HAL
open science

Solubilité, spéciation et diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus

Julien Boulliung

▶ **To cite this version:**

Julien Boulliung. Solubilité, spéciation et diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus. Géochimie. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0254 . tel-03274674

HAL Id: tel-03274674

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-03274674

Submitted on 30 Jun 2021

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

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

UNIVERSITE DE LORRAINE

École doctorale SIReNA

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

THESE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement le 18 décembre 2020 pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine (spécialité Géosciences)

par Julien Boulliung

Solubilité, spéciation et diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus.

Composition du jury

Directeurs de thèse

Evelyn Füri - Chargée de Recherche - CRPG-CNRS, Université de Lorraine (France)

Yves Marrocchi - Chargé de Recherche - CRPG-CNRS, Université de Lorraine (France)

Rapporteurs

Mathieu Roskosz - Professeur - IMPMC - MNHN, Paris (France)

Ali Bouhifd - Directeur de Recherche - LMV, Clermont (France)

Examinateurs

Hélène Bureau - Directrice de Recherche - IMPMC - MNHN, Paris (France)

Jabrane Labidi - Chargé de Recherche - IPGP, Paris (France)

Invité

Célia Dalou - Post-doctorante - CRPG-CNRS (France)
Tissandier Laurent - Ingénieur d'Etudes - CRPG-CNRS (France)

A Marie Krempper,

et Odile Boulliung

Universel (1928)
Amédée Ozenfant (1886-1966)
Musée de Grenoble

Remerciements

Voici venu le moment des remerciements permettant d'exprimer ma gratitude envers toutes les personnes ayant contribué directement et indirectement à ce projet d'un peu plus de 3 ans.

Tout d'abord, je tenais à remercier mes directeurs de thèse Evelyn et Yves de m'avoir fait confiance pour ce projet de recherche et de m'avoir soutenu tout au long de cette thèse. La rédaction du premier article aura été une sacrée aventure pour moi et je pense avoir appris énormément de choses grâce à vos nombreux commentaires, retours et discussions. Je tenais à exprimer ma profonde gratitude pour votre côté humain et votre accessibilité durant la thèse.

Un grand merci également à Célia et Tix qui ont participé de très près au déroulement de la thèse. J'ai pris beaucoup de plaisir à travailler avec vous au sein de cette équipe très dynamique !

Je tenais également à remercier les membres de mon jury de thèse, Hélène Bureau, Ali Bouhifd, Mathieu Roskosz et Jabrane Labidi d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Je remercie également Vincent Busigny qui tout comme Mathieu Roskosz faisait partie de mon comité de thèse.

Je vais procéder étage par étage du CRPG pour la suite des remerciements, car j'ai pu échanger (même quelques mots) avec, à mon avis, toutes les personnes qui font que ce laboratoire est un lieu de travail exceptionnel. Je vais commencer par les fosses des Mariannes du CRPG, à savoir le sous-sol et sa plateforme expérimentale. C'est un endroit où le passage y est sans doute le moins fréquent ! J'y ai passé beaucoup de temps pour faire des expériences certes, mais aussi pour échanger autour d'un gâteau et vivre pas mal de péripéties (surtout portées sur des vases de trempe....). Merci à Delphine pour ta patience, ta gentillesse et tes conseils précieux m'ayant permis d'avancer le plus efficacement possible ! Les matchs de league des champions entre deux expériences étaient toujours bienvenus ! En parlant de badminton, je tiens à remercier la personne qui a mes yeux tire le plus fort: Tix !! Merci Laurent pour ton suivi de près des expériences, des résultats, des interprétations réalisées et obtenues tout au long de cette thèse ! C'est un réel plaisir de travailler avec toi. Je tenais également à remercier François pour ses conseils et discussions autour de certaines expériences, même si le connaissant, il aurait préféré discuter autour d'un barbecue et d'un verre de rouge ! Merci Pierre C. pour l'initiation au piston cylindre, et pour ces soirées Suze... Merci Karine pour les discussions au sous-sol (les pieds dans l'eau), dans les couloirs, à côté de l'imprimante.

