetary reservoirs (*e.g.* Fe-meteorites as proxy for core vs. Earth's silicate reservoir; Luais, 2007, 2012; Rouxel and Luais, 2017), the metal phase always exhibits heavier Ge isotopic compositions then coexisting silicate (i.e. $\delta^{74}Ge_{metal} > \delta^{74}Ge_{silicate}$) yielding a consistently positive metal-silicate isotopic fractionation ($\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate} > 0$). Actually, in H ordinary chondrites, the mean value for the metal phase is $\delta^{74}Ge_{metal}$ = -0.51 ± 0.09 ‰ while and the mean value for the silicate phase is $\delta^{74}Ge_{silicate}$ = -0.67 ± 0.33 ‰ (Florin et al., 2020), resulting in $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$ = +0.22 ± 0.36 ‰. Within the main-group pallasites, the Ge isotopic compositions in the olivine varies from $\delta^{74}Ge_{silicate}$ = +0.05 to +0.21 ± 0.1 ‰ with an homogeneous metal phase $\delta^{74}Ge_{metal}$ = +1.01 ± 0.04 ‰ (Luais et al., 2017), yielding $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}olivine}$ = +0.8 ± 0.96 ‰.

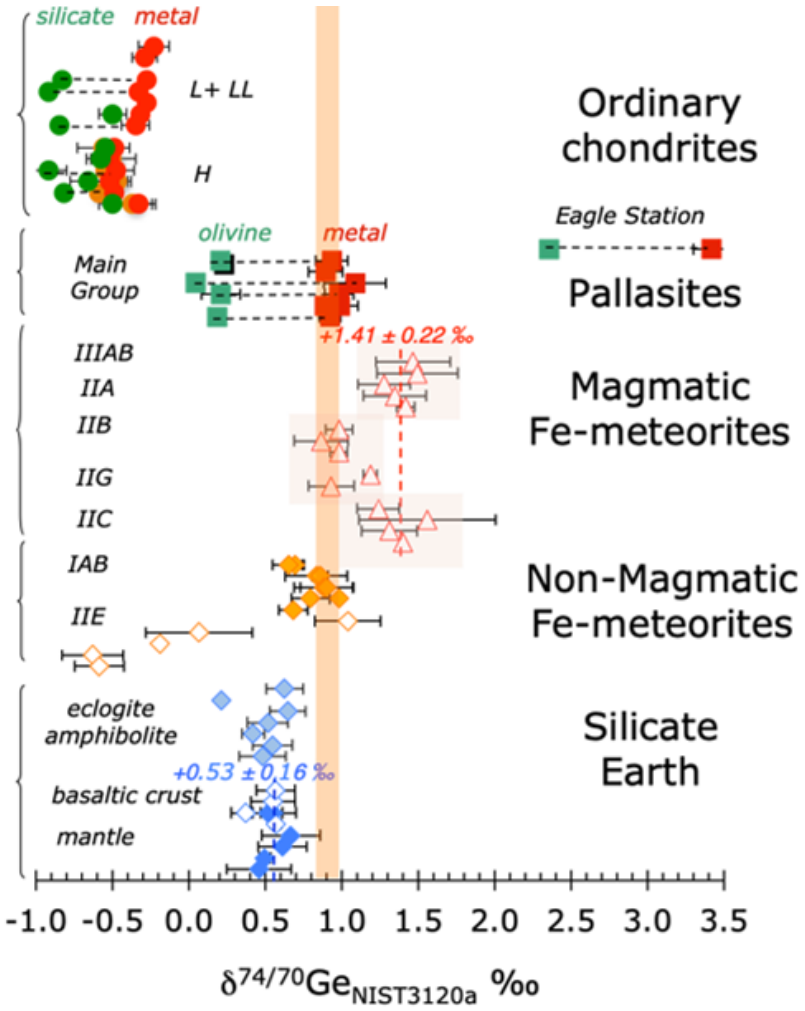


Figure 1. Variations in Ge isotopic compositions (δ^{74}Ge, ‰) among chondrites, magmatic and non-magmatic iron meteorites, pallasites, and Earth silicate rocks (Luais, 2007, 2012; Rouxel and Luais, 2017; El Korh et al., 2017; Florin et al., 2020; Florin, 2020; Luais et al., 2021). Credits: Béatrice Luais

Under the low fO_2 conditions characteristic of planetary differentiation – and considering Ge's moderately siderophile behavior – mass-dependent equilibrium fractionation would be expected to favor isotopically lighter Ge in the metal phase (Schauble, 2004), analogous to what is observed in the Si isotope system ($\Delta^{30}Si_{metal\text{-}silicate} < 0$). However, from experimental studies, Si metal-silicate fractionation shows a negative and bigger magnitude than Ge with $\Delta^{30}Si_{metal\text{-}silicate}$ = -1.77 ± 0.32 to -0.69 ± 0.40 ‰ (Georg et al., 2007; Shahar et al., 2011; Kempl et al., 2013; Moynier et al., 2020) and an even bigger magnitude in natural samples $\Delta^{30}Si_{metal\text{-}silicate}$ = -5.69 ± 0.30 to -5.20 ± 0.36 ‰ (Ziegler et al., 2010). Interestingly, the observed positive Ge metal-silicate fractionation factor mirrors that of Fe isotopes, although lower than Fe with $\Delta^{57}Fe_{metal\text{-}silicate}$ = +0.005 ± 0.0.020 to +0.20 ± 0.15 ‰ (Poitrasson et al., 2005; Roskosz et al., 2006; Hin et al., 2012).

To better constrain early planetary differentiation processes, it is essential to integrate experimental partitioning data obtained under realistic thermodynamic conditions, minimizing

the influence of volatility-driven isotopic fractionation. Here, we present new high-pressure, high-temperature experiments measuring Ge isotopic fractionation between silicate glasses and Fe–Ni metallic capsules under high-pressure (0.5 – 1 GPa), high-temperature (1350 °C), and oxygen fugacity conditions (IW−5.5 to −1.5) simulating early core-mantle segregation. Our objectives are to quantify the metal–silicate Ge isotopic fractionation and assess the discrepancy between natural observations and theoretical predictions based on equilibrium isotopic fractionation. These data provide new constraints on Ge mobility and its isotopic behavior during early planetary differentiation.

2. Sample and methods

2.1. Experimental procedures

We conducted a series of high–*P*–*T* experiments to simulate Ge partitioning between metal and silicate during planetesimal formation, using synthetic CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2 (CMAS) glasses of anorthite–diopside eutectic composition encapsulated in Fe–Ni metal (Le Bellego et al., 2024). The CMAS glass was doped with a Ge standard solution (10,200 µg/g, Aldrich Chemical Co., USA) to yield an initial Ge concentration of 4500 µg/g. After melting at 1400 °C in a muffle furnace (CoMaX platform, CRPG, Nancy), Ge was incorporated in the silicate matrix. We observed partial evaporation of Ge during the melting process, resulting in a final concentration of 3147 µg/g (CMAS-02, Table 1; ICP-MS, 2σ SD < 5%, Service d'Analyses des Roches et des Minéraux, CNRS analytical facilities, CRPG, Nancy) and a measured isotopic composition of the silicate phase acquired by MC-ICP-MS (see below) of $\delta^{74/70}Ge_{silicate}$ = -2.15 ± 0.03 ‰ that is the starting material composition (Table 1). This doped glass was reground and loaded into Fe–Ni capsules (0.3 mm thick), synthesized from Fe (99.95%) and Ni (99.995%) pellets (K. J. Lesker Co., 0.25" diameter/length) using a vacuum-pulling technique (IJL, Nancy), and hermetically sealed by micro-plasma welding (CoMaX platform, CRPG, Nancy). Another set of samples was prepared for the inverse time series (run prefix 'SM-', see below). Metal capsules (mGe3, Table 1) were made using the same technique as described above, doped with ultra-pure Ge metal pellets (Alfa Aesar, 99.999% purity, 3–9 mm), and loaded with the same CMAS powder that was not doped with Ge.

Table 1. Major element concentrations (wt.%) and δ^{74}Ge isotopic compositions of starting materials

Silicate phase									
	SiO_2	CaO	Al_2O_3	MgO	FeO	Na_2O	Ge (ppm)	$Total$	$\delta^{74}Ge$[d]
CMAS-02[a]	51.28	23.40	14.42	11.04	<D.L.[b]	0.17	3147	100.3	-2.15 (03)
Metal phase									
	Fe	*Ni*	*Ge*						
$Fe_{90}Ni_{10}$	89.98 (72)	9.87 (24)	<D.L.[c]	-	-	-	-	-	
mGe3	94.81 (67)	3.16 (40)	2.02 (31)	-	-	-	-	-	-0.3 (09)

Number in brackets are two standard deviation (2σ) in terms of least significant digits.

[a] Analysed by ICP-OES (SARM).

[b] Concentrations below 0.015 wt.% were considered to be below the detection limit (D.L.).

[c] Concentrations below 0.03 wt.% (331 ppm) were considered to be below the detection limit (D.L.).

[d] Analysed by (HG)-MC-ICP-MS (IRISS plateform, CRPG, Nancy)

Experiments were performed in a Mavo LPC 250-300/50 piston-cylinder press (CoMaX, CRPG, Nancy) at 1 GPa and 1350 °C, with fO_2 buffered by the Fe–Ni capsule. Time-series runs (prefix 'MS-') ranged from 20 minutes to 140 hours, enabling Ge diffusion from the doped silicate melt into the metal. Two 3-hour replicate runs (MS-3H-A, MS-3H-B) assessed reproducibility. Inverse time series were also performed at the same conditions in order to study Ge partitioning from the metal to the silicate. To evaluate pressure effects on Ge diffusion, experiment P-05 was performed at 1350 °C and 0.5 GPa for 6 hours using the same starting material. This lower pressure was chosen to assess pressure dependence and to prevent silicate crystallization, which occurred at 2 GPa. The success of P-05, yielding well-preserved diffusion profiles without crystallization, led to a series of additional 6-hour experiments (run prefix 'F-') at identical conditions (1350 °C, 0.5 GPa), enabling direct comparison across the varying fO_2 series. These conditions were based on prior time-series experiments indicating near-equilibrium within 6 hours (see below). To vary fO_2, two runs used Si^0-doped silicate powders (5 and 10 wt.%, Prolabo, 99.5% purity) to decrease fO_2, while one run incorporated 3 wt.% Fe_2O_3 (Merck, 99.995% purity) allowing us to reach higher fO_2. All starting material elemental and isotopic composition are reported in Table 1.

2.2. Sample preparation

Each experimental charge, consisting of a sealed metallic capsule filled with amorphous silicate glass, was cut longitudinally using a wire saw (CoMaX, CRPG, Nancy). One half was prepared for *in situ* elemental analyses (Le Bellego et al., 2024), while the other half was reserved

for *bulk* elemental and isotopic Ge analysis by solution ICP-MS and MC-ICP-MS, respectively (this study).

The metal and silicate phases from each experimental charge were separated manually under a binocular microscope to isolate pure metal and silicate fractions. To minimize contamination – particularly from Zn or other metals – all tools and containers used were made of plastic, PTFE, agate (mortar), or glass. Following initial separation, silicate fragments were meticulously selected to retain only those free of visible metallic nuggets, which likely formed during the experiments and could bias Ge isotope measurements. Each silicate fragment was individually inspected to ensure the absence of metal and MgO contamination. This rigorous selection yielded 5 to 20 mg of clean silicate and 70 to 140 mg of metal per experiment.

Prior to dissolution, all samples underwent a standardized cleaning protocol. They were washed three times in 0.2 M HNO_3 (a few minutes each), rinsed with ultrapure water, and in cold acetone using ultrasonic agitation, and dried under a laminar flow hood before final weighing.

2.3. Sample digestion and chemical purification of Ge

The digestion and chemical purification protocols applied to metal and silicate phases are based on the methodologies described by Luais (2007, 2012). Germanium chemistry strictly excludes the use of HCl, and all procedures were conducted below 60–65 °C to prevent the formation of volatile $GeCl_4$ complexes, which can lead to Ge loss and isotopic fractionation in the presence of halogens at elevated temperatures (Luais, 2012). Digestion and purification protocols were adapted to the nature of each phase.

Metal phase digestion and purification: The entire metal fraction allocated for bulk analysis was digested in 2 M HNO_3 in Teflon Savillex beakers. Samples were first reacted cold for several hours, then heated at 60 °C on a hotplate for 3 h, followed by 30 min in a cold ultrasonic bath. This cycle was repeated until complete dissolution. Solutions were evaporated at 60 °C to dryness and dissolved again in 2 mL of 0.5 M HNO_3 to produce the stock solution ("mother-solution").

For purification, 0.5 mL of this stock solution (~0.5 µg Ge) was loaded onto 2 mL of AG50W-X8 cation exchange resin (H^+ form, 200–400 mesh). Germanium was eluted with 2 mL of 0.5 M HNO_3, exploiting its low distribution coefficient (DeCarlo et al., 1981), while Fe, Zn, Co, Ni, and Cr remained bound to the resin (Luais, 2012). Any trace Zn, Fe, or Ni co-eluted with Ge was removed during introduction via hydride generation in MC-ICP-MS.

Silicate phase digestion and purification: Pure silicate glass fractions were digested cold in a HF (28 M)–HNO_3 (15 M) mixture. As with metal samples, the digestion alternated between heating at 60 °C for 3 h and 30 min of cold ultrasonication until complete dissolution. The resulting cloudy solution, containing fluorinated precipitates, was centrifuged at 4000 rpm for 5 min using 2 mL Ultrafree® filters to remove insoluble Si-fluorides and other elements. The dissolution procedure removes almost all CaO and MgO (with <5% recovery) and SiO_2 (<0.6% recovery). Approximately half of the Al_2O_3 and Na_2O (10–40% recovery) and variable amounts of Fe_2O_3 (10–

85% recovery) are also lost, whereas K_2O, TiO_2, and P_2O_5 remain in the supernatant along with Ge (Luais, 2012). Germanium remained in the clear supernatant, partially purified from the matrix at this "centrifugation" stage. The solution was evaporated, dissolved again in 2 mL of concentrated HNO_3, evaporated again, and finally dissolved in either 1 mL of 0.5 M HNO_3 for ICP-MS concentration analysis or 1 mL of 1 M HF for chemical purification.

The first chromatographic step used 2 mL of AG1-X8 anion exchange resin (Cl^- form, 200–400 mesh), preconditioned with 10 mL of 1 M HF. After loading, matrix elements (*e.g.* Zn, Ga, Ni, Cu, Mg, Mn, alkalis) were removed with 13 mL of 1 M HF. Ge, along with traces of Fe and Ti, was then eluted using 4 mL of 0.2 M HNO_3. This eluate was evaporated and dissolved again in 0.5 mL of 0.5 M HNO_3, then passed through 2 mL of AG50W-X8 cation exchange resin to remove residual Fe.

2.4. Analytical methods

Elemental measurements: Ge concentrations in silicate and metal phases were quantified using a Thermo Scientific X-Series II Quadrupole ICP-MS (IRISS clean room and ICP-MS-MC-ICP-MS platform, CRPG, Nancy). Metal samples were analyzed after dissolution and dilution in 0.5 M HNO_3, while silicate samples were analyzed following the "centrifugation" step to accurately determine Ge concentrations before the chemical purification. A collision/reaction cell with a He/H_2 gas mixture was used to suppress polyatomic interferences (*e.g.* FeO^+, $FeOH^+$, NiO^+) affecting Ge isotopes. For metal phases, quantification was performed by external calibration using a series of matrix-matched Ge standards (0 – 100 ppb) prepared from a commercial JMC Ge solution (1000 ppm ICP standard solution, Lot # 301230S, Johnson Matthey, Karlsruhe, Germany) and diluted in 0.5 M HNO_3 with Fe/Ni (90/10) to replicate sample composition (R^2 = 0.99983). Each sample was measured in triplicate (1.5 min acquisition), yielding a mean relative standard deviation (2σ RSD) of 1.28 %. Three experimental samples (MS-20M, MS-6H and F-01 metal phases, previously measured with external calibration; Table 3) were also analyzed using the standard addition method for validation. For silicate phases, Ge concentrations were determined using the standard addition method (Piard et al., 2023) to correct for matrix effects from major elements (Si, Ca, Mg, Al, Fe), in combination with collision cell interference removal. This approach provided high-precision measurements across a wide concentration range (few ppb to hundreds of ppb), with a mean RSD of ~1 % (2σ).

Ge isotopic measurements: Ge isotopic compositions of sample solution (in 0.5 M HNO_3 after chemical purification) were analyzed using a NeptunePlus multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometer (MC-ICP-MS) at CRPG, equipped with a hydride generation introduction system (HGIS). This introduction systems mixes the sample with an excess of highly reducing $NaBH_4$–NaOH solution to quantitatively convert dissolved Ge species ($Ge(OH)_4$) into volatile GeH_4 gas (Dedina and Tsalev, 1995; Abdul-Majeed and Zimmerman, 2012), ensuring a reaction yield of 100%. This technique eliminates isobaric interferences from elements that do not form hydrides (*e.g.* Zn, NiO, FeO) and minimizes matrix effects, resulting in a minimum 30-

fold gain in signal sensitivity – critical for high-precision isotopic measurements using ~5 –10 ng of Ge, with external reproducibility better than ± 0.1 ‰ (2σ SD; see Rouxel and Luais, 2017; Florin et al., 2020). Data were acquired in static mode using seven Faraday cups to simultaneously collect ^{70}Ge, ^{72}Ge, ^{73}Ge, ^{74}Ge and ^{76}Ge, corresponding to L1, H1, H2, H3 and H4 cups, respectively. For a 10 ppb Ge standard solution, ^{74}Ge signal intensities ranged from ~1 to 1.5 V. Each measurement consisted of a 320 s acquisition sequence over 40 cycles. Total procedural Ge blanks, including both chemical preparation and MC-ICP-MS analysis, were consistently below 0.1% of the ~100 ng of Ge processed per sample and thus considered negligible. All sample measurements were bracketed with the NIST 3120a Ge standard, and isotopic results are reported in delta (δ) notation, expressed as deviations of ^{x}Ge/^{70}Ge ratios relative to the average of the bracketing standards measured at t-1 and t+1 (before and after the sample measurement, respectively; Escoube et al., 2012; Luais, 2012), following:

$$\delta^{x/70}\mathrm{Ge}_{\mathrm{NIST3120a}}\ (‰) = \left(\frac{\left(^{x}\mathrm{Ge}/^{70}\mathrm{Ge}\right)_{\mathrm{sample}}}{\frac{\left(^{x}\mathrm{Ge}/^{70}\mathrm{Ge}\right)^{t-1}_{\mathrm{NIST3120a}} + \left(^{x}\mathrm{Ge}/^{70}\mathrm{Ge}\right)^{t+1}_{\mathrm{NIST3120a}}}{2}} - 1 \right) \times 1000 \qquad (1)$$

JMC and Aldrich Ge standard solutions were used as external standards to assess instrumental drift and inter-session reproducibility throughout the study. The values obtained in this study (Table 2) are consistent with those previously reported in Luais, 2012, Rouxel and Luais, 2017 and PhD thesis, Florin, 2020, except for BIR-1 geostandard, which exhibits a slightly heavier isotopic composition exceeding the 2σ standard deviation range. In fact, the JMC Ge solution (ICP standard, 1000 ppm, Lot #301230S, Johnson Matthey, Karlsruhe, Germany) yielded a $\delta^{74/70}$Ge value of -0.35 ± 0.15 ‰ (2σ, n = 158), while the Aldrich Ge solution (ICP standard, 10 200 ppm, Lot #01704KZ, Aldrich Chemical Co., USA) yielded -1.96 ± 0.08 ‰ (2σ, n = 147). The BIR-1 basalt geostandard (USGS, USA), with a Ge concentration of 1.52 ppm, was used to evaluate silicate phase measurements and returned a δ^{74}Ge value of 0.78 ± 0.04 ‰ (2σ, n = 3). The in-house IAB Magura iron meteorite standard (Luais, 2007), used to validate measurements of metallic phases, yielded a δ^{74}Ge value of 0.82 ± 0.04 ‰ (2σ, n = 11) in agreement with published values (Luais, 2007, 2012; Escoube et al., 2012; Florin et al., 2020; Florin, 2020 PhD thesis).

Table 2. Average values (relative to NIST3120a) and reproducibility of standards and geostandards measured in this study, as well as in Luais, 2012, Rouxel and Luais, 2017 and PhD thesis, Florin, 2020

	This study				Luais (2007, 2012, (Escoube et al. (2012), Florin et al. (2020) and Florin (2020) PhD thesis			
	$\delta^{72}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{73}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{74}Ge/^{70}Ge$	n	$\delta^{72}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{73}Ge/^{70}Ge$	$\delta^{74}Ge/^{70}Ge$	n
JMC Ge	-0.17	-0.21	-0.35	158	-0.15	-0.20	-0.32	125
± 2σ SD	*0.08*	*0.12*	*0.15*		*0.08*	*0.13*	*0.11*	
Aldrich Ge	-1.00	-1.49	-1.96	147	-1.02	-1.53	-2.00	281
± 2σ SD	*0.05*	*0.07*	*0.08*		*0.10*	*0.16*	*0.19*	
BIR-1	0.42	0.62	0.78	3	0.29	0.44	0.58	15
± 2σ SD	*0.02*	*0.03*	*0.04*		*0.04*	*0.07*	*0.05*	
Magura	0.41	0.57	0.82	11	0.43	0.60	0.81	32
± 2σ SD	*0.02*	*0.02*	*0.04*		*0.05*	*0.09*	*0.07*	

3. Results

3.1. Ge elemental and isotopic composition

Germanium concentrations and isotopic compositions of experimental samples are reported in Table 3; Fig. 3 highlights their isotopic compositions (δ^{74}Ge ‰). Oxygen fugacity was calculated following Kegler and Holzheid (2011) and is expressed relative to the IW buffer. Fig. 2 presents the data in a δ^{72}Ge vs. δ^{74}Ge diagram. All experimental samples plot, within analytical uncertainty, along the theoretical mass-dependent fractionation line (TMFL), which also includes the Ge external standards (JMC and Aldrich). This alignment indicates that isobaric interferences were effectively removed during analysis.

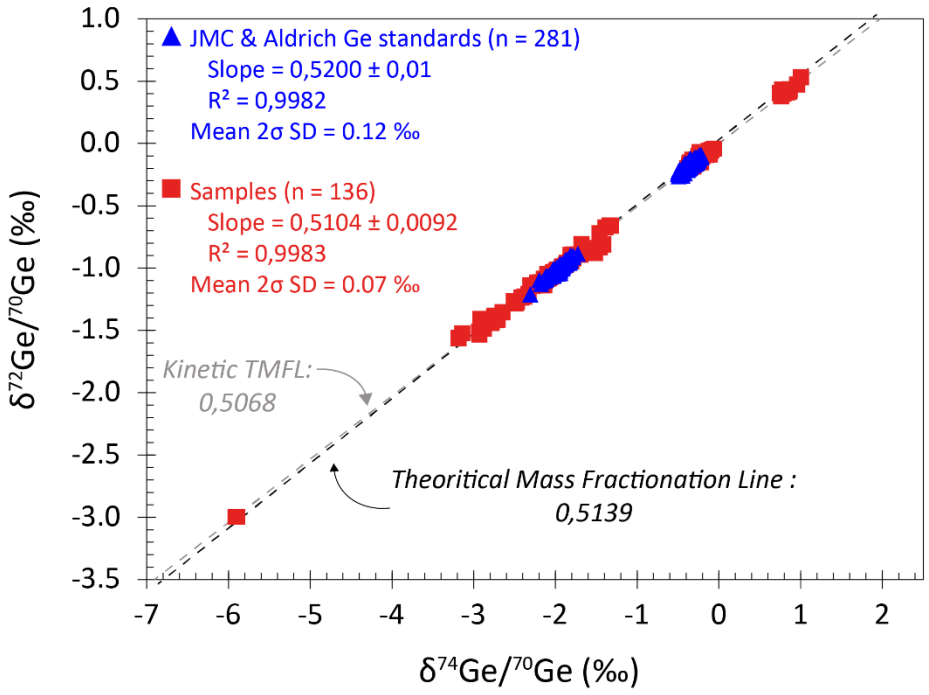


Figure 2. Plot of $\delta^{72/70}$Ge (‰) vs. $\delta^{74/70}$Ge (‰) for experimental samples and Magura and BIR-1 standards (red squares) and Ge external standards (JMC and Aldrich; blue triangle). Error bars (2σ), which reflect analytical reproducibility, are contained within the symbols. '*n*' indicates the total number of analyses per dataset. Linear regression lines are shown for each dataset with corresponding slope ± uncertainty and correlation coefficient (R^2). The black dashed line corresponds to the theoretical mass-dependent isotopic fractionation line (TMFL) at equilibrium, with a slope of $\left(\frac{1}{70}-\frac{1}{72}\right)/\left(\frac{1}{70}-\frac{1}{74}\right) \approx 0{,}5139$ (Young et al., 2002). The gray dashed line corresponds to the theoretical mass-dependent kinetic isotopic fractionation line $\frac{\ln\left(\frac{72}{70}\right)}{\ln\left(\frac{74}{70}\right)} = \frac{\ln(1.02857)}{\ln(1.05714)} \approx 0{,}5068$ (Young et al., 2002).

Table 3. Ge concentrations (ppm) and Ge isotopic compositions ($\delta^{72/70}$Ge, $\delta^{73/70}$Ge and $\delta^{74/70}$Ge ‰) of the experimental samples relative to NIST3120a over various durations at the calculated fO_2.

	ΔIW[b]	Duration (h)	Ge (ppm)[c]	$\delta^{72/70}$Ge	± 2σ SD	$\delta^{73/70}$Ge	± 2σ SD	$\delta^{74/70}$Ge	± 2σ SD	n[d]
METAL										
Time series 'MS-' (1 GPa - 1350°C)										
MS-20M[a]	-3.2	20 min	321.4	-3.00	0.00	-4.49	0.03	-5.90	0.03	2
MS-1H	-2.9	1	381.9	-1.38	0.07	-2.07	0.08	-2.69	0.12	2
MS-3H-A	-2.6	3	448.2	-1.43	0.04	-2.15	0.11	-2.74	0.11	2
MS-3H-B	-2.8	3	430.9	-1.26	0.05	-1.90	0.05	-2.46	0.07	3
MS-6H[a]	-2.5	6	597.8	-1.11	0.03	-1.68	0.03	-2.15	0.09	2
MS-12H	-2.6	12	824.5	-1.10	0.02	-1.63	0.10	-2.13	0.01	2
MS-24H	*-2.1*	*24*	*525.6*	*-1.15*	*0.08*	*-1.73*	*0.09*	*-2.28*	*0.09*	*4*
MS-48H	-2.5	48	933.9	-0.97	0.04	-1.50	0.05	-1.89	0.13	2
MS-140H	*-2.1*	*140*	*541.2*	*-1.36*	*0.13*	*-2.05*	*0.14*	*-2.68*	*0.24*	*4*
Inverse Time series 'SM-' (1 GPa - 1350°C)										
SM-20M	n.d.	20 min	2.15[e]	-0.16	0.03	-0.29	0.03	-0.33	0.07	3
SM-1H	n.d.	1	1.98[e]	-0.15	0.05	-0.26	0.04	-0.30	0.10	4
SM-3H	n.d.	3	2.14[e]	-0.14	0.05	-0.24	0.08	-0.27	0.07	4
SM-6H	n.d.	6	2.07[e]	-0.10	0.05	-0.18	0.04	-0.19	0.09	5
SM-12H	n.d.	12	2.15[e]	-0.13	0.07	-0.24	0.09	-0.25	0.11	4
SM-48H	*n.d.*	*48*	*2.02[e]*	*-0.10*	*0.01*	*-0.23*	*0.02*	*-0.21*	*0.04*	*3*
fO_2 series 'F-' (0.5 GPa - 1350°C)										
F-01[a]	-5.2	6	491.1	-1.04	0.05	-1.59	0.10	-2.01	0.11	4
F-02	-5.4	6	657.3	-0.97	0.11	-1.39	0.17	-1.87	0.20	4
F-04	-1.5	6	932.1			*to be determined*				
P-05	-2.3	6	523.3	-1.04	0.06	-1.55	0.09	-2.03	0.11	5
SILICATE										
Time series 'MS-' (1 GPa - 1350°C)										
MS-20M[a]	-3.2	20 min	1926.9			*to be determined*				
MS-1H[a]	-2.9	1	1057.7	-0.16	0.04	-0.28	0.00	-0.30	0.01	2
MS-3H-A[a]	-2.6	3	254.7			*to be determined*				
MS-6H[a]	-2.5	6	723.1			*to be determined*				
MS-12H[a]	-2.6	12	1.4			*to be determined*				
MS-24H[a]	-2.1	24	616.9	-0.11	0.12	-0.18	0.17	-0.30	0.17	2
MS-48H[a]	-2.5	48	0.8			*to be determined*				
MS-140H[a]	-2.1	140	603.6	-0.13	0.13	-0.14	0.19	-0.26	0.28	3
Inverse Time series 'SM-' (1 GPa - 1350°C)										
SM-48H	n.d.	48		-0.17	0.05	-0.32	0.04	-0.29	0.05	2
fO_2 series 'F-' (0.5 GPa - 1350°C)										
F-01[a]	-5.2	6	292.0	-0.70	0.14	-1.00	0.20	-1.43	0.34	4
F-02[a]	-5.4	6	150.6	-0.84	0.16	-1.25	0.22	-1.68	0.32	4
F-04[a]	-1.5	6	4.3			*to be determined*				
P-05[a]	-2.3	6	17.0			*to be determined*				

Samples labeled in *italics* correspond to those that show evidence of crystallization.

[a] Ge concentrations were analyzed by standard addition method (see text; Piard et al., 2023).

[b] Oxygen fugacity was calculated following Kegler and Holzheid (2011) using $\Delta IW = 2\log\left(\frac{X_{FeO}\times 1.7}{X_{Fe}}\right)$, with γFeO = 1.7 (Holzheid et al., 1997) and γFe = 0.9995 in Fe-Ni alloys (Metal Activity Calculator; http://norrisau.org/expet/metalact/). An uncertainty of ±0.5 log units is considered in the calculated ΔIW values, which is a typical error margin for such estimations under uncontrolled fO_2 experimental conditions.

[c] Determined by ICP-MS (see text for more details); mean 2σ %RSD ≈ 2.0%.

[d] 'n' is the number of replicate measurements for $\delta^{72/70}$Ge, $\delta^{73/70}$Ge and $\delta^{74/70}$Ge.

[e] Concentration are given in wt.%

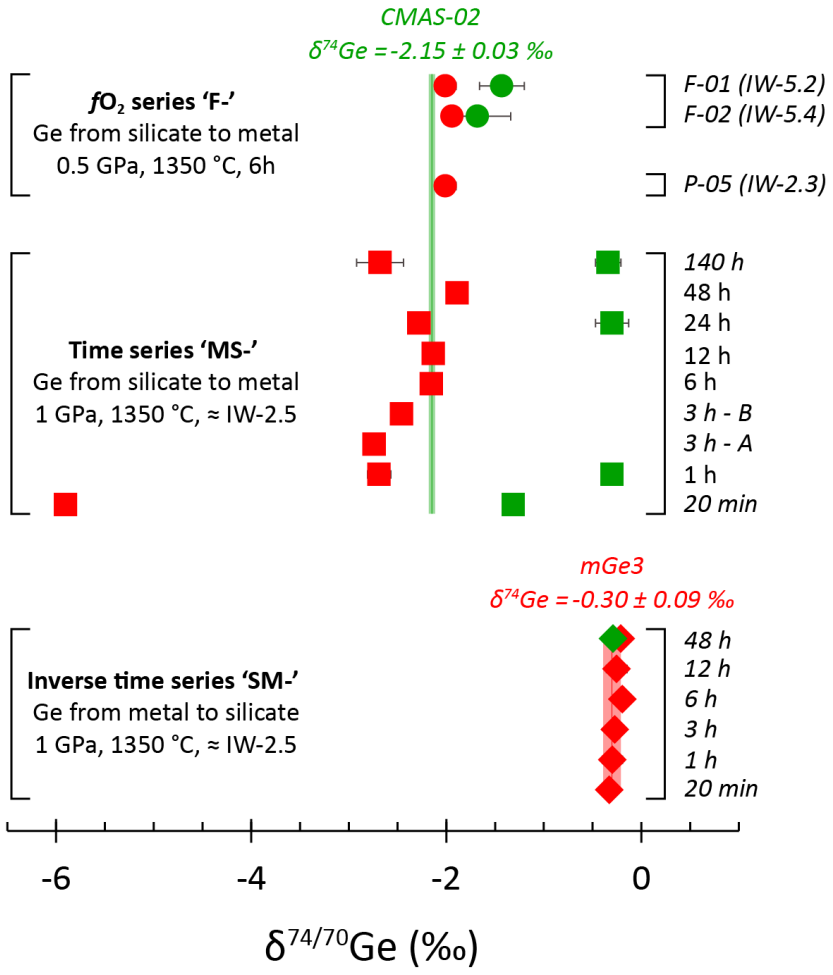


Figure 3. $\delta^{74/70}$Ge (‰) values for experimental samples, organized by experiment series (see Table 3). Green symbols represent silicate phases; red symbols represent metal phases. Solid lines and shaded areas denote the composition and ±2σ standard deviation of the starting materials (see Table 1). Experimental conditions (P, T, fO_2 and duration t) are indicated for each group.

- *In the time series experiments* ('MS-' runs at 1 GPa, 1350 °C; Table 3), Ge concentrations in the metal phase increase from 321.4 ppm at 20 min to 933.9 ppm at 48 h (see Fig. 4A, 5). Evolution trend of Ge concentrations in the metal and the silicate phase of time series experiment samples (Fig. 4A) are opposed, i.e. Ge concentration in the metal increases as Ge concentration in the silicate phase decreases over time. For the sample MS-24H (24 h), Ge concentration in the metal phase is depleted compared to the sample MS-12H (12 h) and MS-48H (48 h) while Ge concentration of its silicate phase is enriched. We attribute this shift to the presence of a crystalline phase in MS-24H sample which likely incorporated Ge during its crystallization. The δ^{74}Ge values show a consistent trend toward heavier isotopic compositions, from -5.90 ± 0.03 ‰ at 20 min to -1.89 ± 0.13 ‰ at 48 h (Fig. 3, 4B). This evolution reflects progressive isotopic exchange between metal and silicate, with near-equilibrium reached after ~6

hours at δ^{74}Ge = -2.15 ± 0.09 ‰, which is the starting material isotopic composition (Table 1). Notably, the 24-hour and 140-hour samples exhibit a slight reversal in this trend, with δ^{74}Ge decreasing slightly to -2.28 ± 0.09 ‰ and -2.68 ± 0.24 ‰, respectively. This shift could be attributed to the crystallization of diopside observed in these runs (*see Chapter IV, Le Bellego et al., en revisions*), which may have incorporated significant amount of heavier Ge into the crystalline phase, consequently shifting the *bulk* metal isotopic composition toward lighter values.

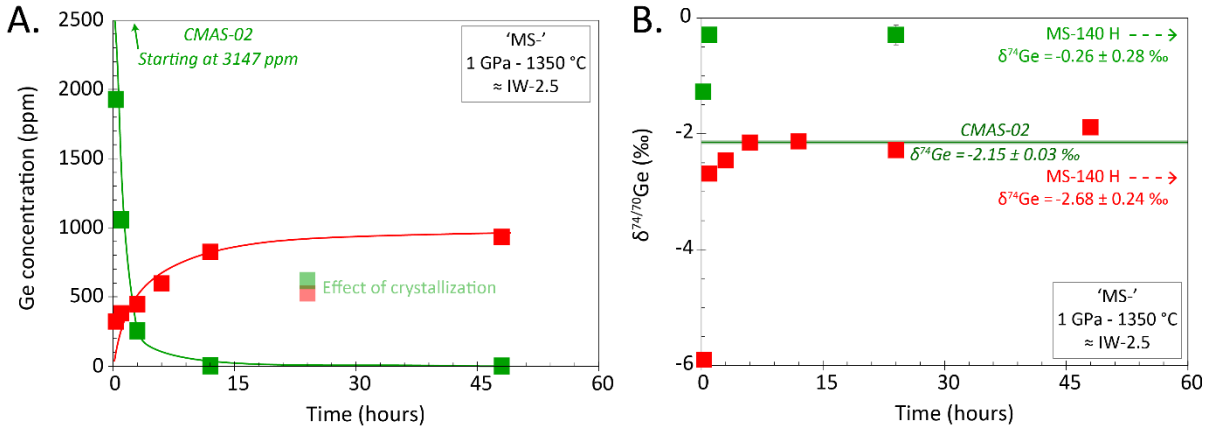


Figure 4. (A) Ge concentrations (ppm) in the metal phase (red squares) and in the silicate phase (green squares) as a function of time for the time series 'MS-' (20 min to 48 h) experimental samples. Red and green lines represent the empirical evolution of Ge concentration through time for both metal and silicate phases. Starting material (CMAS-02; see Table 1) Ge concentration is indicated by a green arrow, at 3147 ppm. Both metal and silicate phases of the experimental sample MS-24H are represented in lighter color to highlight the presence of crystals in the silicate phase. **(B)** $\delta^{74/70}$Ge (‰) as a function of time for the time series 'MS-' experimental samples. Doted red and green arrows represent the position of sample MS-140H (at 140 h). Green solid line and shaded area indicate the composition and ±2σ standard deviation of the starting materials (CMAS-02; see Table 1). Experimental conditions (*P*, *T* and fO_2) are indicated for each group.

- *In the inverse time series* ('SM-', Table 3), where Ge was initially in the metal, Ge concentrations of the metal phase remain high and homogeneous (~2 wt.%), as expected. Isotopic compositions remain relatively constant across time, with δ^{74}Ge values from -0.33 ± 0.07 ‰ to -0.19 ± 0.09 ‰ (Fig. 3 and see Supplementary material, Fig. S1), indicating limited isotopic fractionation during Ge metal-silicate partitioning and highlighting significant effect of oxygen fugacity on Ge fractionation. However, for the silicate phases in these runs, Ge concentrations were too low (in the ppb range) to yield measurable isotopic compositions. Actually, this is due to Ge's strongly siderophile behavior under the conditions of these experiments, resulting in near-complete partitioning into the metal. The extremely low Ge content in the silicate melt, combined with the small amounts of material recovered by hand-picking, prevented reliable isotope analysis of the silicate phase.

- *The fO_2 series* ('F-', 0.5 GPa, 1350 °C, Table 3) metal phases show increasing Ge concentrations from 491.1 to 932.1 ppm with increasing fO_2 (ΔIW-5.2 to -2.3), and $\delta^{74}Ge_{metal}$

values ranging from -1.87 ± 0.20 ‰ to -2.03 ± 0.11 ‰ (Fig. 3; excluding the sample still pending analysis), indicating a moderate but consistent isotopic response to redox conditions.

Silicate phases analyzed show large Ge concentrations variations between 1926.9 and 0.8 ppm, for 20 min to 48 h experiments, respectively. Their isotopic compositions are systematically heavier than coexisting metal, evolving from lighter isotopic compositions with δ^{74}Ge values from -1.35 ± 0.04 ‰ at 20 min to heavier isotopic compositions with -0.26 ± 0.28 ‰ at 140 h (Fig. 4, Table 3), consistent with metal–silicate isotopic fractionation favoring lighter isotopes in the metal. The silicate phases from the fO_2 series, in particular, exhibit the lightest silicate compositions (up to -1.68 ± 0.32 ‰), suggesting enhanced fractionation at more reducing conditions.

4. Discussion

4.1. Decoupling of chemical and isotopic equilibrium

Performing high-*P*, high-*T* experiments with a Ge-doped silicate melt and an initially Ge-free solid Fe–Ni metal capsule allowed us to maintain a closed system, with no material exchange beyond the metal–silicate interface. An important feature of our experiments is the observed evolution of Ge concentrations at the metal–silicate interface over time (*see Chapter IV, Le Bellego et al. en révisions*). Over time, as Ge diffused from the silicate melt into the metal, the Ge concentration at the metal-silicate interface peaked around one hour, after which it decreased as Ge diffused further into the metal capsule. A plateau in concentration was reached only after approximately 48 hours. Additionally, we observed that Fe, originally present only in the metal ($Fe_{90}Ni_{10}$, Table 1), diffused into the silicate melt, which was initially Fe-free (CMAS-02, Table 1). This bidirectional exchange across the interface highlights the dynamic nature of the system and points to strong boundary layer effects. The back-diffusion of Fe into the silicate may modified the local redox state at the interface, which likely modify the structure of the silicate melt at the interface, and influence the partitioning behavior and speciation of Ge in the silicate. During piston-cylinder experiments convection may occur within the liquid silicate because of temperature gradients (ΔT-induced melt migration; *e.g.* Walker and Agee, 1988; Yang et al., 2002; Schilling and Wunder, 2004). Such convection could promote rapid equilibration within the silicate phase itself and mixing of the Fe-enriched melt with the CMAS. Nevertheless, the influx of Fe from the metal may create localized redox gradients, leading to spatial variations in fO_2 and associated changes in partitioning thermodynamics. Notably, we observed that the *bulk* Ge isotopic compositions ($\delta^{74/70}$Ge) in metal and silicate reached equilibrium at relatively short run durations (around 6 h; Fig. 5), while *bulk* Ge concentrations continued to evolve with time and did not attain chemical equilibrium until much later (possibly at 48 h; Fig. 4).