Je vais remonter un peu à la surface, et remercier les personnes du RDC ! Je tenais à remercier pour vos pensées et discussions toujours positives Manu, Damien (qui aime bien la Suze aussi !), Catherine, Christiane, Nordine (qui lui, préfère jouer de la guitare), Michel (co-équipier à la pétanque). Merci à la team foot du labo Bruno, Aymeric, Laurent Z. pour les soirées league des champions, un jour Paris gagnera (l'ASNL par contre vous pouvez oublier...) ! Merci également à Pierre Baillot pour son efficacité et ses idées de travaux s'adaptant à toutes circonstances (et très blagueur au passage) !!

Ensuite, au premier étage du CRPG se trouve sur la droite le côté administratif et qui est, je dois le souligner, incroyablement efficace !! Aurélie, Isabelle, Corinne, Joëlle et Cathy, merci pour votre efficacité, votre réactivité et votre gentillesse. Je remercie également la nouvelle directrice du laboratoire Mary qui était disponible et qui m'a aidé à gérer au mieux les conditions de soutenance malgré les contraintes sanitaires. Merci Raphaël, qui était directeur du CRPG durant la majorité de la durée de ma thèse pour sa disponibilité et ses conseils de gestion pour la thèse. Merci Béatrice pour les discussions que nous avons eu, notamment durant notre voyage en direction des Pyrénées pour le congrès Forstérite. Au premier étage, se trouve également de l'autre coté du couloir une grande majorité de l'équipe du SARM ! Je tenais à remercier Elise, Christophe, Delphine, Carole, Christine et Hélène pour les échanges toujours positifs que l'on a pu avoir.

Ensuite, au deuxième étage se trouve la plateforme gaz rares au niveau de laquelle j'ai passé le plus de temps durant ces 3 ans de thèse. Je remercie toutes les personnes qui étaient présentes pour m'aider, discuter de problèmes (de fuite, de contamination, de manque d'oxygène...), Bouch, Allan, Julien, Mickael, David (Dave), David Bekaert, Bernard, P-H, Camille L., Big Seb, Julien light, Lisa (gros lardouin). Sans oublier l'unique Laurent Zimmermann, qui m'a montré comment on analyse cet élément aussi capricieux qu'est l'azote ! Merci encore une fois à Evelyn qui m'a donné l'opportunité d'assister à l'installation et aux premières analyses du Noblesse ! C'était super intéressant, notamment nos échanges avec John Saxton. Je remercie également Thomas qui m'a laissé utiliser sa balance ultra-précise ! Merci à toutes les personnes du 2è que j'ai croisées dans le couloir, au café durant ces 3 dernières années, Etienne (co-équipier de choc à la pétanque), Lydéric, Andrey, Jessica, Pierre (qui appelle ses enfants beaucoup trop fort), Guillaume C., David, Laurie.

Ne vous inquiétez pas les doctorants, je ne vous oublie pas hein.
Au niveau des personnes travaillant au 3ème étage, juste à côté de la cafétéria, je tenais à remercier PIM et Perrine pour leur gentillesse, les discussions très intéressantes, les matchs de badminton ! Un grand Merci à Gaston, grand spécialiste des émeraudes (et tant d'autres gemmes), pour ton côté humain, nos discussions scientifiques ou non et surtout.... Pour ces beaux carreaux sous la pinède ! Merci également aux personnes avec qui j'ai eu l'occasion d'échanger un peu, Christian, Moustapha, Jean-Marc.

Nous arrivons désormais au dernier étage du laboratoire, là où se situe mon bureau ! Merci à Julien C et Johan pour leur petite pression supplémentaire par rapport au rendu du manuscrit, courage à toi Valentin ! Plus sérieusement je vous remercie pour les discussions que j'ai pu avoir avec vous, merci Johan pour la séance de SIMS express pour passer un échantillon pour répondre à des reviews : efficacité 100% ! Merci Camille Tiecar pour les discussions sérieuses ou non qu'on a eu, c'était toujours top :D Merci Jérôme d'avoir supporté les réunions doctorants plutôt récurrentes que l'on avait au 4è. Merci Guillaume P. pour tous les échanges que l'on a eu autour d'un article, ou autour d'un verre de vin. Merci Larry pour tes conseils informatiques ! Merci à Laurette pour les discussions toujours passionnantes sur les éléments volatils.