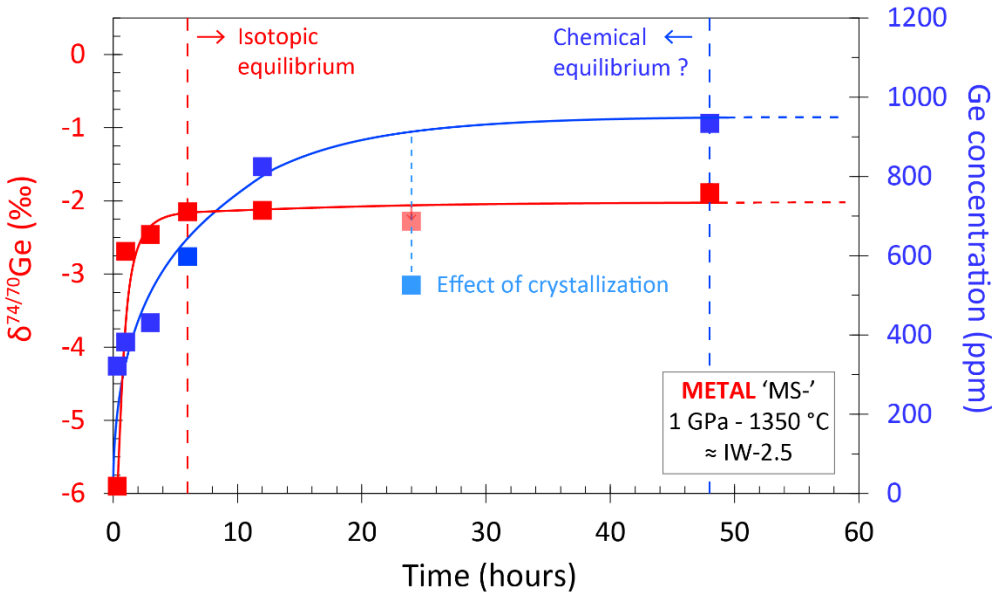


Figure 5. *Bulk* $\delta^{74/70}$Ge (‰) in metal phases as a function of time for the 'MS-' time series (20 min to 48 h), shown on the left axis (red squares). Corresponding bulk ^{74}Ge concentrations (ppm) in the metal are plotted on the right axis (blue squares). Vertical dotted lines mark the estimated times at which isotopic and chemical equilibrium are reached. Solid red and blue lines represent empirical trends fitted to the isotopic and chemical evolution, respectively. Error bars (2σ), reflecting analytical reproducibility, are smaller than or equal to the size of the symbols. Experimental conditions (*P*, *T*, and fO_2) are indicated.

Decoupling between elemental and isotopic equilibrium were investigated in Lesher (1990), which studied Sr and Nd chemical and isotopic equilibration in basic and acidic silicate melts. The author observed that the ^{87}Sr and ^{143}Nd isotopic compositions reached equilibrium (after 12 h, at 1465 °C and 10 kbar) before their bulk concentrations did (large chemical gradients persists after 12 h; Lesher, 1990). The mechanism proposed for this behavior involve structural reorganization that may be a consequence of a material flux. While isotopic homogenization occurs by exchange of isotopes between already-existing structural positions, chemical homogenization requires reorganization of the structure of the diffusion medium and consequently, induce slower volume diffusion.

The decoupling between chemical and isotopic equilibrium in our experiments may arises from differences in the structure of the diffusion medium (liquid silicate and solid metal) with the mixing of a Fe-enriched silicate melt with the CMAS at the interface. Isotopic equilibrium is reached rapidly through localized exchange at the metal–silicate interface, requiring only minimal Ge transfer and no structural reorganization. In contrast, chemical equilibrium depends on the slower diffusion of Ge into the solid metal, which is at least two orders of magnitude less efficient than in the silicate melt (*see Chapter IV, Le Bellego et al., en révisions*). These observations align with fast exchange along grain boundaries that bypass slower diffusion in the metal, leading to a fast enrichment at the metal-silicate interface. While, Ge concentration reaches a peak, slow Ge diffusion in the solid metal phase starts, leading to equilibrium isotopic fractionation.

4.2. The direction of metal-silicate Ge isotopic fractionation

Across all experimental series (*exp.*), including the time series 'MS-' and the variable oxygen fugacity series 'F-', we observe that $\delta^{74}Ge_{metal}$ in the metal phase is systematically lower than in the silicate melt, i.e., $\delta^{74}Ge^{exp.}_{metal} < \delta^{74}Ge^{exp.}_{silicate}$ (Table 3), yielding negative metal–silicate fractionation factors $\Delta^{74}Ge^{exp.}_{metal-silicate} < 0$ (Table 4). Our experimental results (summarized in Table 3, Table 4 and Figs. 2 and 3) consistently show the opposite trend ; in time series 'MS-' experiments (1 GPa, 1350 °C, ΔIW≈-2.5 and t = 1 h to 140 h), $\Delta^{74}Ge_{metal-silicate}$ = -2.42 ± 0.26 to -1.98 ± 0.13 ‰ (Table 4) and in fO2 series 'F-' (0.5 GPa, 1350 °C, ΔIW≈-5.4 and -5.2 and t = 6 h), $\Delta^{74}Ge_{metal-silicate}$ = -0.19 ± 0.26 to -0.58 ± 0.23 ‰ (Table 4). As previously mentioned, natural (*nat.*) sample data across the Solar System (Fig. 1) show that metal phases (*m*) of OCs ($\Delta^{74}Ge_{metal-silicate}$ = +0.22 ± 0.36 ‰; Table 4; Florin et al., 2020), pallasites ($\Delta^{74}Ge_{metal-olivine}$ = +0.8 ± 0.96 ‰; Table 4; Luais et al., 2017) and iron meteorites ($\Delta^{74}Ge_{metal-silicate}$ = +0.88 ± 0.19 ‰; Table 4; Luais, 2007, 2012) consistently display heavier Ge isotopic compositions than coexisting silicate phases (*s*) and of the silicate planetary reservoirs (Luais, 2012; El Korh et al., 2017), with $\delta^{74}Ge^{nat.}_{metal} > \delta^{74}Ge^{nat.}_{silicate}$ and resulting in $\Delta^{74}Ge^{nat.}_{metal-silicate} > 0$. Our experiments support the fact that metal-silicate segregation during planetary differentiation can not solely explain the Ge isotopic compositions of natural samples and additional processes are needed.

Pressure effects: A possible explanation for this discrepancy is the effect of pressure on Ge coordination and bonding environments. Isotopic comparisons with planetary reservoirs often rely on upper mantle–derived samples, yet metal–silicate segregation likely occurred at much greater depths and pressures. Structural studies have shown that the coordination environment of Ge in silicates evolves significantly with pressure. Notably, Itie et al. (1989) and Andrault et al. (1995) demonstrated a transition from fourfold to sixfold coordination in GeO lattices over the 7–13 GPa range, accompanied by an increase in Ge–O bond lengths of ~1.82 Å and ~1.89 Å for Ge^{4+} and Ge^{2+}, respectively (Li et al., 2009; Mare et al., 2020). In contrast, Ge in metallic alloys substitutes for Fe in octahedral coordination (coordination number = 6) and a 0 valence state, forming Ge–Fe bonds of ~2.49 Å (Cavell et al., 2004). This coordination change has been confirmed by high-pressure investigations in crystalline and amorphous silicates, which reveal coexisting fivefold and sixfold coordination, and full sixfold coordination by 30 GPa (*e.g.* Baldini et al., 2010). This convergence in bonding environments at high pressure is expected to diminish the magnitude of equilibrium metal–silicate isotopic fractionation, as suggested for Si by Georg et al. (2007) and theoretically predicted by Schauble (2004). Therefore, accurately evaluating Ge isotopic systematics in the context of core formation requires high-pressure, high-temperature experiments that reproduce the evolving structural environments of both metal and silicate phases under deep planetary conditions. Further investigation is needed to quantify how pressure-driven structural changes influence Ge isotopic partitioning across the metal–silicate boundary.

Oxygen fugacity effects: Redox conditions also play a significant role in governing Ge isotopic metal-silicate fractionation (1) because of the effect of fO_2 on Ge volatility (Luais et al.,

2007, 2019) and (2) the possible redox gradients at the metal-silicate interface of our samples could influence both the speciation and bonding of Ge. Although our experiments show a lower $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$, further work is needed – especially given the complex and sometimes contrasting redox behavior of elements like Si (*see Chapter IV, Le Bellego et al., en revisions*) or other light elements (*e.g.* S, C).

Volatility effects and kinetic isotopic fractionation: Finally, this discrepancy likely result from the moderately volatile behavior of Ge with a 50% condensation temperature T_c from a gas of solar composition of 883 K (Lodders, 2003; Wood et al., 2019). To constrain Ge volatility, previous open-system metal–silicate partitioning experimental study were conducted in a vertical furnace at atmospheric pressure (P = 1 atm, T = 1355 °C and fO_2 from IW–4 to IW+2.5), using pure Ni capsules (Luais et al., 2007, 2019). Under increasingly oxidizing conditions (up to IW+2.5), they observed a marked enrichment in δ^{74}Ge in both the metal (up to +10‰ after 24 h) and the silicate, along with a decrease in Ge concentration attributed to evaporation. They were able to show a reversal of the metal–silicate isotopic fractionation ($\Delta^{74}Ge_{metal–silicate}$) from negative to positive with increasing fO_2, even though they could not quantitatively constrain the competition between diffusion and volatilization processes.

Table 4. Ge isotopic fractionation factor $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$ of the experimental samples over various durations at the calculated fO_2.

Sample	ΔIW	Duration (h)	$\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$	± 2σ SD
Time series 'MS-' (1 GPa - 1350°C)				
MS-20M	-3.2	20 min	-4.55	0.35[a]
MS-1H	-2.9	1	-2.39	0.07[a]
MS-24H	*-2.1*	*24*	*-1.98*	*0.13*[a]
MS-140H	*-2.1*	*140*	*-2.42*	*0.26*[a]
***f*O₂ series 'F-' (0.5 GPa - 1350°C)**				
F-01	-5.2	6	-0.58	0.23[a]
F-02	-5.4	6	-0.19	0.26[a]
Natural samples[b]				
Type-H OCs	-	-	+0.22	0.36
Pallasites	-	-	+0.8	0.96
Fe-meteorites vs. Silicate Earth	-	-	+0.88	0.19

Samples labeled in *italics* correspond to those that show evidence of crystallization.

[a] Errors correspond to the mean value of 2σ SD of $\delta^{74}Ge_{metal}$ and $\delta^{74}Ge_{silicate}$ (see Table 3).

[b] Values from (Luais, 2007, 2012; Luais et al., 2017; El Korh et al., 2017; Florin et al., 2020; see Fig. 1)

4.3. The magnitude of metal-silicate Ge isotopic fractionation

The range of Ge isotopic metal-silicate fractionation observed in the time-series experiments ($\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$ = -4.55 ± 0.35 to -1.98 ± 0.13 ‰) is significantly larger than that of natural samples ($\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$ = +0.22 ± 0.36 to +0.88 ± 0.19 ‰; Table 4). Considering that experiment MS-20M likely did not reach full equilibration, and that MS-24H and MS-140H experienced crystallization (though still providing first-order estimates of metal–silicate fractionation), this discrepancy may be attributed to kinetic fractionation effects which would occur at the metal-silicate interface. Actually, comparing the lower magnitude $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$ values for the very low fO_2 Si-rich experiments from the fO_2-series (-0.58 ± 0.23 and -0.19 ± 0.26 ‰; Table 4) with natural samples reveals consistent magnitudes, although with opposite direction. This suggests that the incorporation of light elements such as Si into the metal phase may better reproduce planetary differentiation conditions and, further supports that light elements were incorporated into Earth's core during its formation (*e.g.* Righter et al., 2017; Vogel et al., 2018). Moreover, as previously discussed, natural samples likely reflect a competition between equilibrium metal-silicate fractionation and kinetic isotope effects associated with evaporation. In this context, evaporation from the metal phase would preferentially remove lighter Ge isotopes, leaving the residual metal enriched in heavier isotopes (Wölfer et al., 2025). Similarly, evaporation from the silicate phase would also enrich it in heavier isotopes (Luais et al., 2019). These opposing processes suggest a potential competition between metal and silicate evaporation pathways. To disentangle their respective contributions, further experimental constraints are needed under conditions where both phases evolve simultaneously and isotopic fractionation at equilibrium between metal and silicate is well controlled and understood.

If we now compare our data to other isotopic system, we observe for example that the direction of our Ge metal-silicate fractionation experiments ($\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$ = -4.55 ± 0.35 to -0.19 ± 0.26 ‰) are consistent with Si experiments ($\Delta^{30}Si_{metal\text{-}silicate}$ = -1.77 ± 0.32 to -0.69 ± 0.40 ‰; Georg et al., 2007; Shahar et al., 2011; Kempl et al., 2013; Moynier et al., 2020) but the ranges remains lower than the very low $\Delta^{30}Si_{metal\text{-}silicate}$ observe in natural samples (-5.69 ± 0.30 to -5.20 ± 0.36 ‰; Ziegler et al., 2010) attributed to variation of Si solubility in the metal as a function of *P* and *T*.

5. Conclusion and perspectives

This experimental study provides new insights into Ge partitioning and isotopic fractionation between metal and silicate and provide major experimental data for understanding Ge behavior in planetary differentiation conditions. Using controlled high-*P* and high-*T* experiments, we demonstrate that Ge isotopic equilibrium between metal and silicate is achieved significantly faster than chemical equilibrium, indicating a decoupling of isotopic and chemical exchange processes attributed to a structural reorganization in the silicate melt (Lesher, 1990), enhanced by the back-Fe-diffusion in the silicate phase and possible oxygen fugacity gradients at the metal-silicate interface. The consistent observation that metal phases

are isotopically lighter than coexisting silicates in our closed-system experiments, yielding negative metal-silicate fractionation factors ($\Delta^{74}Ge_{m-s}^{exp.} < 0$), confirm equilibrium mass-dependent fractionation process under these conditions. However, the discrepancy between our experiment $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$ values and those from natural samples support the fact that metal-silicate segregation during planetary differentiation cannot explain the Ge isotopic compositions of natural samples and additional processes are needed – such as (1) pressure-induced coordination changes, (2) redox-driven speciation variations, and (3) kinetic fractionation processes induced by Ge loss by evaporation.

This behavior is consistent with other moderately siderophile elements like Si, further supporting the role of light element incorporation and volatile loss in shaping the isotopic signatures of planetary cores. Future work should explore these parameters in greater depth, particularly under much higher pressures and variable oxygen fugacities with the addition of light element (*e.g.* Si, S, C) in the metal phase, to better constrain the mechanisms that governed core formation and early planetary differentiation.

Chapitre VI

Conclusions et perspectives

Chapitre VI – Conclusions et perspectives

La formation et l'évolution des planètes du Système Solaire résultent de processus complexes ayant eu lieu dans un environnement chaotique, rythmé par des phases d'accrétion et de collisions entre corps planétésimaux. Ces événements ont conduit à la formation d'océans magmatiques, conditions propices à la différenciation planétaire par séparation entre noyaux métalliques et manteaux silicatés. Comprendre les mécanismes à l'origine de cette différenciation est essentiel pour reconstituer l'histoire de la formation des planètes. Un défi majeur actuel consiste à contraindre les processus associés à la ségrégation métal–silicate ou à la perte de volatils au cours des étapes précoces de formation. Le comportement des éléments sidérophiles et volatils dans ces environnements extrêmes permet en effet de mieux contraindre les grandes étapes de la différenciation. Cependant, les résultats expérimentaux obtenus sur les isotopes stables, en particulier dans des conditions analogues à la formation des noyaux des planétésimaux, ne suffisent pas toujours à expliquer les fractionnements isotopiques observés dans les échantillons naturels. Dans ce contexte, ce projet de thèse avait pour objectifs de visualiser, contraindre et quantifier les processus de diffusion du Ge et quantifier le sens et la gamme de fractionnement isotopique métal-silicate du Ge à l'équilibre dans des conditions de formations des noyaux et d'accrétion des planétésimaux.

Les résultats majeurs de cette étude sont :

- *Innovation expérimentale (**Chapitre II**) en collaboration avec Julien Zollinger et Jacob Kennedy (IJL, Nancy) :*
    - Mise au point d'un nouvel assemblage expérimental en capsule métallique Fe-Ni pour les expériences en piston-cylindre, permettant de travailler en système fermé sans échange de matière avec l'extérieur.
    - Cet alliage peut être ajusté en composition, dans la limite des contraintes mécaniques (éviter les alliages trop mous ou cassants), offrant une grande flexibilité expérimentale.
    - Contrairement aux capsules en graphite souvent utilisées, cet assemblage est exempt de carbone, éliminant les effets de saturation en C qui compliquent l'interprétation des comportements chimiques du Ge.
- *Développement méthodologique et analytiques (**Chapitre III**) en collaboration avec Vincent Motto-Ros (ILM, Lyon) et Pierre Condamine (LMV, Clermont-Ferrand) :*
    - Mise au point d'une méthode µLIBS semi-quantitative, plus rapide que les méthodes d'acquisition « standards » et à haute résolution. Cette approche a permis une visualisation 2D directe des fronts de diffusion, avec un gain de temps

considérable (~100× plus rapide qu'en microsonde), et ouvre la voie à l'étude efficace d'échantillons géologiques ou extraterrestres complexes.

- Calibration croisée avec la microsonde électronique, permettant la quantification de concentrations en Ge jusqu'à quelques centaines de ppm.
- Les profils moyens obtenus ont permis de contraindre les coefficients de diffusion du Ge métal–silicate à haute pression et hautes température, applicables aux contextes de différenciation planétaire.

- *Contraintes et quantification de la diffusion du Ge (**Chapitre IV**) :*
  - Détermination de coefficients de diffusion du Ge dans le métal solide (1.8×10^{-13} à 6.3×10^{-13} m^2/s), le métal liquide ($\sim 10^{-11}$ m^2/s), et le silicate fondu ($\sim 10^{-11} – 10^{-10}$ m^2/s), soulignant le rôle majeurs des phases liquides sur les vitesses de transport des éléments et d'équilibre
  - Mise en évidence de l'influence majeure de la fugacité d'oxygène et de la teneur en Si sur la diffusion du Ge, en particulier dans le métal solide sous conditions très réductrices.
  - Les calculs de temps nécessaire à l'équilibre chimique de fragments de noyau métallique solides lors d'impacts majeurs avec des impacteurs différentiés, montrent qu'une diffusion pure ne suffit pas à équilibrer le Ge dans des fragments métalliques solides dans des corps comme la Terre, mais peut être suffisante pour des corps plus petits comme Mars.
  - Ces résultats renforcent l'importance de considérer les effets redox, la composition en éléments légers et l'évolution thermique dans les modèles de différenciation noyau–manteau.

- *Fractionnement isotopique du Ge entre métal et silicate à l'équilibre (**Chapitre V**) :*
  - Les expériences montrent que l'équilibre isotopique Ge entre métal et silicate est atteint plus rapidement que l'équilibre chimique, révélant un découplage entre les processus d'échange isotopique et élémentaire.
  - Les phases métalliques sont systématiquement plus légères que les silicates coexistant, avec des $\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ négatifs – pour les expériences de la série temporelle 'MS-' (1 GPa, 1350 °C, ΔIW≈-2.5 and t = 1 h to 140 h), $\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ = -2.42 ± 0.26 to -1.98 ± 0.13 ‰ et pour la série avec une fO_2 variable 'F-' (0.5 GPa, 1350 °C, ΔIW≈-5.4 and -5.2 and t = 6 h), $\Delta^{74}Ge_{métal\text{-}silicate}$ = -0.19 ± 0.26 to -0.58 ± 0.23 ‰ – indiquant un fractionnement isotopique à l'équilibre.
  - Le sens du fractionnement isotopique métal-silicate du Ge obtenu expérimentalement est opposé à celui observé dans les échantillons naturels, suggérant que la ségrégation métal-silicate à l'équilibre ne peut pas expliquer les

compositions isotopiques des échantillon naturels et que d'autres processus, comme (1) l'évaporation et/ou (2) les variations de coordination en lien avec la spéciation redox, doivent être invoqués pour expliquer les compositions isotopiques naturelles.

- Les gammes de fractionnement isotopique métal-silicate du germanium dans les échantillons expérimentaux de la série temporelle sont beaucoup plus élevées que dans les échantillons naturels. Pour la série à fO_2 variable, les gammes de fractionnement sont en accord avec les échantillons naturels bien que de sens opposé. Ces résultats pourraient confirmer que l'incorporation d'éléments légers dans la phase métallique (qui dépend de la fO_2) lors de la ségrégation métal-silicate joue un rôle majeur pour expliquer la signature isotopique des noyaux planétaires.

En résumé, cette thèse apporte plusieurs avancées majeures tant sur le plan méthodologique que fondamental. Elle propose une nouvelle approche expérimentale, avec le développement de nouveaux assemblages plus adaptés à l'étude du partage métal–silicate en système fermé, tout en éliminant les effets indésirables liés à la présence de C. Elle introduit également des méthodes innovantes d'imagerie élémentaires et de traitement analytique, notamment via l'utilisation de la µLIBS semi-quantitative, qui offre une acquisition de données beaucoup plus rapide tout en conservant une résolution spatiale élevée. Ces outils ouvrent de nouvelles perspectives pour l'étude d'échantillons géologiques ou extraterrestres complexes, avec un large éventail d'applications potentielles en cosmochimie. Par ailleurs, cette étude fournit les premières données expérimentales sur la diffusion du Ge entre métal et silicate coexistant dans des conditions analogues à la formation des noyaux planétaires - des données jusqu'alors absentes de la littérature. Enfin, elle établit pour la première fois des contraintes expérimentales sur le fractionnement isotopique du Ge entre métal et silicate à l'équilibre. L'ensemble de ces résultats constitue une base de données précieuse pour la communauté, contribuant à mieux contraindre les processus de différenciation planétaire et ouvrant de nouvelles voies pour l'exploration des signatures isotopiques des noyaux des corps du Système Solaire.

En plus des résultats obtenus, cette étude ouvre un grand nombre de perspectives pour de futurs travaux visant à mieux comprendre et contraindre les processus de différenciation et de formation des noyaux des corps planétaires :

- *Accroître la base de données expérimentales et évaluer les effets couplés de l'évaporation et de la différenciation métal–silicate :* Afin de renforcer les contraintes sur les processus de différenciation planétaire, il apparaît nécessaire d'accroître la base de données expérimentales. Bien que cette étude apporte des résultats inédits à la communauté, un nombre plus important d'expériences permettra de mieux caractériser le comportement du Ge, en particulier lors des phases d'océan magmatique.

  - Un effort particulier doit être porté sur la compréhension des effets liés à la perte de volatils – notamment du Ge – en explorant les processus de dégazage, d'évaporation et de vaporisation induite par impact (*e.g.* Sossi et al., 2019). Dans cette optique, il serait pertinent de mener des expériences complémentaires d'évaporation à haute température simulant les conditions d'un océan magmatique ou d'un impact géant.

  - Pour comprendre l'origine des fractionnements isotopiques, il est crucial de distinguer les signatures liées à l'évaporation de celles liées à la ségrégation métal–silicate. Dans le cadre du projet ANR PlanetGEM, des expérimentations d'évaporation de silicate dopé en germanium, et des expériences couples d'évaporation et de fractionnement métal-silicate ont été réalisées par Laurent Tissandier sur la plateforme CoMaX au CRPG. Les données élémentaires du Ge acquises par A. Grangé (Master 2, 2024) dans les phases expérimentales seront complétées par des mesures isotopiques du Ge, permettront de quantifier (1) l'effet de la fO_2 sur la cinétique de perte du Ge par évaporation, (2) de déconvoluer l'effet concomitant de l'évaporation et du fractionnement métal-silicate.

- *Explorer des systèmes chimiques plus complexes :* Bien que le système CMAS constitue un excellent point de départ pour ce type d'études, il devient nécessaire d'élargir le spectre des compositions expérimentales. L'ajout d'éléments légers comme le soufre est un point important, en raison de son influence importante sur le comportement du Ge (*e.g.* Jana and Walker, 1997) ou bien du carbone (maintenant que le système « C-free » est contraint) ou de l'hydrogène dans les systèmes expérimentaux, considérant leur rôle clé dans les équilibres métal–silicate et dans la formation des noyaux des corps planétaires (*e.g.* Malavergne et al., 2019).

  - En parallèle, une étude expérimentale en presse multi-enclumes visant à évaluer l'influence de la pression (entre 5 et 15 GPa) et de l'ajout d'éléments légers tels que le silicium, le soufre et le carbone est actuellement en cours. Ces travaux, menés par Pierre Condamine (LMV, Clermont-Ferrand) dans le cadre du projet ANR PlanetGEM, utilisent des conditions expérimentales et des matériaux de départ similaires à ceux mis en œuvre dans cette thèse. Ils permettront d'explorer la robustesse des tendances observées ici dans un domaine de pression élargi et dans des systèmes chimiques plus représentatifs des environnements profonds des planètes différenciées.

- *Appliquer les protocoles expérimentaux aux météorites de fer :* Des études sur les météorites de fer ont montré que le Ge peut se répartir différemment entre les phases comme kamacite (alliage FeNi pauvre en Ni, < 6wt.%), cohénite ($(Fe,Ni,Co)_3C$) et schreibersite ($(Fe,Ni)_3P$) (*e.g.* Cavell et al., 2004). En adaptant les compositions métalliques aux gammes de compositions observées dans les différentes classes de météorites de fer, il serait possible de contraindre expérimentalement le partage du Ge dans les conditions de

formation de ces corps parents, avec des implications directes sur l'estimation des temps de refroidissement des noyaux planétaires via les modèles de cristallisation et de diffusion (*e.g.* Goldstein et al., 2009).

Références bibliographiques

A

Abdul-Majeed W. S. and Zimmerman W. B. (2012) Computational Modelling of the Hydride Generation Reaction in a Tubular Reactor and Atomization in a Quartz Cell Atomizer. *Journal of Analytical Sciences, Methods and Instrumentation* **2**, 126–139.

Abe Y. (1997) Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Physics of the Earth and Planetary Interiors* **100**, 27–39.

Albarède F. and Beard B. (2004) Analytical Methods for Non-Traditional Isotopes. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **55**, 113–152.

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

Amelin Y., Kaltenbach A., Iizuka T., Stirling C. H., Ireland T. R., Petaev M. and Jacobsen S. B. (2010) U-Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable 238U/ 235U. *Earth and Planetary Science Letters* **300**, 343–350.

Andrault D., Peryronneau J., Farges F. and Itié J. P. (1995) High pressure and high temperature XAFS study of germanate: Fourfold versus sixfold coordination changes. *Physica B: Condensed Matter* **208–209**, 327–329.

Antonangeli D., Siebert J., Badro J., Farber D. L., Fiquet G., Morard G. and Ryerson F. J. (2010) Composition of the Earth's inner core from high-pressure sound velocity measurements in Fe–Ni–Si alloys. *Earth and Planetary Science Letters* **295**, 292–296.

Armstrong L. S., Hirschmann M. M., Stanley B. D., Falksen E. G. and Jacobsen S. D. (2015) Speciation and solubility of reduced C–O–H–N volatils in mafic melt: Implications for volcanism, atmospheric evolution, and deep volatile cycles in the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **171**, 283–302.

Armytage R. M. G., Georg R. B., Williams H. M. and Halliday A. N. (2012) Silicon isotopes in lunar rocks: Implications for the Moon's formation and the early history of the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **77**, 504–514.

Asphaug E. (2010) Similar-sized collisions and the diversity of planets. *Chemie der Erde* **70**, 199–219.

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.

Badro J., Côté A. S. and Brodholt J. P. (2014) A seismologically consistent compositional model of Earth's core. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 111, 7542–7545.

Badro J., Fiquet G., Guyot F., Gregoryanz E., Occelli F., Antonangeli D. and d'Astuto M. (2007) Effect of light elements on the sound velocities in solid iron: Implications for the composition of Earth's core. Earth and Planetary Science Letters 254, 233–238.

Baker J., Bizzarro M., Wittig N., Connelly J. and Haack H. (2005) Early planetesimal melting from an age of 4.5662 Gyr for differentiated meteorites. Nature 436, 1127–1131.

Baldini M., Aquilanti G., Mao H., Yang W., Shen G., Pascarelli S. and Mao W. L. (2010) High-pressure EXAFS study of vitreous GeO2 up to 44 GPa. Phys. Rev. B 81, 024201.

Baldini M., Yang W., Aquilanti G., Zhang L., Ding Y., Pascarelli S. and Mao W. L. (2011) High-pressure EXAFS measurements of crystalline Ge using nanocrystalline diamond anvils. Phys. Rev. B 84, 014111.

Bearman R. J. and Jolly D. L. (1981) Mass dependence of the self diffusion coefficients in two equimolar binary liquid Lennard-Jones systems determined through molecular dynamics simulation. Molecular Physics 44, 665–675.

Belissont R., Boiron M.-C., Luais B. and Cathelineau M. (2014) LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac – Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. Geochimica et Cosmochimica Acta 126, 518–540.

Belissont R., Muñoz M., Boiron M.-C., Luais B. and Mathon O. (2016) Distribution and oxidation state of Ge, Cu and Fe in sphalerite by μ-XRF and K-edge μ-XANES: insights into Ge incorporation, partitioning and isotopic fractionation. Geochimica et Cosmochimica Acta 177, 298–314.

Belissont R., Munoz M., Boiron M.-C., Luais B. and Mathon O. (2019) Germanium Crystal Chemistry in Cu-Bearing Sulfides from Micro-XRF Mapping and Micro-XANES Spectroscopy. Minerals 9, 227.

Bermingham K. R., Füri E., Lodders K. and Marty B. (2020) The NC-CC Isotope Dichotomy: Implications for the Chemical and Isotopic Evolution of the Early Solar System. Space Sci Rev 216, 133.

Bette H. and Noll R. (2004) High speed laser-induced breakdown spectrometry for scanning microanalysis. J. Phys. D: Appl. Phys. 37, 1281–1288.

Bigeleisen J. (1965) Chemistry of Isotopes. Science 147, 463–471.

Birch F. (1952) Elasticity and constitution of the Earth's interior. J.Geophys. Res. 57, 227–286.

Bizzarro M., Baker J. A., Haack H. and Lundgaard K. L. (2005) Rapid timescales for accretion and melting of differentiated planetesimals inferred from 26Al-26Mg chronometry. The Astrophysical Journal 632, L41.

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.

Bollard J., Connelly J. N., Whitehouse M. J., Pringle E. A., Bonal L., Jørgensen J. K., Nordlund Å., Moynier F. and Bizzarro M. (2017) Early formation of planetary building blocks inferred from Pb isotopic ages of chondrules. Science Advances 3, e1700407.

Bottke W. F., Walker R. J., Day J. M. D., Nesvorny D. and Elkins-Tanton L. (2010) Stochastic Late Accretion to Earth, the Moon, and Mars. Science 330, 1527–1530.

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.

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

Boyd F. R. and England J. L. (1960) Apparatus for phase-equilibrium measurements at pressures up to 50 kilobars and temperatures up to 1750°C. J. Geophys. Res. 65, 741–748.

Brasser R., Mojzsis S. J., Werner S. C., Matsumura S. and Ida S. (2016) Late veneer and late accretion to the terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 455, 85–93.

Brenan J. M. and McDonough W. F. (2009) Core formation and metal-silicate fractionation of osmium and iridium from gold. Nature Geoscience 2, 798–801.

Burkhardt C., Hin R. C., Kleine T. and Bourdon B. (2014) Evidence for Mo isotope fractionation in the solar nebula and during planetary differentiation. Earth and Planetary Science Letters 391, 201–211.

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.

C

Campbell A. J. and Humayun M. (2005) Compositions of group IVB iron meteorites and their parent melt. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 4733–4744.

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

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.

Capobianco C. J., Drake M. J. and de'Aro J. (1999) Siderophile geochemistry of Ga, Ge, and Sn: cationic oxidation states in silicate melts and the effect of composition in iron–nickel alloys. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 2667–2677.

Cartier C., Charlier B., Boyet M., Spalding C. and Namur O. (2022) A large proto-Mercury as the aubrite parent body. In Mercury 2022. pp. 135–135.

Cartier C., Llado L., Pirotte H., Tissandier L., Namur O., Collinet M., Wang S.-J. and Charlier B. (2024) Partitioning of nickel and cobalt between metal and silicate melts: Expanding the oxy-barometer to reducing conditions. Geochimica et Cosmochimica Acta 367, 142–164.

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

Cavell R. G., Barnes E. M., Arboleda P. H., Cavell P. A., Feng R., Gordon R. A. and Webb M. A. (2004) An X-ray and electron microprobe study of Fe, Ni, Ga, and Ge distribution and local structure in a section of the Canyon Diablo iron meteorite. American Mineralogist 89, 519–526.

Chaussidon M. and Gounelle M. (2007) Short-lived radioactive nuclides in meteorites and early solar system processes. Comptes Rendus Geoscience 339, 872–884.

Chernonozhkin S. M., Goderis S., Lobo L., Claeys P. and Vanhaecke F. (2015) Development of an isolation procedure and MC-ICP-MS measurement protocol for the study of stable isotope ratio variations of nickel. J. Anal. At. Spectrom. 30, 1518–1530.

Chi H., Dasgupta R., Duncan M. S. and Shimizu N. (2014) Partitioning of carbon between Fe-rich alloy melt and silicate melt in a magma ocean – Implications for the abundance and origin of volatils in Earth, Mars, and the Moon. Geochimica et Cosmochimica Acta 139, 447–471.

Choi B.-G., Ouyang X. and Wasson J. T. (1995) Classification and origin of IAB and IIICD iron meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 59, 593–612.

Chou C.-L., Baedecker P. A. and Wasson J. T. (1973) Distribution of Ni, Ga, Ge and Ir between metal and silicate portions of H-group chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 37.

Chou C.-L. and Cohen A. J. (1973) Gallium and germanium in the metal and silicates of L- and LL-chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 37, 315–327.

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. Sci. Adv. 4, e1701876.

Condamine P., Tournier S., Charlier B., Médard E., Triantafyllou A., Dalou C., Tissandier L., Lequin D., Cartier C., Füri E., Burnard P. G., Demouchy S. and Marrocchi Y. (2022) Influence of intensive parameters

and assemblies on friction evolution during piston-cylinder experiments. American Mineralogist 107, 1575–1581.

Connelly J. N., Bizzarro M., Krot A. N., Nordlund Å., Wielandt D. and Ivanova M. A. (2012) The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. Science 338, 651–655.

Coradini A., Turrini D., Federico C. and Magni G. (2011) Vesta and Ceres: Crossing the History of the Solar System. Space Sci Rev 163, 25–40.

Coron J., Papier S., Decrée S., Ferreira V., Duponchel L. and Baele J. M. (2024) Investigating critical metals Ge and Ga in complex sulphide mineral assemblages using LIBS mapping. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 219, 107004.

Craddock P. R. and Dauphas N. (2011) Iron Isotopic Compositions of Geological Reference Materials and Chondrites. Geostandards and Geoanalytical Research 35, 101–123.

Crank J. (1975) The Mathematics of Diffusion., Oxford University Press.

Crank J. (1976) The mathematics of diffusion. 2. ed., reprint., Clarendon Press, Oxford.

Cugerone A., Cenki-Tok B., Chauvet A., Le Goff E., Bailly L., Alard O. and Allard M. (2018) Relationships between the occurrence of accessory Ge-minerals and sphalerite in Variscan Pb-Zn deposits of the Bossost anticlinorium, French Pyrenean Axial Zone: Chemistry, microstructures and ore-deposit setting. Ore Geology Reviews 95, 1–19.

Cugerone A., Cenki-Tok B., Muñoz M., Kouzmanov K., Oliot E., Motto-Ros V. and Le Goff E. (2021) Behavior of critical metals in metamorphosed Pb-Zn ore deposits: example from the Pyrenean Axial Zone. Miner Deposita 56, 685–705.

Cugerone A., Cenki-Tok B., Oliot E., Muñoz M., Barou F., Motto-Ros V. and Le Goff E. (2020) Redistribution of germanium during dynamic recrystallization of sphalerite. Geology 48, 236–241.

Dalou C., Hirschmann M. M., von der Handt A., Mosenfelder J. and Armstrong L. S. (2017) Nitrogen and carbon fractionation during core–mantle differentiation at shallow depth. Earth and Planetary Science Letters 458, 141–151.

Dauphas N., Poitrasson F., Burkhardt C., Kobayashi H. and Kurosawa K. (2015) Planetary and meteoritic Mg/Si and δ30Si variations inherited from solar nebula chemistry. Earth and Planetary Science Letters 427, 236–248.

Dauphas N. and Pourmand A. (2011) Hf–W–Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. Nature 473, 489–492.

Debaille V., Brandon A. D., Yin Q. Z. and Jacobsen B. (2007) Coupled 142Nd–143Nd evidence for a protracted magma ocean in Mars. Nature 450, 525–528.

DeCarlo E. H., Zeitlin H. and Fernando Q. (1981) Simultaneous separation of trace levels of germanium, antimony, arsenic, and selenium from an acid matrix by adsorbing colloid flotation. ACS Publications.

DeCarlo E. Heinen., Zeitlin Harry. and Fernando Quintus. (1981) Simultaneous separation of trace levels of germanium, antimony, arsenic, and selenium from an acid matrix by adsorbing colloid flotation. Anal. Chem. 53, 1104–1107.

Dedina J. and Tsalev D. L. (1995) Hydride generation, atomic absorption spectrometry. Wiley, Chichester (UK).

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.

Dehant V., Blanc M., Mackwell S., Soderlund K. M., Beck P., Bunce E., Charnoz S., Foing B., Filice V., Fletcher L. N., Forget F., Griton L., Hammel H., Höning D., Imamura T., Jackman C., Kaspi Y., Korablev O., Leconte J., Lellouch E., Marty B., Mangold N., Michel P., Morbidelli A., Mousis O., Prieto-Ballesteros O., Spohn T., Schmidt J., Sterken V. J., Tosi N., Vandaele A. C., Vernazza P., Vazan A. and Westall F. (2022) Planetary Exploration Horizon 2061 Report, Chapter 3: From science questions to Solar System exploration.

Drake M. J. (2001) The eucrite/Vesta story. Meteoritics & Planetary Science 36, 501–513.

Duponchel L., Cugerone A., Muñoz M. and Motto-Ros V. (2023) Diagnosis and correction methods for spectral interference in the framework of LIBS imaging. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 207, 106758.

E

El Haddad J., de Lima Filho E. S., Vanier F., Harhira A., Padioleau C., Sabsabi M., Wilkie G. and Blouin A. (2019) Multiphase mineral identification and quantification by laser-induced breakdown spectroscopy. Minerals Engineering 134, 281–290.

El Korh A., Luais B., Boiron M.-C., Deloule E. and Cividini D. (2017) Investigation of Ge and Ga exchange behaviour and Ge isotopic fractionation during subduction zone metamorphism. Chemical Geology 449, 165–181.

Elardo S. M. and Shahar A. (2017) Non-chondritic iron isotope ratios in planetary mantles as a result of core formation. Nature Geosci 10, 317–321.

Elkins-Tanton L. T. (2008) Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars. Earth and Planetary Science Letters 271, 181–191.

Elkins-Tanton L. T. (2012) Magma Oceans in the Inner Solar System. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 40, 113–139.

Elkins-Tanton L. T. and Weiss B. P. (2017) Planetesimals: Early Differentiation and Consequences for Planets., Cambridge University Press.

Escoube R., Rouxel O. J., Luais B., Ponzevera E. and Donard O. F. X. (2012) An Intercomparison Study of the Germanium Isotope Composition of Geological Reference Materials. Geostandard Geoanalytic Res 36, 149–159.