Merci à tout les doctorants et post-doc qui ont partagé cette aventure, beaucoup sont déjà loin du CRPG d'autres y sont encore (courage à vous!!). J'ai passé de supers moments avec vous, au labo tout comme à des soirées: - au bar, - au ciné, - jeu de sociétés, - pique-nique au parc (il faisait froid...), - coupe du monde, - resto', café doc' lol ! J'aimerais tous vous

remercier, Lionel (Monsieur Ultimate qui joue les cow-boy à St-Louis), Big Seb, Small Seb, Nina, Yumi, Guillaume (on s'est bien marré et quelle assiduité aux cours d'oenologie!!), Marine (toujours au top :D et merci pour le transfert de l'offre de post-doc!), Apo (toujours de bon conseil !), David, Arbia (qui raconte toujours la fin de mes blagues), Rémi, Paul, Maxime, Nicolas, Aswin, Xiaobai, Rhongsheng, Antoine (alors toi je te retiens avec ta brosse à dent d'enfant!!), Marius, Imene, Yara, Julien Light (bébé pour les intimes, hâte de refaire un bad' un de ces 4!), Mathieu Armagnac, Mathis, Delphine, Marion A. (qui passe finalement plus de temps au sous-sol à côté de son Nabertherm adoré que dans son bureau au 4è !).

Et enfin je remercie bien évidemment mes deux co-bureau avec lesquels on s'est serré les coudes, avec tout d'abord le co-bureau qui a passé l'intégralité de ces 3 années avec moi, Valentin (Vincent (Cassoulet)pour les intimes). Merci pour tout, on a bien rigolé, discuté, et un peu travaillé aussi. J'espère que tu garderas mon beau montage Dr. Strange pour tes futurs bureaux... Et merci à madame Deligny (ou madame colis) qui est devenue notre co-bureau pour les derniers mois de thèse. Avec vous deux je ne risquais pas de m'ennuyer !! Sacrée équipe au 4ème... Vous êtes géniaux. J'espère que mes blagues ne vont pas trop vous manquer... Love you guys !!

Je remercie bien évidemment tous les copains de Nancy membres de la FFT, avec Jeannot (comme un frère pour moi, et toujours chaud pour une pyramide), Rémi (et sa veste en cuir éternelle), Chris (et son polo lacoste), Estelle (au top pour les karaokés Disney), Raph (qui trouve que Zidane c'est pas une légende... #couleur à l'as), Seb (recordman de vitesse en vélo d'appart), Alex (#Walbackkkqq), Mickael (qui pense que les tables ont soif), Laurine (toujours en combi pillou-pilou Etam et dans un rocking chair), Pierre Wagner (toujours un picon à la main), John (et sa barbe de père noël), Mulot (qui est toujours vénère) et Anna (la Russe supportrice incontestable du Stade Malherbe de Caen). Toujours là pour soutenir quelqu'un avec un verre à la main (ou sans mais plus souvent avec), vous êtes au top !!! Je suis tellement heureux de pouvoir vous compter comme mes amis ! :D <3

Je tenais à remercier ma famille également pour leurs soutiens ! Merci à mes parents qui m'ont fait confiance dans mes choix d'études et professionnels. Odel et Thomas merci pour tout !! Merci à mon grand père Robert, mes cousins et leurs moitiés, parrain, tantes : Joël, Léa, Marc, Marie, Daniel, Josiane, Gabi, Laurent, Mathieu, Margaux, Cédric et Alex !! Merci à mes deux grands mères Marie et Odile qui seraient aujourd'hui fières de moi et à qui je dédie ce travail et ce manuscrit.

Merci à Kristel et Aurélien qui font partie on peut le dire, de la famille ! Merci également au soutien de Volana et Sitraka qui malgré la distance m'encourageaient !
Merci à Floki la toutoune !

Enfin, merci à ma Soso pour ton soutien durant cette thèse. Merci pour ton aide, d'avoir été à mon écoute et surtout pour qui tu es. Merci du fond du cœur, cette thèse est au final aussi un peu la tienne. Je t'aime <3

Merci à tous !!!

Table des matières

Chapitre 1 - Introduction.....1

1.1 Introduction générale.....3

1.2 Origine et répartition des éléments volatils dans le système solaire.....4

1.2.1 Formation du système solaire..... 4

1.2.2 Répartition des éléments volatils dans le système solaire.....5

1.3 Origine des éléments volatils sur Terre.....10

1.3.1 L'azote dans les météorites.....11

1.3.2 Répartition des éléments volatils dans le système solaire.....12

1.3.3 Accrétion de matériaux riches en éléments volatils.....14

1.3.3.1 Apport de chondrites carbonées..... 14

1.3.3.2 Apport de planétésimaux riches en volatils.....15

1.3.4 L'azote manquant - "The missing nitrogen".....17

1.4 Evolution et répartition des différents réservoirs azotés terrestres.....19

1.4.1 Les processus planétaires pouvant affecter la répartition et le budget de l'azote de la Terre primitive.....19

1.4.2 Les différents réservoirs azotés terrestres.....21

1.4.2.1 L'azote dans la BSE..... 21

1.4.2.2 L'azote dans le noyau terrestre.....22

1.5 Comportement de l'azote dans les verres et silicates fondus.....23

1.5.1 Notions de verre et de silicate fondu..... 24

1.5.2 Solubilité et spéciation de l'azote dans les silicates fondus à pression atmosphérique.....28

1.5.2.1 Dans les silicates fondus industriels.....28

1.5.2.2 Dans les silicates fondus d'intérêt géologique.....28

1.5.3 Solubilité et spéciation de l'azote dans les silicates fondus à haute pression..... 31

1.5.4 Conditions redox du manteau terrestre.....34

1.5.5 La diffusion.....36

1.5.5.1 Introduction à la diffusion.....36

1.5.5.2 Diffusion de l'azote dans les silicates fondus et vitreux.....38

1.6 Positionnement du sujet de thèse.....42

1.6.1 Conclusion de l'étude bibliographique..... 42

1.6.2 Objectifs de la thèse.....42

1.6.3 Approche expérimentale et analytique.....44

Chapitre 2 - Matériel et méthodes.....47

2.1 Synthèse des verres silicatés.....49

2.1.1 Choix et synthèse des compositions de départ.....49

2.1.2 Synthèse des échantillons.....51

2.1.2.1 Expériences en fours verticaux.....51

2.1.2.2 Fugacité en oxygène (fO_2) des expériences.....54

2.1.2.2.1 Choix de la fO_2.....54

2.1.2.2.2 Contrôle de la fO_2.....55

2.1.2.2.3 Supports des échantillons.....55
2.1.2.2.4 Vérification et durée d'équilibration de la fO_2.....57
2.1.2.3 Equilibre chimique et durée d'expérience.....60
2.1.2.4 Trempe des charges expérimentales.....60
2.1.2.5 Caractéristiques principales des verres obtenus..... 61
2.1.2.6 Protocoles expérimentaux pour l'étude de la diffusion de l'azote dans les silicates fondus..... 61
2.2 Caractérisation des verres synthétisés.....64
2.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB).....64
2.2.2 Microsonde électronique.....65
2.2.3 Tomographie aux rayons X.....66
2.2.4 Spectroscopie Raman.....67
2.3 Analyses quantitatives de l'azote.....71
2.3.1 Spectrométrie de masse gaz rares..... 71
2.3.1.1 Systèmes d'extraction.....71
2.3.1.1.1 Extraction par chauffage laser CO_2.....71
2.3.1.1.2 Extraction par chauffage par pallier.....73
2.3.1.1.2.1 Extraction par chauffage externe par lampe halogène.....73
2.3.1.1.2.2 Extraction par chauffage externe d'une enceinte de quartz.....74
2.3.1.1.2.3 Extraction par chauffage interne - paniers résistifs.....75
2.3.1.2 Purification de l'azote..... 77
2.3.1.3 Spectrométrie de masse gaz rares.....79
2.3.1.3.1 Principe de fonctionnement..... 79
2.3.1.3.2 Spectromètres de masse gaz rares VG-5400 et Noblesse HR.....81
2.3.1.3.2.1 VG-5400.....83
2.3.1.3.2.2 Noblesse HR..... 83
2.3.1.3.3 Sensibilité.....85
2.3.1.3.4 Blancs analytiques..... 86
2.3.1.3.5 Analyse des échantillons.....88
2.3.1.3.6 Calculs des teneurs et des incertitudes.....88
2.3.1.3.7 Problèmes rencontrés..... 90
2.3.1.3.7.1 Contamination aux hydrocarbures (VG-5400)..... 90
2.3.1.3.7.2 Changement de la capsule contenant le CuO.....91
2.3.2 Analyse par SIMS (secondary ion mass spectrometry) - CAMECA 1280 HR2..... 94
2.3.2.1 Principe de fonctionnement..... 94
2.3.2.2 Procédure d'analyse de l'azote dans les verres silicatés..... 96
2.3.2.2.1 Préparation des échantillons..... 96
2.3.2.2.2 Paramètres et procédure analytique.....97
2.3.2.2.3 Comparaison avec d'autres groupes de recherche.....100