F

Fabre C., Devismes D., Moncayo S., Pelascini F., Trichard F., Lecomte A., Bousquet B., Cauzid J. and Motto-Ros V. (2018) Elemental imaging by laser-induced breakdown spectroscopy for the geological characterization of minerals. J. Anal. At. Spectrom. 33, 1345–1353.

Fabre C., Marulier L., Monfaredi B., Motto-Ros V., Bousquet B., Eglinger A. and Tarantola A. (2024) Exploring Rare Earth Elements in complex microscopic mineral phases: Inputs from μLIBS imaging. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 216, 106954.

Fabre C., Trebus K., Tarantola A., Cauzid J., Motto-Ros V. and Voudouris P. (2022) Advances on microLIBS and microXRF mineralogical and elemental quantitative imaging. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 194, 106470.

Farver J. and Yund R. (2000) Silicon diffusion in a natural quartz aggregate: constraints on solution-transfer diffusion creep. Tectonophysics 325, 193–205.

Fichtner C. E., Schmidt M. W., Liebske C., Bouvier A.-S. and Baumgartner L. P. (2021) Carbon partitioning between metal and silicate melts during Earth accretion. Earth and Planetary Science Letters 554, 116659.

Fischer R. A. and McDonough W. F. (2025) Earth's core composition and core formation. In Treatise on Geochemistry Elsevier. pp. 17–71.

Fish R. A., Goles G. G. and Anders E. (1960) The Record in the Meteorites. III. on the Development of Meteorites in Asteroidal Bodies. ApJ 132, 243.

Fitoussi C. and Bourdon B. (2012) Silicon isotope evidence against an enstatite chondrite Earth. Science 335, 1477–1480.

Fitoussi C., Bourdon B., Kleine T., Oberli F. and Reynolds B. C. (2009) Si isotope systematics of meteorites and terrestrial peridotites: implications for Mg/Si fractionation in the solar nebula and for Si in the Earth's core. Earth and Planetary Science Letters 287, 77–85.

Fleet M. E., Liu M. and Crocket J. H. (1999) Partitioning of trace amounts of highly siderophile elements in the Fe-Ni-S system and their fractionation in nature. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 2611–2622.

Florin G. (2020) FeNi metal condensation and evolution in the Early Solar System : a study of germanium isotopes and siderophile elements in Ordinary and Bencubbinite primitive chondrites. These de doctorat, Université de Lorraine.

Florin G., Alard O., Luais B. and Rushmer T. (2023) Abundances of siderophile elements in H-chondrite metal grains: Implications for the origin of metal in unequilibrated ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 341, 1–15.

Florin G., Luais B., Alard O. and Rushmer T. (2021) Condensation and evaporation processes during CB chondrite formation: Insights from Ge isotopes and highly siderophile element abundances. Meteoritics & Planetary Science 56, 1191–1211.

Florin G., Luais B., Rushmer T. and Alard O. (2020) Influence of redox processes on the germanium isotopic composition of ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 269, 270–291.

Foley C. N., Wadhwa M., Borg L. E., Janney P. E., Hines R. and Grove T. L. (2005) The early differentiation history of Mars from 182W-142Nd isotope systematics in the SNC meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 4557–4571.

Formisano M., Federico C., Turrini D., Coradini A., Capaccioni F., De Sanctis M. C. and Pauselli C. (2013) The heating history of Vesta and the onset of differentiation. Meteoritics & Planetary Science 48, 2316–2332.

Fougerouse D., Cugerone A., Reddy S. M., Luo K. and Motto-Ros V. (2023) Nanoscale distribution of Ge in Cu-rich sphalerite. Geochimica et Cosmochimica Acta 346, 223–230.



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

Gessmann C. K., 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.

Goldstein J. I., Scott E. R. D. and Chabot N. L. (2009) Iron meteorites: Crystallization, thermal history, parent bodies, and origin. Geochemistry 69, 293–325.

Greber N. D., Puchtel I. S., Nägler T. F. and Mezger K. (2015) Komatiites constrain molybdenum isotope composition of the Earth's mantle. Earth and Planetary Science Letters 421, 129–138.

Greenberg R., Wacker J. F., Hartmann W. K. and Chapman C. R. (1978) Planetesimals to planets: Numerical simulation of collisional evolution. Icarus 35, 1–26.

Grewal D. S., Dasgupta R., Holmes A. K., Costin G., Li Y. and Tsuno K. (2019) The fate of nitrogen during core-mantle separation on Earth. Geochim Cosmochim Acta 251, 87–115.

Grewal D. S., Dasgupta R., Hough T. and Farnell A. (2021) Rates of protoplanetary accretion and differentiation set nitrogen budget of rocky planets. Nat Geosci 14, 369–376.

Grossman L., Beckett J., Fedkin A., Simon S. and Ciesla F. (2008) Redox Conditions in the Solar Nebula: Observational, Experimental, and Theoretical Constraints. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 68, 93–140.

Guignard J., Quitté G., Méheut M., Toplis M. J., Poitrasson F., Connetable D. and Roskosz M. (2020) Nickel isotope fractionation during metal-silicate differentiation of planetesimals: Experimental petrology and ab initio calculations. Geochimica et Cosmochimica Acta 269, 238–256.

H

Haack H. and McCoy T. J. (2003) Iron and Stony-iron Meteorites. Treatise on Geochemistry 1, 711.

Hartmann W. K. and Davis D. R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin. Icarus 24, 504–515.

Hauck II S. A., Margot J.-L., Solomon S. C., Phillips R. J., Johnson C. L., Lemoine F. G., Mazarico E., McCoy T. J., Padovan S., Peale S. J., Perry M. E., Smith D. E. and Zuber M. T. (2013) The curious case of Mercury's internal structure. Journal of Geophysical Research: Planets 118, 1204–1220.

Hayzelden C., Rayment J. J. and Cantor B. (1983) Rapid solidification microstructures in austenitic Fe□Ni alloys. Acta Metallurgica 31, 379–386.

Hin R. C., Burkhardt C., Schmidt M. W., Bourdon B. and Kleine T. (2013) Experimental evidence for Mo isotope fractionation between metal and silicate liquids. Earth and Planetary Science Letters 379, 38–48.

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, 511–515.

Hin R. C., Fitoussi C., Schmidt M. W. and Bourdon B. (2014) Experimental determination of the Si isotope fractionation factor between liquid metal and liquid silicate. Earth and Planetary Science Letters 387, 55–66.

Hin R. C., Schmidt M. W. and Bourdon B. (2012) Experimental evidence for the absence of iron isotope fractionation between metal and silicate liquids at 1GPa and 1250–1300°C and its cosmochemical consequences. Geochimica et Cosmochimica Acta 93, 164–181.

Hirata T. (1997) Isotopic variations of germanium in iron and stony iron meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 4439–4448.

Hirose K., Wood B. and Vočadlo L. (2021) Light elements in the Earth's core. Nat Rev Earth Environ 2, 645–658.

Hirschmann M. M. (2012) Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition. Earth and Planetary Science Letters 341–344, 48–57.

Hirschmann M. M., Bergin E. A., Blake G. A., Ciesla F. J. and Li J. (2021) Early volatile depletion on planetesimals inferred from C–S systematics of iron meteorite parent bodies. Proceedings of the National Academy of Sciences 118, e2026779118.

Holzapfel C., Courtial P., Dingwell D. B., Chakraborty S. and Palme H. (2001) Experimental determination of partial molar volumes of Ga2O3 and GeO2 in silicate melts: implications for the pressure dependence of metal–silicate partition coefficients. Chemical Geology 174, 33–49.

Holzheid A., Kegler Ph., Frost D., Rubie D. C. and Palme H. (2007a) PARTITIONING BEHAVIOUR OF COPPER AND GERMANIUM: IMPLICATIONS FOR.

Holzheid A., Kegler Ph., Frost D., Rubie D. C. and Palme H. (2007b) Partitioning Behaviour of Copper and Germanium: Implications for Terrestrial Core Formation Scenarios. In 38th Annual Lunar and Planetary Science Conference. p. 2090.

Holzheid A., Palme H. and Chakraborty S. (1997) The activities of NiO, CoO and FeO in silicate melts. Chemical Geology 139, 21–38.

Humayun M., Yang S., Righter K., Zanda B. and Hewins R. H. (2016) The Germanium Dichotomy in Martian Meteorites. In Lunar and Planetary Science Conference. The Woodlands, TX.

I

Itie J. P., Polian A., Calas G., Petiau J., Fontaine A. and Tolentino H. (1989) Pressure-induced coordination changes in crystalline and vitreous ${\mathrm{GeO}}_{2}$. Phys. Rev. Lett. 63, 398–401.

J

Jacobson S. A., Rubie D. C., Hernlund J., Morbidelli A. and Nakajima M. (2017) Formation, stratification, and mixing of the cores of Earth and Venus. Earth and Planetary Science Letters 474, 375–386.

Jana D. and Walker D. (1997a) The impact of carbon on element distribution during core formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 2759–2763.

Jana D. and Walker D. (1997b) The influence of sulfur on partitioning of siderophile elements. Geochimica et Cosmochimica Acta 61, 5255–5277.

Johnson C. M., Beard B. L. and Albarède F. (2004) Overview and General Concepts. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 55, 1–24.

Jolivet L., Leprince M., Moncayo S., Sorbier L., Lienemann C.-P. and Motto-Ros V. (2019) Review of the recent advances and applications of LIBS-based imaging. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 151, 41–53.

Jordan M. K., Tang H., Kohl I. E. and Young E. D. (2019) Iron isotope constraints on planetesimal core formation in the early solar system. Geochimica et Cosmochimica Acta 246, 461–477.

K

Kegler P. and Holzheid A. (2011) Determination of the formal Ge-oxide species in silicate melts at oxygen fugacities applicable to terrestrial core formation scenarios. ejm 23, 369–378.

Kempl J., Vroon P. Z., Zinngrebe E. and Westrenen W. (2013) Si isotope fractionation between Si-poor metal and silicate melt at pressure–temperature conditions relevant to metal segregation in small planetary bodies. Earth and Planetary Science Letters 368, 61–68.

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

Kleine T., Mezger K., Münker C., Palme H. and Bischoff A. (2004) 182Hf-182W isotope systematics of chondrites, eucrites, and martian meteorites: Chronology of core formation and early mantle differentiation in Vesta and Mars1. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 2935–2946.

Kleine T. and Rudge J. F. (2011) Chronometry of Meteorites and the Formation of the Earth and Moon. Elements 7, 41–46.

Kleine T., Touboul M., Bourdon B., Nimmo F., Mezger K., Palme H., Jacobsen S. B., Yin Q.-Z. and Halliday A. N. (2009) Hf-W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 5150–5188.

Kondo N., Asanuma H. and Yoshino T. (2024) Revised metal-silicate partitioning does not require the Late Veneer.,

Korkisch J. (1989) CRC Handbook of Ion Exchange Resins, Volume VI., Routledge, New York.

Kruijer T. S., Kleine T., Fischer-Gödde M. and Sprung P. (2015) Lunar tungsten isotopic evidence for the late veneer. Nature 520, 534–537.

Kubik E., Sossi P. A., Siebert J., Inglis E., Roskosz M., Siciliano Rego E., Wehr N. and Moynier F. (2022) The absence of an effect of nickel on iron isotope fractionation during core formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 327, 186–199.

L

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.

LaTourrette T. and Wasserburg G. J. (1998) Mg diffusion in anorthite: implications for the formation of early solar system planetesimals. Earth and Planetary Science Letters 158, 91–108.

Lazar C., Young E. D. and Manning C. E. (2012) Experimental determination of equilibrium nickel isotope fractionation between metal and silicate from 500°C to 950°C. Geochimica et Cosmochimica Acta 86, 276–295.

Le Bellego B., Motto-Ros V., Luais B., Fabre C., Dalou C., Condamine P. and Tissandier L. (2024) Semi-quantitative μLIBS mapping of germanium diffusion between metal and silicate during planetary core–mantle segregation. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 222, 107059.

Lebrun T., Massol H., Chassefière E., Davaille A., Marcq E., Sarda P., Leblanc F. and Brandeis G. (2013) Thermal evolution of an early magma ocean in interaction with the atmosphere. Journal of Geophysical Research: Planets 118, 1155–1176.

Lee D. C. and Halliday A. N. (1995) Hafnium-tungsten Chronometry And The Timing Of Terrestrial Core Formation. Nature.

Lee T., Papanastassiou D. A. and Wasserburg G. J. (1976) Demonstration of26 Mg excess in Allende and evidence for26 Al. Geophysical Research Letters 3, 41–44.

Lesher C. E. (1990) Decoupling of chemical and isotopic exchange during magma mixing. Nature 344, 235–237.

Li J. and Agee C. B. (1996) Geochemistry of mantle–core differentiation at high pressure. Nature 381, 686–689.

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 X., Zhao H., Tang M. and Liu Y. (2009) Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications. Earth and Planetary Science Letters 287, 1–11.

Li Y., Marty B., Shcheka S., Zimmermann L. and Keppler H. (2016) Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. Geochem. Persp. Let., 138–147.

Liang Y.-H., Halliday A. N., Siebert C., Fitton J. G., Burton K. W., Wang K.-L. and Harvey J. (2017) Molybdenum isotope fractionation in the mantle. Geochimica et Cosmochimica Acta 199, 91–111.

Liu S.-A., Huang J., Liu J., Wörner G., Yang W., Tang Y.-J., Chen Y., Tang L., Zheng J. and Li S. (2015) Copper isotopic composition of the silicate Earth. Earth and Planetary Science Letters 427, 95–103.

Lodders K. (2003) Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements. ApJ 591, 1220.

Luais B. (2012) Germanium chemistry and MC-ICPMS isotopic measurements of Fe–Ni, Zn alloys and silicate matrices: Insights into deep Earth processes. Chemical Geology 334, 295–311.

Luais B. (2007) Isotopic fractionation of germanium in iron meteorites: Significance for nebular condensation, core formation and impact processes. Earth and Planetary Science Letters 262, 21–36.

Luais B., Ali F. and Wasson J. T. (2014) Low Germanium Isotopic Composition of IIG Iron Meteorites: Relationship with IIAB Irons and Influence of Sulfur and Phosphorus. In 77th Annual Meeting of the Meteoritical Society. p. 5417.

Luais B., Gondoin D., Gournay T. D. and Cividini D. (2017) Origin of pallasites from chemical and isotopic composition of siderophile and volatile element. Golds. Abs.

Luais B., PHELIPEAU A., Toplis M., Cividini D., Tissandier L., Florin G. and Alard O. (2019) Experimental Germanium isotopic fractionation under HT, fO2- controlled conditions of core formation and accretion.,

Luais B., Toplis M. J., Roskosz M. and Tissandier L. (2007) Experimental determination of germanium isotopic fractionation during metal-silicate segregation. In AGU Fall Meeting Abstracts. pp. V51E-0833.

Luais Béatrice, Toplis M., Roskosz M. and Tissandier L. (2007) Experimental determination of germanium isotopic fractionation during metal-silicate segregation. Eos Transactions American Geophysical Union 88, V51E-0833.

Luais B., Villeneuve J., Deng Z. and Cividini D. (2021) Germanium and silicon isotope investigations in Main-Group and Eagle Station pallasites. In Goldschmidt2021 abstracts Goldschmidt2021. European Association of Geochemistry, Virtual.

M

Malavergne V., Bureau H., Raepsaet C., Gaillard F., Poncet M., Surblé S., Sifré D., Shcheka S., Fourdrin C., Deldicque D. and Khodja H. (2019) Experimental constraints on the fate of H and C during planetary core-mantle differentiation. Implications for the Earth. Icarus 321, 473–485.

Malavergne V., Cordier P., Righter K., Brunet F., Zanda B., Addad A., Smith T., Bureau H., Surblé S., Raepsaet C., Charon E. and Hewins R. H. (2014) How Mercury can be the most reduced terrestrial planet and still store iron in its mantle. Earth and Planetary Science Letters 394, 186–197.

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.

Mandler B. E. and Elkins-Tanton L. T. (2013) The origin of eucrites, diogenites, and olivine diogenites: Magma ocean crystallization and shallow magma chamber processes on Vesta. Meteoritics & Planetary Science 48, 2333–2349.

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.

Mare E. R., O'Neill H. St. C., Berry A. J., Frigo C. and Glover C. J. (2021) Coordination change of Ge4+ and Ga3+ in silicate melt with pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta 303, 184–204.

Mare E. R., O'Neill H. St. C., Berry A. J. and Glover C. J. (2020) The stability of divalent Ge in silicate melts and its geochemical properties. Chemical Geology 532, 119306.

Maurice M., Tosi N., Samuel H., Plesa A.-C., Hüttig C. and Breuer D. (2017) Onset of solid-state mantle convection and mixing during magma ocean solidification. Journal of Geophysical Research: Planets 122, 577–598.

May T. W. and Wiedmeyer R. H. (1998) A table of polyatomic interferences in ICP-MS. Atomic Spectroscopy 19, 150–155.

McCord T. B., Adams J. B. and Johnson T. V. (1970) Asteroid Vesta: Spectral Reflectivity and Compositional Implications. Science 168, 1445–1447.

McCord T. B. and Scully J. E. C. (2015) The composition of Vesta from the Dawn mission. Icarus 259, 1–9.

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.

McDonough W. F. (2003) Compositional Model for the Earth's Core. In The Mantle and Core Elsevier Inc. pp. 547–568.

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

McSween H. Y., Mittlefehldt D. W., Beck A. W., Mayne R. G. and McCoy T. J. (2011) HED Meteorites and Their Relationship to the Geology of Vesta and the Dawn Mission. Space Sci Rev 163, 141–174.

Mehrer H., Eggersmann M., Gude A., Salamon M. and Sepiol B. (1997) Diffusion in intermetallic phases of the Fe–Al and Fe–Si systems. Materials Science and Engineering: A 239–240, 889–898.

Menut D., Fichet P., Lacour J.-L., Rivoallan A. and Mauchien P. (2003) Micro-laser-induced breakdown spectroscopy technique: a powerful method for performing quantitative surface mapping on conductive and nonconductive samples. Appl. Opt. 42, 6063.

Minke M. V. and Jackson K. A. (2005) Diffusion of germanium in silica glass. Journal of Non-Crystalline Solids 351, 2310–2316.

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.

Morard G., Andrault D., Guignot N., Siebert J., Garbarino G. and Antonangeli D. (2011) Melting of Fe-Ni-Si and Fe-Ni-S alloys at megabar pressures: Implications for the core-mantle boundary temperature. Physics and Chemistry of Minerals 38, 767–776.

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

Motto-Ros V., Moncayo S., Trichard F. and Pelascini F. (2019) Investigation of signal extraction in the frame of laser induced breakdown spectroscopy imaging. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 155, 127–133.

Motto-Ros V., Negre E., Pelascini F., Panczer G. and Yu J. (2014) Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 92, 60–69.

Moynier F., Deng Z., Lanteri A., Martins R., Chaussidon M., Savage P. and Siebert J. (2020) Metal-silicate silicon isotopic fractionation and the composition of the bulk Earth. Earth and Planetary Science Letters 549, 116468.

Murthy V. R. (1991) Early Differentiation of the Earth and the Problem of Mantle Siderophile Elements: A New Approach. Science 253, 303–306.



Namur O., Charlier B., Holtz F., Cartier C. and McCammon C. (2016) Sulfur solubility in reduced mafic silicate melts: Implications for the speciation and distribution of sulfur on Mercury. Earth and Planetary Science Letters 448, 102–114.

Nardecchia A., Motto-Ros V. and Duponchel L. (2021) Saturated signals in spectroscopic imaging: why and how should we deal with this regularly observed phenomenon? Analytica Chimica Acta 1157, 338389.

Néri A., Guignard J., Monnereau M., Bystricky M., Perrillat J.-P., Andrault D., King A., Guignot N., Tenailleau C., Duployer B., Toplis M. J. and Quitté G. (2020) Reevaluation of metal interconnectivity in a partially molten silicate matrix using 3D microtomography. Physics of the Earth and Planetary Interiors 308, 106571.

Neumann G. and Tuijn C. (2009) Self-diffusion and impurity diffusion in pure metals: handbook of experimental data. 1. ed., Elsevier, Amsterdam Heidelberg.

Neumann W., Breuer D. and Spohn T. (2012) Differentiation and core formation in accreting planetesimals. A&A 543, A141.

Neumann W., Breuer D. and Spohn T. (2014) Differentiation of Vesta: Implications for a shallow magma ocean. Earth and Planetary Science Letters 395, 267–280.

Nicholls H., Lichtenberg T., Bower D. J. and Pierrehumbert R. (2024) Magma Ocean Evolution at Arbitrary Redox State. Journal of Geophysical Research: Planets 129, e2024JE008576.

Nimmo F. and Kleine T. (2007) How rapidly did Mars accrete? Uncertainties in the Hf–W timing of core formation. Icarus 191, 497–504.

Noll R. (2012) Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications., Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg.

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'Brien D. P., Morbidelli A. and Levison H. F. (2006) Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. Icarus 184, 39–58.

O'Neill H. St. C. (1991) The origin of the moon and the early history of the earth—A chemical model. Part 2: The earth. Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 1159–1172.

O'Neill H. St. C., Dingwell D. B., Borisov A., Spettel B. and Palme H. (1995) Experimental petrochemistry of some highly siderophile elements at high temperatures, and some implications for core formation and the mantle's early history. Chemical Geology 120, 255–273.

Onyett I. J., Schiller M., Makhatadze G. V., Deng Z., Johansen A. and Bizzarro M. (2023) Silicon isotope constraints on terrestrial planet accretion. Nature 619, 539–544.



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

Palme H. and O'Neill H. St. C. (2003) Cosmochemical Estimates of Mantle Composition. Treatise on Geochemistry 2, 568.

Pape J., Mezger K., Bouvier A.-S. and Baumgartner L. P. (2019) Time and duration of chondrule formation: Constraints from 26Al-26Mg ages of individual chondrules. Geochimica et Cosmochimica Acta 244, 416–436.

Park R. S., Ermakov A. I., Konopliv A. S., Vaughan A. T., Rambaux N., Bills B. G., Castillo-Rogez J. C., Fu R. R., Jacobson S. A., Stewart S. T. and Toplis M. J. (2025) A small core in Vesta inferred from Dawn's observations. Nat Astron 9, 824–834.

Piard J., Attia J., Castanet S. and Clavier G. (2023) Étude des propriétés acido-basiques d'un composé photochrome de la famille des spiropyranes. Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie 117, 19–32.

Picard J., Sirven J.-B., Lacour J.-L., Musset O., Cardona D., Hubinois J.-C. and Mauchien P. (2014) Characterization of Laser Ablation of Copper in the Irradiance Regime of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Analysis. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 101.

Pichavant M. (2011) De l'eau dans les magmas. Géosciences 13, 24.

Piralla M., Villeneuve J., Schnuriger N., Bekaert D. V. and Marrocchi Y. (2023) A unified chronology of dust formation in the early solar system. Icarus 394, 115427.

Poirier J.-P. (1994a) Light elements in the Earth's outer core: A critical review. Physics of the Earth and Planetary Interiors 85, 319–337.

Poirier J.-P. (1994b) Light elements in the Earth's outer core: A critical review. Physics of the Earth and Planetary Interiors 85, 319–337.

Poitrasson F., Halliday A. N., Lee D.-C., Levasseur S. and Teutsch N. (2004) Iron isotope differences between Earth, Moon, Mars and Vesta as possible records of contrasted accretion mechanisms. Earth and Planetary Science Letters 223, 253–266.

Poitrasson F., Levasseur S. and Teutsch N. (2005) Significance of iron isotope mineral fractionation in pallasites and iron meteorites for the core–mantle differentiation of terrestrial planets. Earth and Planetary Science Letters 234, 151–164.

Poitrasson F., Roskosz M. and Corgne A. (2009) No iron isotope fractionation between molten alloys and silicate melt to 2000 °C and 7.7 GPa: Experimental evidence and implications for planetary differentiation and accretion. Earth and Planetary Science Letters 278, 376–385.

Pommier A., Davies C. J. and Zhang R. (2020) A Joint Experimental-Modeling Investigation of the Effect of Light Elements on Dynamos in Small Planets and Moons. Journal of Geophysical Research: Planets 125, e2020JE006492.

Pommier A., Driscoll P. E., Fei Y. and Walter M. J. (2022) Investigating metallic cores using experiments on the physical properties of liquid iron alloys. Front. Earth Sci. 10, 956971.

Pringle E. A., Moynier F., Savage P. S., Badro J. and Barrat J.-A. (2014) Silicon isotopes in angrites and volatile loss in planetesimals. Proc Natl Acad Sci U S A 111, 17029–17032.

R

Rai N. and van Westrenen W. (2013) Core-mantle differentiation in Mars. Journal of Geophysical Research: Planets 118, 1195–1203.

Richter F. M. (2004) Timescales determining the degree of kinetic isotope fractionation by evaporation and condensation. Geochimica et Cosmochimica Acta 68, 4971–4992.

Richter F. M., Dauphas N. and Teng F.-Z. (2009) Non-traditional fractionation of non-traditional isotopes: Evaporation, chemical diffusion and Soret diffusion. Chemical Geology 258, 92–103.

Ricolleau A., Fei Y., Corgne A., Siebert J. and Badro J. (2011) Oxygen and silicon contents of Earth's core from high pressure metal–silicate partitioning experiments. Earth and Planetary Science Letters 310, 409–421.

Righter K., Campbell A. J. and Humayun M. (2005) Diffusion of trace elements in FeNi metal: Application to zoned metal grains in chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 69, 3145–3158.

Righter K. and Chabot N. L. (2011) Moderately and slightly siderophile element constraints on the depth and extent of melting in early Mars. Meteoritics & Planetary Science 46, 157–176.

Righter K., Danielson L., Drake M. J. and Domanik K. (2014) Partition Coefficients at High Pressure and Temperature. In Treatise on Geochemistry Elsevier. pp. 449–477.

Righter K., Danielson L. R., Pando K. M., Williams J., Humayun M., Hervig R. L. and Sharp T. G. (2015) Highly siderophile element (HSE) abundances in the mantle of Mars are due to core formation at high pressure and temperature. Meteoritics & Planetary Science 50, 604–631.

Righter K. and Drake M. J. (1996) Core Formation in Earth's Moon, Mars, and Vesta. Icarus 124, 513–529.

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

Righter K., King C., Danielson L., Pando K. and Lee C. T. (2011) Experimental determination of the metal/silicate partition coefficient of Germanium: Implications for core and mantle differentiation. Earth and Planetary Science Letters 304, 379–388.

Righter K., Nickodem K., Pando K., Danielson L., Boujibar A., Righter M. and Lapen T. J. (2017) Distribution of Sb, As, Ge, and In between metal and silicate during accretion and core formation in the Earth. Geochimica et Cosmochimica Acta 198, 1–16.

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., Marin N., Ross D. K., Righter M., Danielson L., Lapen T. J. and Lee C. (2018) Volatile element signatures in the mantles of Earth, Moon, and Mars: Core formation fingerprints from Bi, Cd, In, and Sn. Meteorit & Planetary Scien 53, 284–305.

Roskosz M., Bouhifd M. A., Jephcoat A. P., Marty B. and Mysen B. O. (2013) Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. Geochimica et Cosmochimica Acta 121, 15–28.

Roskosz Mathieu, Luais B., Watson H. C., Toplis M. J., Alexander C. M. O. and Mysen B. O. (2006) Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt. Earth and Planetary Science Letters 248, 851–867.

Roskosz M, Luais B., Watson H., Toplis M., Alexander C. and Mysen B. (2006) Experimental quantification of the fractionation of Fe isotopes during metal segregation from a silicate melt. Earth and Planetary Science Letters 248, 851–867.

Rosman K. J. R. and Taylor P. D. P. (1998) Isotopic compositions of the elements 1997 (Technical Report). Pure and Applied Chemistry 70, 217–235.

Rouxel O. J. and Luais B. (2017) Germanium Isotope Geochemistry. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 82, 601–656.

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., Nimmo F. and Melosh H. J. (2015) Formation of the Earth's Core. In Treatise on Geophysics Elsevier. pp. 43–79.

Russell C. T., Raymond C. A., Jaumann R., McSween H. Y., De Sanctis M. C., Nathues A., Prettyman T. H., Ammannito E., Reddy V., Preusker F., O'Brien D. P., Marchi S., Denevi B. W., Buczkowski D. L., Pieters C. M., McCord T. B., Li J.-Y., Mittlefehldt D. W., Combe J.-P., Williams D. A., Hiesinger H., Yingst R. A., Polanskey C. A. and Joy S. P. (2013) Dawn completes its mission at 4 Vesta. Meteorit. Planet. Sci. 48, 2076–2089.

Ruzicka A., Snyder G. A. and Taylor L. A. (2001) Comparative geochemistry of basalts from the moon, earth, HED asteroid, and Mars: implications for the origin of the moon. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 979–997.



Safronov V. S. (1972) Evolution of the protoplanetary cloud and formation of the earth and the planets.,

Savage P. S., Moynier F., Shofner G., Siebert J., Badro J., Chen H. and Puchtel I. S. (2015) Copper isotope evidence for large-scale sulphide fractionation during Earth's differentiation. Geochemical Perspectives Letters 1, 53–64.

Schauble E. A. (2004) Applying Stable Isotope Fractionation Theory to New Systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 55, 65–111.

Scherstén A., Elliott T., Hawkesworth C., Russell S. and Masarik J. (2006) Hf–W evidence for rapid differentiation of iron meteorite parent bodies. Earth and Planetary Science Letters 241, 530–542.

Schilling F. and Wunder B. (2004) Temperature distribution in piston-cylinder assemblies: Numerical simulations and laboratory experiments. ejm 16, 7–14.

Schlichting H. E., Warren P. H. and Yin Q.-Z. (2012) THE LAST STAGES OF TERRESTRIAL PLANET FORMATION: DYNAMICAL FRICTION AND THE LATE VENEER. ApJ 752, 8.

Schmitt W., Palme H. and Wänke H. (1989) Experimental determination of metal/silicate partition coefficients for P, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, Mo, and W and some implications for the early evolution of the Earth. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 173–185.

Schoenberg R. and von Blanckenburg F. (2006) Modes of planetary-scale Fe isotope fractionation. Earth and Planetary Science Letters 252, 342–359.

Schönbächler M., Carlson R. W., Horan M. F., Mock T. D. and Hauri E. H. (2010) Heterogeneous Accretion and the Moderately Volatile Element Budget of Earth. Science 328, 884–887.

Scott E. R. D. and Wasson J. T. (1975) Classification and properties of iron meteorites. Reviews of Geophysics 13, 527–546.

Shahar A., Hillgren V. J., Horan M. F., Mesa-Garcia J., Kaufman L. A. and Mock T. D. (2015) Sulfur-controlled iron isotope fractionation experiments of core formation in planetary bodies. Geochimica et Cosmochimica Acta 150, 253–264.

Shahar A., Hillgren V. J., Young E. D., Fei Y., Macris C. A. and Deng L. (2011) High-temperature Si isotope fractionation between iron metal and silicate. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 7688–7697.

Shahar A., Ziegler K., Young E. D., Ricolleau A., Schauble E. A. and Fei Y. (2009) Experimentally determined Si isotope fractionation between silicate and Fe metal and implications for Earth's core formation. Earth and Planetary Science Letters 288, 228–234.

Shewmon P. (2016) Diffusion in solids.,

Shi C. Y., Zhang L., Yang W., Liu Y., Wang J., Meng Y., Andrews J. C. and Mao W. L. (2013) Formation of an interconnected network of iron melt at Earth's lower mantle conditions. Nature Geosci 6, 971–975.

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. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 1451–1489.

Sim S. J., Hirschmann M. M. and Hier-Majumder S. (2024) Volatile and Trace Element Storage in a Crystallizing Martian Magma Ocean. Journal of Geophysical Research: Planets 129, e2024JE008346.

Simon A. C., Pettke T., Candela P. A., Piccoli P. M. and Heinrich C. A. (2007) The partitioning behavior of As and Au in S-free and S-bearing magmatic assemblages. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 1764–1782.

Siron G., Fukuda K., Kimura M. and Kita N. T. (2021) New constraints from 26Al-26Mg chronology of anorthite bearing chondrules in unequilibrated ordinary chondrites. Geochimica et Cosmochimica Acta 293, 103–126.

Slater J. C. (1964) Atomic Radii in Crystals. The Journal of Chemical Physics 41, 3199–3204.

Solomatov V. S. and Stevenson D. J. (1993) Nonfractional crystallization of a terrestrial magma ocean. Journal of Geophysical Research: Planets 98, 5391–5406.

Sossi P. A., Burnham A. D., Badro J., Lanzirotti A., Newville M. and O'Neill H. St. C. (2020) Redox state of Earth's magma ocean and its Venus-like early atmosphere. Sci. Adv. 6, eabd1387.

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 260, 204–231.

Stähler S. C., Khan A., Banerdt W. B., Lognonné P., Giardini D., Ceylan S., Drilleau M., Duran A. C., Garcia R. F., Huang Q., Kim D., Lekic V., Samuel H., Schimmel M., Schmerr N., Sollberger D., Stutzmann É., Xu Z., Antonangeli D., Charalambous C., Davis P. M., Irving J. C. E., Kawamura T., Knapmeyer M., Maguire R., Marusiak A. G., Panning M. P., Perrin C., Plesa A.-C., Rivoldini A., Schmelzbach C., Zenhäusern G., Beucler É., Clinton J., Dahmen N., van Driel M., Gudkova T., Horleston A., Pike W. T., Plasman M. and Smrekar S. E. (2021) Seismic detection of the martian core. Science 373, 443–448.

Steenstra E. S., Rai N., Knibbe J. S., Lin Y. H. and van Westrenen W. (2016) New geochemical models of core formation in the Moon from metal-silicate partitioning of 15 siderophile elements. Earth and Planetary Science Letters 441, 1–9.

Stixrude L., de Koker N., Sun N., Mookherjee M. and Karki B. B. (2009) Thermodynamics of silicate liquids in the deep Earth. Earth and Planetary Science Letters 278, 226–232.

Sturtz C., Limare A., Tait S. and Kaminski É. (2022) Birth and Decline of Magma Oceans in Planetesimals: 2. Structure and Thermal History of Early Accreted Small Planetary Bodies. Journal of Geophysical Research: Planets 127, e2021JE007020.

Suckale J. and Elkins-Tanton L. T. (2011) The possibility of catastrophic magma ocean degassing and implications for the formation of early planetary atmospheres. In EPSC-DPS Joint Meeting 2011. p. 827.

Suer T.-A., Jackson C., Grewal D. S., Dalou C. and Lichtenberg T. (2023) The distribution of volatile elements during rocky planet formation. Front. Earth Sci. 11.

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

Takahashi T. and Thornton B. (2017) Quantitative methods for compensation of matrix effects and self-absorption in Laser Induced Breakdown Spectroscopy signals of solids. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 138, 31–42.

Terasaki H., Frost D. J., Rubie D. C. and Langenhorst F. (2008) Percolative core formation in planetesimals. Earth Planet. Sci. Lett. 273, 132–137.

Toijer E., Messina L., Domain C., Vidal J., Becquart C. S. and Olsson P. (2021) Solute-point defect interactions, coupled diffusion, and radiation-induced segregation in fcc nickel. Phys. Rev. Materials 5, 013602.

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

Toplis M. J., Mizzon H., Monnereau M., Forni O., McSween H. Y., Mittlefehldt D. W., McCoy T. J., Prettyman T. H., De Sanctis M. C., Raymond C. A. and Russell C. T. (2013) Chondritic models of 4 Vesta: Implications for geochemical and geophysical properties. Meteorit. Planet. Sci. 48, 2300–2315.

Toplis M., Mizzon H., Forni O., Prettyman T., McSween H., McCoy T., Mittlefehldt D., De Sanctis M. C., Raymond C. and Russell C. (2014) Bulk Composition of Vesta as Constrained by the Dawn Mission and the HED Meteorites. Meteorit Planet Sci 48.

Trichard F., Sorbier L., Moncayo S., Blouët Y., Lienemann C.-P. and Motto-Ros V. (2017) Quantitative elemental imaging of heterogeneous catalysts using laser-induced breakdown spectroscopy. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 133, 45–51.

Trønnes R. G., Baron M. A., Eigenmann K. R., Guren M. G., Heyn B. H., Løken A. and Mohn C. E. (2019) Core formation, mantle differentiation and core-mantle interaction within Earth and the terrestrial planets. Tectonophysics 760, 165–198.

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. Geophysical Research Letters 40, 66–71.

Tuff J., Wood B. J. and Wade J. (2011) The effect of Si on metal–silicate partitioning of siderophile elements and implications for the conditions of core formation. Geochimica et Cosmochimica Acta 75, 673–690.

U

Urey H. C. (1955) The cosmic abundances of potassium, uranium, and thorium and the heat balances of the earth, the moon, and mars*. Proceedings of the National Academy of Sciences 41, 127–144.

V

Villeneuve J., Chaussidon M. and Libourel G. (2009) Homogeneous distribution of 26Al in the solar system from the Mg isotopic composition of chondrules. Science 325, 985–988.

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.

Vogel G., Hettich G. and Mehrer H. (1983) Self-diffusion in intrinsic germanium and effects of doping on self-diffusion in germanium. J. Phys. C: Solid State Phys. 16, 6197–6204.

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.

Wai C. M. and Wasson J. T. (1979) Nebular condensation of Ga, Ge and Sb and the chemical classification of iron meteorites. Nature 282, 790–793.

Wai C. M., Wetherill G. W. and Wasson J. T. (1968) The distribution of trace quantities of germanium between metal, silicate and sulflde phases. Geochimica et Cosmochimica Acta 32, 1269–1278.

Walker D. and Agee C. B. (1988) Ureilite Compaction. Meteoritics 23, 81–91.

Walker R. J. (2009) Highly siderophile elements in the Earth, Moon and Mars: Update and implications for planetary accretion and differentiation. Chemie der Erde / Geochemistry 69, 101–125.

Walker R. J., Horan M. F., Shearer C. K. and Papike J. J. (2004) Low abundances of highly siderophile elements in the lunar mantle: evidence for prolonged late accretion. Earth and Planetary Science Letters 224, 399–413.

Walter M. J., Newsom H. E., Ertel W. and Holzheid A. (2000) Siderophile Elements in the Earth and Moon: Metal/Silicate Partitioning and Implications for Core Formation. In Origin of the Earth and Moon pp. 265–289.

Wang S.-J., Li S.-J., Lin Y. and Sheng S.-Z. (2023) Mass-dependent nickel isotopic variations in achondrites and lunar rocks. Geochimica et Cosmochimica Acta 350, 16–27.

Warren P. H., Kallemeyn G. W. and Kyte F. T. (1999) Origin of planetary cores: evidence from highly siderophile elements in martian meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 63, 2105–2122.

Wasson J. T. (2012) Meteorites: Classification and Properties., Springer Science & Business Media.

Wasson J. T. and Choe W.-H. (2009) The IIG iron meteorites: Probable formation in the IIAB core. Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 4879–4890.

Wasson J. T., Huber H. and Malvin D. J. (2007) Formation of IIAB iron meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 71, 760–781.

Wasson J. T. and Wang J. (1986) A nonmagmatic origin of group-IIE iron meteorites. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 725–732.

Watson E. B. and Baxter E. F. (2007) Diffusion in solid-Earth systems. Earth and Planetary Science Letters 253, 307–327.

Watson H. C. and Watson E. B. (2001) Diffusion of Siderophile Elements in Iron Meteorites. In AGU Fall Meeting Abstracts. pp. V22A-1016.

Watson H. C. and Watson E. B. (2003) Siderophile trace element diffusion in Fe–Ni alloys. Physics of the Earth and Planetary Interiors 139, 65–75.

Watson H. C., Watson E. B. and Fei Y. (2008) Diffusion of Au, Pd, Re, and P in FeNi alloys at High Pressure. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 3550–3561.

Weber R. C., Lin P.-Y., Garnero E. J., Williams Q. and Lognonné P. (2011) Seismic detection of the lunar core. Science 331, 309–312.

Wetherill G. W. (1980) Formation of the terrestrial planets. Annual Review of Astronomy and Astrophysics 18, 77–113.

Weyer S., Anbar A., Brey G., Munker C., Mezger K. and Woodland A. (2005) Iron isotope fractionation during planetary differentiation. Earth and Planetary Science Letters 240, 251–264.

Willbold M. and Elliott T. (2017) Molybdenum isotope variations in magmatic rocks. Chemical Geology 449, 253–268.

Williams H. M., Halliday A. N., Teutsch N. and Levasseur S. (2004) Iron Isotope Fractionation in Iron Meteorites: New Insights into Metal-Sulfide Segregation and Core Crystallization. In AGU Fall Meeting Abstracts. pp. P33A-1000.

Williams J. P. and Cieza L. A. (2011) Protoplanetary Disks and Their Evolution. Annual Review of Astronomy and Astrophysics 49, 67–117.

Witusiewicz V. T., Stryzhyboroda O., Vinke S., Bobzin K. and Hecht U. (2023) Experimental study and thermodynamic modelling of the ternary system Fe–Ni–Si with re-modelling of the constituent binary systems. Journal of Alloys and Compounds 935, 168118.

Wölfer E., Burkhardt C., Nimmo F. and Kleine T. (2025a) Origin of moderately volatile elements in Earth inferred from mass-dependent Ge isotope variations among chondrites. Earth and Planetary Science Letters 663, 119435.

Wölfer E., Renggli C. J., Burkhardt C. and Kleine T. (2025b) Germanium isotope fractionation during evaporation from metal and sulfide melts: Implications for volatile element loss from planetary materials. Geochimica et Cosmochimica Acta 401, 17–30.

Wood B. J., Kiseeva E. S. and Mirolo F. J. (2014) Accretion and core formation: The effects of sulfur on metal-silicate partition coefficients. Geochimica et Cosmochimica Acta 145, 248–267.

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

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., Smythe D. and Harrison T. (2019) The condensation temperatures of the elements: A reappraisal. American Mineralogist 104, 844–856.

X

Xu Y., Lin Y., Wu P., Namur O., Zhang Y. and Charlier B. (2024) A diamond-bearing core-mantle boundary on Mercury. Nat Commun 15, 5061.

Y

Yang J., Goldstein J. I. and Scott E. R. D. (2007) Iron meteorite evidence for early formation and catastrophic disruption of protoplanets. Nature 446, 888–891.

Yang J., Goldstein J. I. and Scott E. R. D. (2010) Main-group pallasites: Thermal history, relationship to IIIAB irons, and origin. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 4471–4492.

Yang S., Humayun M., Righter K., Jefferson G., Fields D. and Irving A. J. (2015) Siderophile and chalcophile element abundances in shergottites: Implications for Martian core formation. Meteoritics & Planetary Science 50, 691–714.

Yang X., Jin Z., Huenges E., Gao S., Wunder B. and Schilling F. R. (2002) Genesis of granulite in Himalayan lower crust: Evidence from experimental study at high temperature and high pressure. Chin.Sci.Bull. 47, 448–454.

Yoshizaki T. and McDonough W. F. (2020) The composition of Mars. Geochimica et Cosmochimica Acta 273, 137–162.

Young E. D., Galy A. and Nagahara H. (2002) Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. Geochimica et Cosmochimica Acta 66, 1095–1104.

Young E. D., Shahar A., Nimmo F., Schlichting H. E., Schauble E. A., Tang H. and Labidi J. (2019) Near-equilibrium isotope fractionation during planetesimal evaporation. Icarus 323, 1–15.

Ƶ

Zambardi T., Poitrasson F., Corgne A., Méheut M., Quitté G. and Anand M. (2013) Silicon isotope variations in the inner solar system: Implications for planetary formation, differentiation and composition. Geochimica et Cosmochimica Acta 121, 67–83.

Zhang Y. (2010) Diffusion in Minerals and Melts: Theoretical Background. Reviews in Mineralogy & Geochemistry 72, 5–59.

Zhang Y., Sekine T., Lin J.-F., He H., Liu F., Zhang M., Sato T., Zhu W. and Yu Y. (2018) Shock Compression and Melting of an Fe-Ni-Si Alloy: Implications for the Temperature Profile of the Earth's Core and the Heat Flux Across the Core-Mantle Boundary. Journal of Geophysical Research: Solid Earth 123, 1314–1327.

Ziegler K., Young E. D., Schauble E. A. and Wasson J. T. (2010) Metal–silicate silicon isotope fractionation in enstatite meteorites and constraints on Earth's core formation. Earth and Planetary Science Letters 295, 487–496.

Zolotov M. Yu., Sprague A. L., Hauck II S. A., Nittler L. R., Solomon S. C. and Weider S. Z. (2013) The redox state, FeO content, and origin of sulfur-rich magmas on Mercury. Journal of Geophysical Research: Planets 118, 138–146.

ANNEXE A

ANNEXE A1

Semi-quantitative µLIBS mapping of germanium diffusion between metal and silicate during planetary core–mantle segregation

Baptiste Le Bellego [a, b, *], Vincent Motto-Ros [c], Béatrice Luais [b], Cécile Fabre [d], Célia Dalou [b], Pierre Condamine [e] and Laurent Tissandier [b]

[a] *Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France*

[b] *Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG), Université de Lorraine, CNRS, UMR 7358, 15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, CEDEX, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

[c] *Institut Lumière Matière UMR 5306, Université Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, France*

[d] *GeoRessources, UMR7359, CNRS, Université de Lorraine, F54000 Nancy, France*

[e] *Laboratoire Magmas et Volcans – CNRS, Clermont-Ferrand, France*

[*] Corresponding author. *E-mail address:* baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr, *15 Rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, CEDEX, F-54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France*

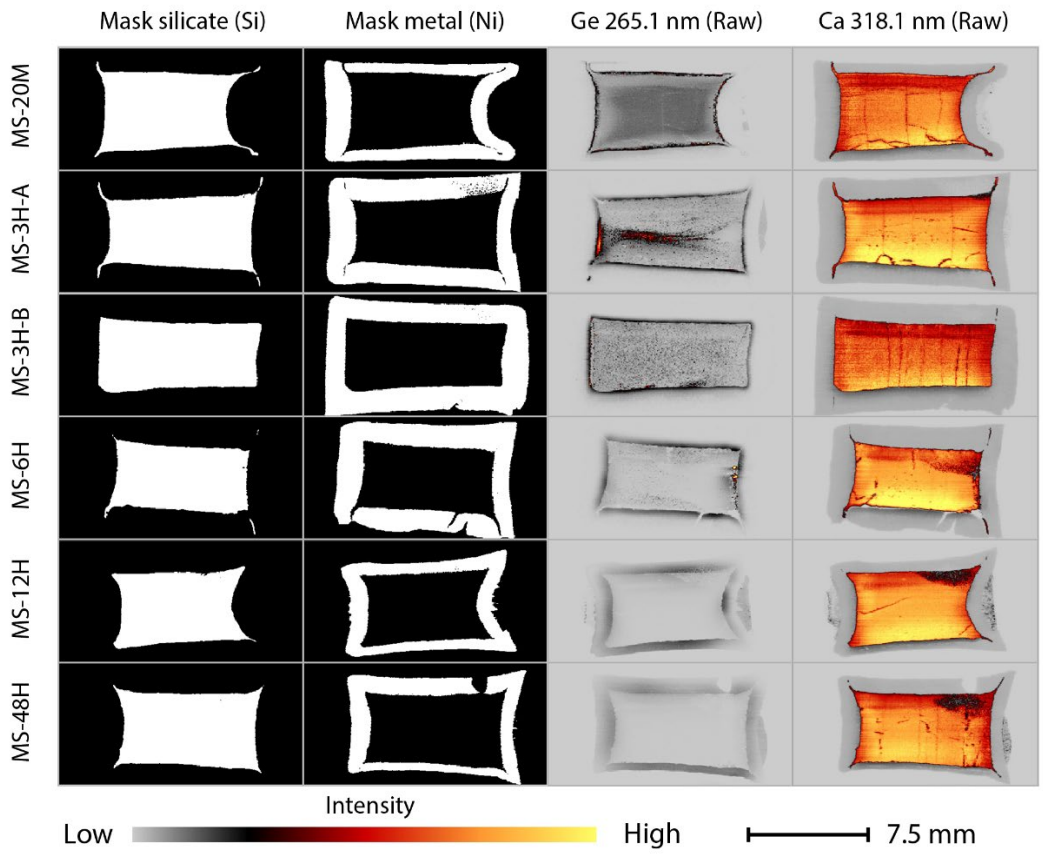


Fig. A1.S1. First and second columns: Masks applied to the raw LIBS intensity images to extract data for the silicate (based on the Si elemental map) and metal phases (based on the Ni elemental map). Third column: Ge (265.1 nm) intensity image (raw without masks). Fourth column: Ca (318.1 nm) intensity image (raw without masks).

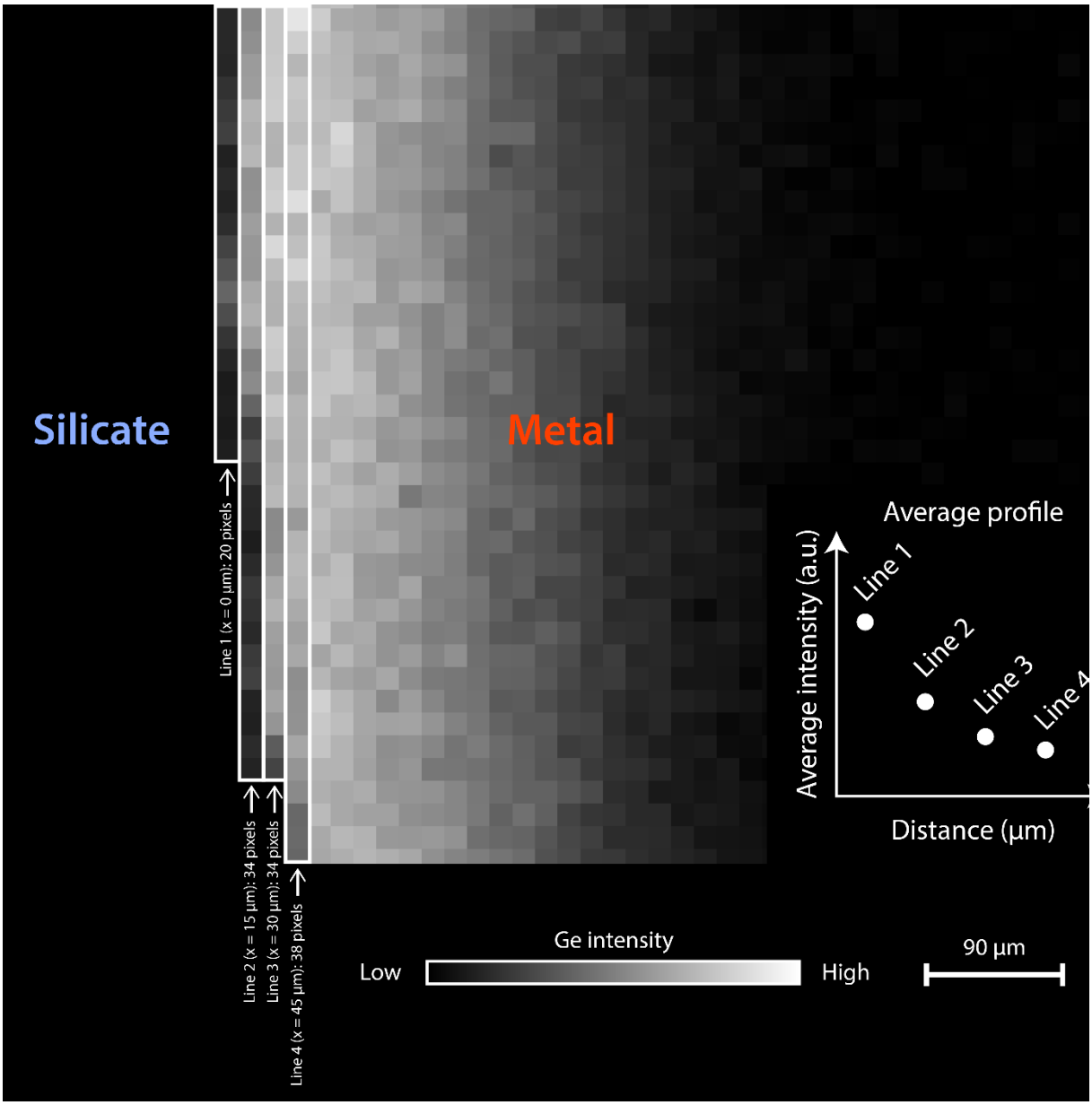


Fig. A1.S2. Ge intensity image of a portion of the metal-silicate interface of the sample MS-3H-B showcasing average profiles construction. An average profile with arbitrary units is represented on the right side of the image showing for each point the average intensity extracted for each line for a different number of pixels. Lines are highlighted with white rectangle on the intensity image. Each pixel is 15 µm x 15 µm.

ANNEXE A2

Experimental constraints on germanium diffusivity in metal and silicate phases during planetary core formation

Baptiste Le Bellego [a,*], Célia Dalou [a], Béatrice Luais [a], Pierre Condamine [b], Vincent Motto-Ros [c] and Laurent Tissandier [a]

The supplementary materials provide additional data and analyses supporting the results presented in the main text:

- Figure S1 displays images of the crystallized experimental charges.
- Table S1 reports the major element compositions of the recovered metal beads.
- Figure S2 evaluates potential Ge losses during longer-duration experiments.
- Table S2 (Excel File) presents the major element compositions of both metal and silicate phases as measured by electron microprobe.

Fig. A2.S1 – Crystallized experiments

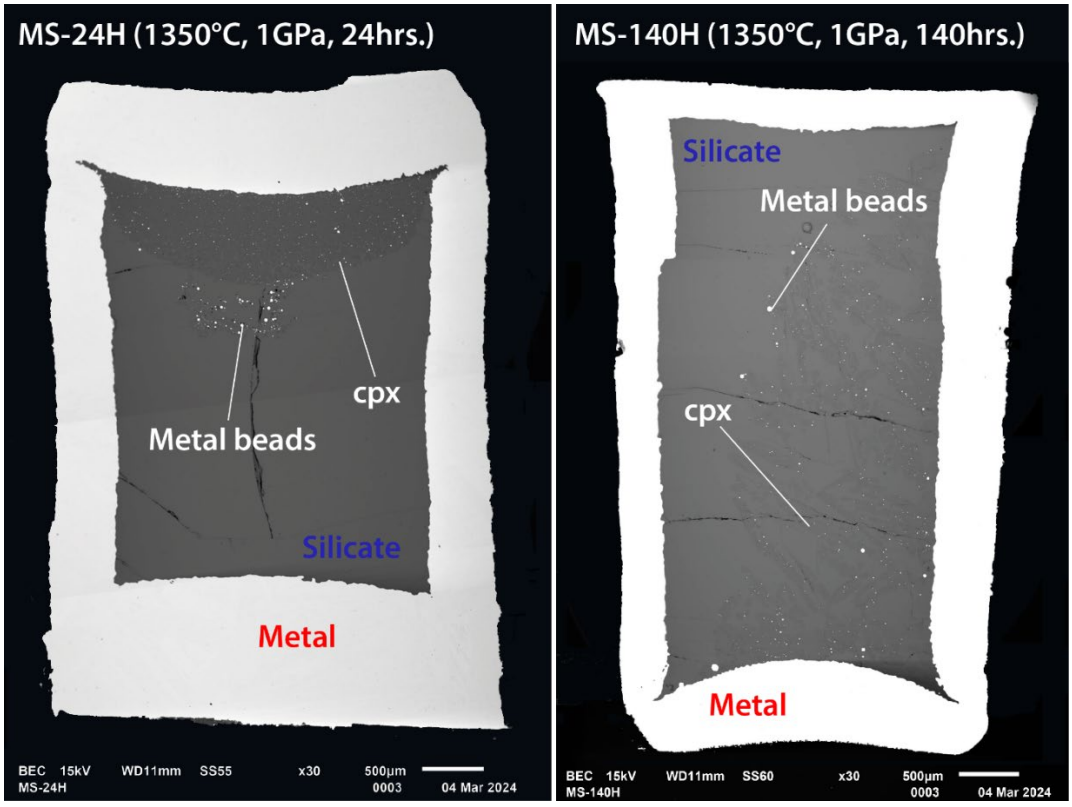


Fig. A2.S1. Backscattered electron images of samples MS-24H (left) and MS-140H (right), acquired at Scanning Electron Microscope and Microprobe facility (MeMi)–CRPG, Nancy, highlighting the presence of metal beads and clinopyroxene in the silicate phase of these long duration experiments.

Table A2.S1 – Metal beads major element compositions.

Table A2.S1. Major element concentrations (wt.%), sizes (μm), and distances from the metal-silicate interface (μm) of metal beads in time series experiments (T = 1350 °C, P = 1 GPa, t = 1–168 h). Measurements were performed at Scanning Electron Microscope and Microprobe facility (MeMi)–CRPG, Nancy.

Metal bead name	Duration (h)	Fe (wt.%)	Ni (wt.%)	Ge (wt.%)	Particle size (μm)	Distance from metal-silicate interface (μm)
Time series (1 GPa, 1350 °C)						
mb1h-40	1	86.29	10.58	2.98	150	120
mb1h-39	1	85.31	10.83	3.67	150	120
mb3h-1	3	67.46	-	32.18	10	480
mb3h-2	3	67.95	-	31.75	10	480
mb3h-3	3	67.11	-	32.53	10	480
mb3h-9	3	77.60	10.53	9.90	10	20
mb3h-10	3	77.28	10.65	10.37	10	20
mb3h-11	3	77.07	10.73	11.01	10	20
mb3h3-48	3	68.83	8.02	22.62	5	700
mb3h3-49	3	63.80	11.42	24.22	5	700
mb3h3-50	3	71.78	6.98	20.66	5	700
mb6h-34	6	77.53	2.32	20.15	12	100
mb168h-43	168	77.54	-	21.68	5	100

Fig. A2.S2 – Assessment of Ge loss during long experiments

To assess whether Ge continued to diffuse beyond the capsule, LA-ICP-MS measurements (LMV, Clermont-Ferrand) were performed on the ferropericlase surrounding the metallic capsule, which remained attached to the capsule after the piston-cylinder experiments. Our analyses revealed the presence of several Fe-rich metal beads, each measuring a few micrometers in diameter, at the metal-ferropericlase interface. Measurements that included these metal beads indicated associated peaks in ^{57}Fe and ^{74}Ge intensity with a measured Ge concentration of 1.84 ± 0.060 μg/g for spot 1 (Supplementary Fig. S2). In contrast, the homogeneous regions of the ferropericlase exhibited ^{57}Fe and ^{74}Ge intensity plateaus with a significantly lower measured Ge concentration of 67 ± 18 ppb for spot 2 (Supplementary Fig. S2). These results demonstrate that Ge diffusion into the ferropericlase surrounding the metallic capsules was negligible, even during extended experimental durations of up to 140 h.

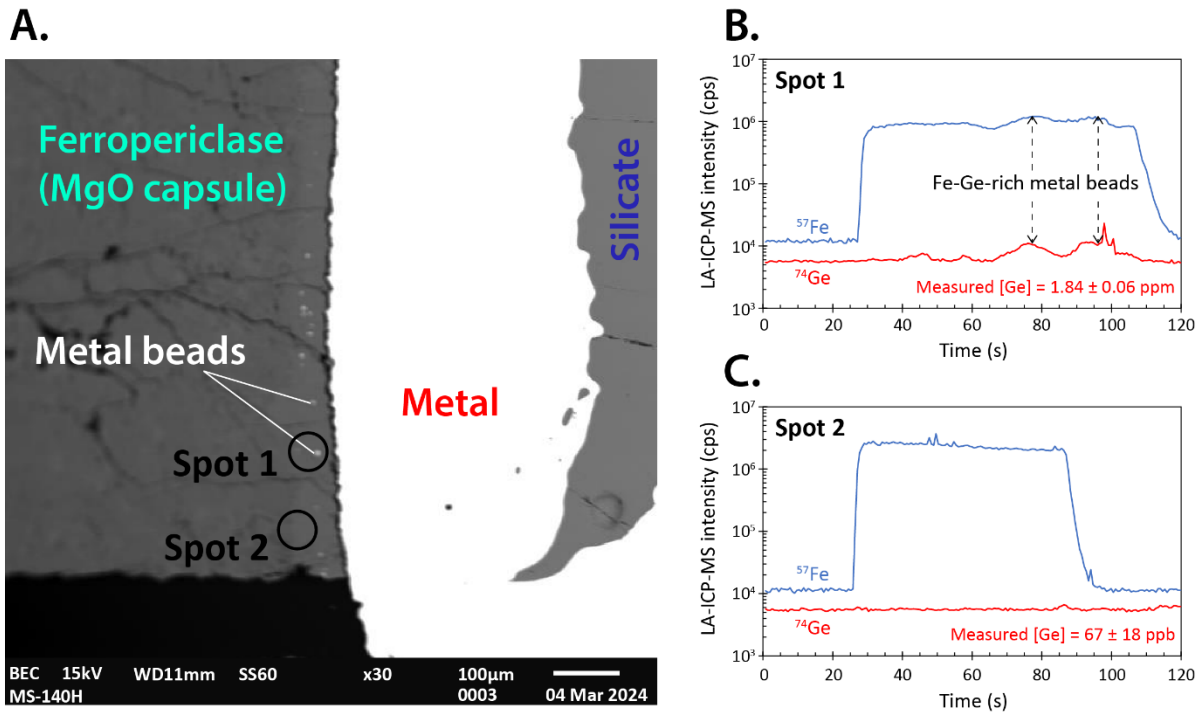


Fig. A2.S2. (A) Backscattered electron image of sample MS-140H, obtained at Scanning Electron Microscope and Microprobe facility (MeMi)–CRPG, Nancy. The two LA-ICP-MS ablation areas are marked with black circles. "Spot 1" includes visible metal beads within the ablation area, whereas "Spot 2" does not. Measurements at both spots targeted the following isotopes: ^{7}Li, ^{24}Mg, ^{43}Ca, ^{44}Ca, ^{57}Fe, ^{73}Ge, and ^{74}Ge. (B) LA-ICP-MS signal intensity versus time for ^{57}Fe and ^{74}Ge at Spot 1. Black dotted arrows highlight intensity peaks corresponding to ^{57}Fe and ^{74}Ge, associated with the presence of metal beads. (C) LA-ICP-MS signal intensity versus time for ^{57}Fe and ^{74}Ge at Spot 2, showing no evidence of metal bead contamination.

Table A2.S2 – Major element concentration profiles of both metal and silicate phases as measured by electron microprobe. These data are available upon contacting one of the authors below:

Baptiste Le Bellego : baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr

Célia Dalou : celia.dalou@univ-lorraine.fr

Béatrice Luais : béatrice.luais@univ-lorraine.fr

ANNEXE A3

Experimental study of germanium partitioning and isotopic fractionation between metal and silicate under planetary differentiation conditions

Baptiste Le Bellego [a,*], Béatrice Luais [a], Célia Dalou [a], Damien Cividini [a] and Qasid Ahmad[a]

[a] Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France; beatrice.luais@univ-lorraine.fr, celia.dalou@univ-lorraine.fr, damien.cividini@univ-lorraine.fr, qasid.ahmad@univ-lorraine.fr.

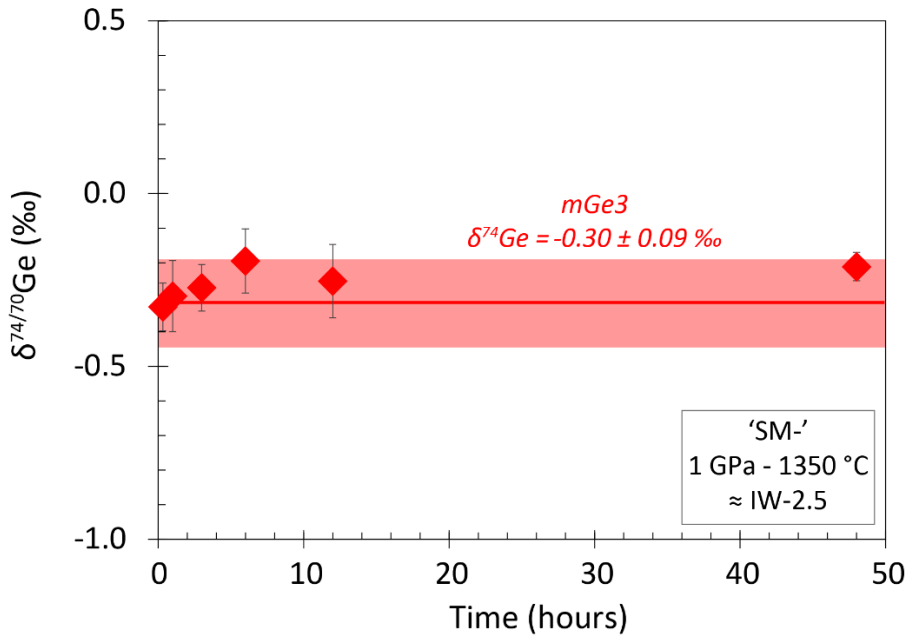


Fig. A3.S1. $\delta^{74/70}$Ge (‰) as a function of time for the inverse time series 'SM-' (20 min to 48 h) experimental samples. Red solid line and shaded area indicate the composition and ±2σ standard deviation of the starting materials (mGe3; see Table 1). Experimental conditions (P, T and fO_2) are indicated for each group.

ANNEXE B

ANNEXE B1 – Abstract International School "Understanding Oxygen Fugacity in Geoscience" – 2022

Poster - 5-9 Septembre 2022, Trieste, Italie

Participant's presentations

Presenting author:	*Baptiste Le Bellego*
Presenting author's email:	*baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr*
Presentation format (select one):	*Poster on-site*
Title:	*Experimental determination of metal-silicate isotopic fractionation of Germanium at high pressure under reduced conditions*
List of authors:	*B. Le Bellego, C. Dalou, B. Luais, L. Tissandier*
Affiliations:	*Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France*

Abstract (max 2000 characters, including spaces):

Primitive differentiation and the formation of metallic cores is a fundamental process in the evolution of terrestrial planets, the Moon, and asteroids. Understanding of such process requires specific geochemical tracers that can provide insights into the conditions prevailing during the early history of planetary bodies. Germanium (Ge) is a tracer of such processes due to its moderately siderophile and volatile character, depending on T, P and fO_2 conditions [1-3]. Large variations of Ge isotopes are displayed between silicate and metallic phases at different scales (chondrites, Fe-meteorites and planetary silicate reservoirs [4-6]). They show a positive metal-silicate mass-dependent isotopic fractionation of Ge, but may also involve a kinetic isotopic fractionation associated with loss of Ge through volatility, during planetesimals and planetary formation [7].

To quantify metal-silicate Ge isotopic fractionation at equilibrium, we performed experiments at high-T (1350°C), and under pressure (1 GPa) to avoid Ge evaporation, in a piston-cylinder apparatus at CRPG-Nancy. The synthetic CMAS silicate glass of An-Di eutectic composition doped with 3000ppm Ge is loaded in $Fe_{90}Ni_{10}$ alloy homemade capsules. The attainment of chemical and isotopic equilibrium was investigated by performing time-series

experiments, from 20 mn to 168 h. Quenched samples will be analyzed for Ge by coupled bulk (HG-MC-ICP-MS) [4] and in-situ (LA-ICP-MS) techniques.

Preliminary results show the formation of metal nuggets with varying sizes and compositions inside the silicate phase (for any experiments duration). These observations suggest Fe-diffusion from the metal capsule into the silicate during long experiments (≥ 12 h), locally changing the fO_2 in the experimental samples.

[1] Kegler and Holzheid, (2011) Eur. J. Mineral. 23, 369-378 [2] Righter et al. (2011) EPSL 304, 379-388 [3] Mare et al. (2020) Chem. Geol. 532, 119306 [4] Luais, B. (2012) Chem. Geol. 334, 295-311 [5] Florin et al. (2020) GCA 269, 270-291 [6] Luais et al. (2021) Golds Abs 5818 [7] Luais et al. (2019) Golds Abs 2069.

ANNEXE B2 – Abstract Goldschmidt 2023

Poster - 9-14 Juillet 2023, Lyon, France

Goldschmidt 2023 Abstract
https://doi.org/10.7185/gold2023.19339

Experimental investigation of metal-silicate Germanium isotopic fractionation at equilibrium: insights into early planetary differentiation

BAPTISTE LE BELLEGO[1], BEATRICE LUAIS[2], CELIA DALOU[2], DAMIEN CIVIDINI[2], VINCENT MOTTO-ROS[3] AND LAURENT TISSANDIER[2]

[1]Université de Lorraine, CNRS-CRPG
[2]Université de Lorraine, CNRS-CRPG, France
[3]Institut Lumière Matière UMR 5306, Université Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, France

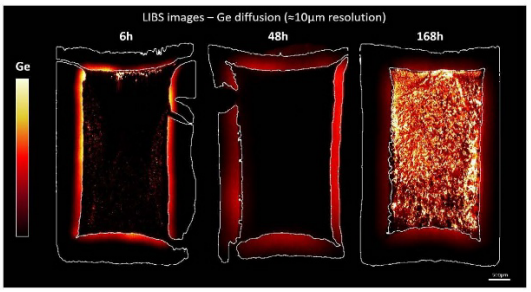
Presenting Author: baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr

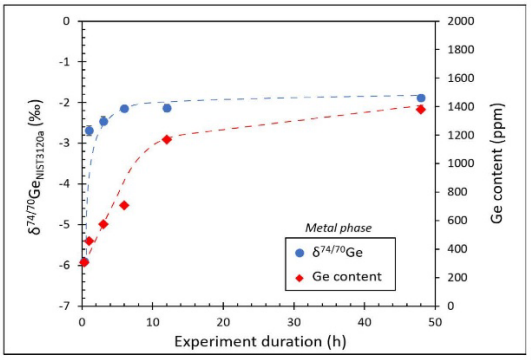
The process of primitive differentiation and the formation of metallic cores are crucial stages in the evolution of terrestrial planets, the Moon, and asteroids. To better understand this process, specific geochemical tracers such as germanium (Ge) are required. Its moderate siderophile and volatile nature is highly dependent on temperature, pressure, and fO_2 conditions [1-3]. Significant variations in Ge isotopes between silicate and metallic phases have been observed on different scales (chondrites, Fe-meteorites, and planetary silicate reservoirs [4-6]), identifying a positive metal-silicate mass-dependent isotopic fractionation of Ge.

To quantify metal-silicate Ge fractionation at equilibrium, time-series experiments (from 20mn to 168h) were performed using a piston cylinder apparatus (CRPG-Nancy), with Fe-Ni capsules and »3200 ppm Ge-doped CMAS silicate starting materials, at 1350°C, fO_2»IW-2.5, and 1GPa to prevent Ge evaporation. Both hand-separated metal and silicate phases were analyzed for Ge using a combination of bulk (HG-MC-ICP-MS) [4] and in-situ (LA-ICP-MS) techniques. High-resolution (»10µm) multi-element spectral imaging (LIBS) provided a novel and powerful approach for interpreting chemical and isotopic data.

The LIBS images revealed that the existence of Ge-rich silicate crystals in some experiments, regardless of duration, leads to a decrease in the bulk Ge content of the solid Fe-Ni capsule, suggesting a preferential compatible behavior of Ge. Preliminary results, in crystal-free experiments, show an increase of Ge content in the metal phase overtime (20mn to 48h), ranging from 307 to 1380 ppm, and of $\delta^{74}Ge_{metal}$, lighter than the CMAS composition, from -5.90±0.03‰ to -1.89±0.08‰ (2σSD), with an isotopic equilibrium attained after 3h. In such closed system, we expect $\delta^{74}Ge_{silicate} > \delta^{74}Ge_{metal}$, thus a negative $\Delta^{74}Ge_{metal\text{-}silicate}$, as opposed to natural sample observations [4-6]. Forthcoming results on the silicate phase will allow to propose an additional kinetic isotopic fractionation occurring during Ge loss through volatility as planetesimals and planets formed.

[1] Kegler and Holzheid, (2011) *Eur. J. Mineral.* 23, 369-378 [2] Righter et al. (2011) *EPSL* 304, 379-388 [3] Mare et al. (2020) *Chem. Geol.* 532, 119306 [4] Luais, B. (2012) *Chem. Geol.* 334, 295-311 [5] Florin et al. (2020) *GCA* 269, 270-291 [6] Luais et al. (2021) Golds. Abs. 5818.





ANNEXE B3 – Abstract Metsoc 2024

Présentation orale - 28 Juillet – 2 Août 2024, Bruxelles, Belgique

DECIPHERING METAL-SILICATE FRACTIONATION DURING PLANETESIMAL FORMATION USING HIGH-RESOLUTION GE IMAGING WITH LIBS IN HT-HP EXPERIMENTS

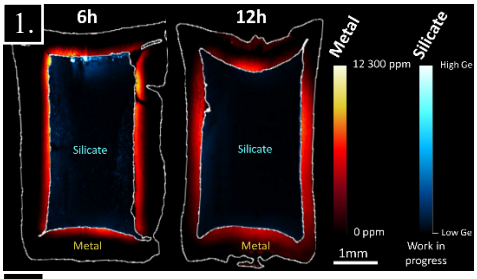
B. Le Bellego[1], V. Motto-Ros[2], B. Luais[1], C. Dalou[1], P. Condamine[1,3]
[1]Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France, (baptiste.le-bellego@univ-lorraine.fr), [2]Institut Lumière Matière UMR 5306, Université Lyon 1 – CNRS, Université de Lyon, Villeurbanne, France, [3]Laboratoire Magmas et Volcans – CNRS, Clermont-Ferrand, France

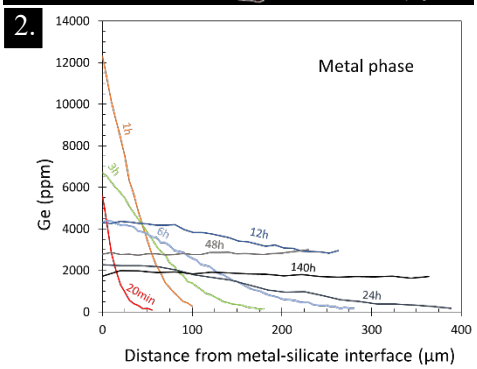
Introduction: Understanding the geochemical processes involved in planetary differentiation and core formations is essential for constraining the evolution of telluric planets, planetesimals and moons. The quantification of siderophile elements partitioning between metal and silicate reservoirs allows the identification of the thermodynamic conditions and mechanisms of the core-mantle segregation. Germanium (Ge) is a key element to understand metal-silicate segregation, since its moderate siderophile behavior is highly dependent on fO_2 and temperature conditions, and at lower degree of pressure. Previous studies have quantified metal-silicate partition coefficients of Ge on phase compositions at equilibrium [1-3]. However, visualization of composition variations at the metal-silicate interface in function of thermodynamic conditions is required to assess the kinetics of metal-silicate partitioning.

In this study, we investigate Ge diffusion and partitioning between coexisting metal and silicate phases, using laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), an *in situ* technique that offers high-resolution elemental imaging capabilities for complex matrices. LIBS, being all-optical and compatible with optical microscopy, allows rapid imaging and large-scale analysis [4-6]. We explore recent developments of LIBS imaging to quantify Ge distribution at high spatial resolution in experimental samples, focusing on metal alloy and Ge-doped silicate glass.

Samples and methods: Time series experiments were conducted at variable duration times, from 20 min to 140 h, using a piston-cylinder apparatus in CRPG-Nancy to assess kinetic Ge metal-silicate fractionation and the attainment of a state of equilibrium. Fe_{90}-Ni_{10} alloy capsules filled with synthetic Ge-doped (≈ 3200 ppm) CMAS silicate glass were prepared and subjected to high-pressure (1 GPa), high-temperature (1350 °C) and low fO_2 (from IW-3.2 to IW-2.1) experiments. Major elements and Ge concentrations in both phases were then analyzed using various *in situ* techniques: electron probe micro-analysis (EPMA) and laser ablation ICP MS (LA-ICP-MS) at LMV-Clermont-Ferrand, and high-spatial resolution (≈ 10 μm) multi-element spectral imaging LIBS at ILM-Lyon.

Results: LIBS intensity images on the whole capsule (*Fig. 1*) and EPMA profiles in the metal (*Fig. 2*) at variable run duration show a progressive temporal decrease of Ge concentration at the metal-silicate interface, associated to a more uniform distribution of Ge in the metal over time. Specifically, profiles at 20 min, 1 h, and 6 h are limited to distances of 60 µm, 100 µm, and 280 µm respectively, then reaching the detection limit of 144 ppm. These initial concentration peaks at the metal-silicate interface gradually leads to a more diffuse distribution within the metallic phase, illustrating time-dependent diffusion of Ge. This evolution emphasizes a change in diffusion rate between the liquid silicate phase and the solid metal phase, and followed by a slower diffusion throughout the metallic phase.





Calibration of a concentration model involved cross-calibration of EPMA and LIBS intensity profiles on separate metal and silicate phases. Considering self-absorption phenomena, we choose to use a quadratic model, adapted for high Ge concentrations. Semi-quantitative concentration images (*Fig. 2*) and average profiles were generated, providing insights into Ge distribution in the experimental samples at small-scale. These results will allow to quantify parameters of Ge diffusion in silicate and Fe-Ni alloys and consequently, in iron meteorites.

This advancement highlights the potential of LIBS technique for trace elements study on extraterrestrial samples.

References: [1] Kegler P. and Holzheid A. (2011) *European Journal of Mineralogy* 23:369-378 [2] Righter K. et al. (2011) *Earth and Planetary Science Letters* 304:379-388 [3] Righter K. et al. (2017) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 198:1-16 [4] Trichard F. et al. (2017) *Spectrochimica Acta Part B* 133:45-51 [5] Fabre C. et al. (2018) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 33:1345 [6] Motto-Ros V. et al. (2019) *Spectrochimica Acta Part B* 155, 127-133.

ANNEXE B4 – Abstract EMPG 2025

Présentation orale - 16-19 Juin 2025, Orléans, France

Experimental constraints on germanium diffusivity in metal and silicate phases during planetary core formation

Baptiste Le Bellego*[1], Celia Dalou[2], Béatrice Luais[1], Pierre Condamine[3], Vincent Motto-Ros[4], and Laurent Tissandier[5]

[1]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS) – Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique – France
[2]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS) – Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique – France
[3]Laboratoire Magmas et Volcans (LMV) – Institut de Recherche pour le Développement, Institut National des Sciences de l'Univers, Centre National de la Recherche Scientifique, Université Clermont Auvergne, Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand – France
[4]Institut Lumière Matière [Villeurbanne] (ILM) – Université Claude Bernard Lyon 1, Centre National de la Recherche Scientifique – France
[5]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG-CNRS) – Université de Lorraine, Centre National de la Recherche Scientifique – France

Abstract

The geochemical mechanisms driving planetary differentiation and core formation are key to understand the evolution of planetesimals, and moons. The partitioning of siderophile elements between metal and silicate reservoirs provides crucial constraints on the thermodynamic conditions governing core-mantle segregation. Among these elements, germanium is a valuable tracer of metal-silicate differentiation, as its moderately siderophile behavior is strongly influenced by oxygen fugacity and temperature, with a lesser dependence on pressure. While previous studies have established metal-silicate partition coefficients for Ge under equilibrium conditions (Kegler+,2011; Righter+,2011; Righter+,2017; Siebert+,2011), diffusional processes remain poorly constrained due to the scarcity of data for planetary materials.

In this study, we address the effect of oxygen fugacity and metal state – solid (IW-2.5 to IW-1.5) vs. liquid (IW-5.4) – on Ge diffusion coefficient in a metallic and a silicate phase. Diffusion experiments were conducted at 1350∘C, 1GPa using a piston-cylinder (CRPG-Nancy) with CMAS silicate glass (≈3200ppm Ge) and FeNi alloy capsules for 20min to 140h. Diffusion profiles were analyzed using electron microprobe (LMV-Clermont-Ferrand) and μLIBS imaging (ILM-Lyon) using a semi-quantitative model (Le Bellego+,2024).

Our experiments provide a mean germanium diffusion coefficient of D(Ge)solid-metal=3.09E-13 ± 1.57E-14m^2/s in solid metal, whereas Ge diffuses two orders of magnitude faster in liquid metal (D(Ge)liquid-metal=1.35E-11 ± 1.47E-12m^2/s). The liquid metal phase occurs only at low fO, as Si enrichment lowers the FeNi melting point. In silicate melts, where Ge exists primarily as GeO, diffusion is even faster than in molten metal (D(Ge)liquid-silicate=2.64E-11 to 9.04E-11m^2/s, 1.7% mean RSD). The diffusion of Ge occurs with change in valence state, from GeO in silicate to Ge in the FeNi phase. Hence, we highlight that the magnitude

*Speaker

of Ge diffusion from silicate to metal is strongly dependent on fO, offering new insights into Ge behavior during metal-silicate segregation and planetesimal core formation.

Keywords: Germanium, Diffusion, Metal, silicate partitioning, Planetary differentiation, Oxygen fugacity