Chapitre 3 - Solubilité et spéciation de l'azote dans les silicates fondus.....105
Résumé de l'article.....107
1. **Introduction**.....109
2. **Experimental and analytical methods**.....110
2.1 Synthesis of N-bearing glasses.....110
2.2 Nitrogen abundance analyses.....111
2.3 Characterization of the glasses.....112
3. **Results**.....112
3.1 Evidence of bubbles in some N-bearing glasses.....112
3.2 Nitrogen abundance of the glasses.....113
3.3 Nitrogen solubility as a function of fO_2.....113
3.4 Nitrogen solubility as a function of melt composition.....115
4. **Discussion**.....117
4.1 Nitrogen incorporation in silicate melts.....117
4.2 Nitrogen solubility in enstatite chondrite melts and chondrule mesostases.....118
4.3 Nitrogen solubility in the upper terrestrial magma ocean.....118
5. **Conclusion**.....119
References.....120
Supplementary material.....123

Chapitre 4 - Diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus.....131
4.1 Diffusion de l'azote dans les silicates fondus.....133
Résumé de l'article.....133
Abstract.....135
1. Introduction.....136
2. Experimental and analytical methods.....137
3. Results.....140
4. Discussion - Implications.....143
References.....148
Supplementary material.....151
4.2 Diffusion de l'azote dans les verres silicatés.....156
4.2.1 Introduction.....156
4.2.2 Méthode et résultats.....156
4.2.3 Interprétations - Discussion.....157
4.2.4 Conclusion.....159

Chapitre 5 - Conclusions générales et perspectives.....161
5.1 Conclusions générales.....163
5.1.1 Effet de la fO_2 et de la composition du silicate fondu sur la solubilité de l'azote.....163
5.1.2 Diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus.....165
5.1.2.1 Diffusion de l'azote dans les silicates fondus.....165
5.1.2.2 Diffusion de l'azote dans les verres silicatés.....166
5.2 Perspectives.....166

5.2.1 Solubilité de l'azote dans les silicates fondus en présence d'hydrogène....166
5.2.2 Solubilité de l'azote dans les silicates fondus à haute pression....167
5.2.3 Diffusion de l'azote dans les verres silicatés....168
5.2.4 Diffusion de l'azote dans les Silicates fondus....168

Références....171

Annexe 1....185
Annexe 2....198
Annexe 3....200

Table des figures

Chapitre 1

Figure 1.1: *Proportion en eau des différents corps parents vs distance héliocentrique.....6*
Figure 1.2: *Représentation du $\varepsilon^{54}Cr$ vs $\varepsilon^{50}Ti$ pour les météorites carbonées et non-carbonées.....8*
Figure 1.3: *Variations de la composition isotopique de l'azote dans les différents objets et réservoirs du système solaire. 9*
Figure 1.4: *récapitulatif des teneurs en azote dans les différentes météorites.....10*
Figure 1.5: *Evolution isotopique de l'azote entre les différents réservoirs terrestres.....13*
Figure 1.6: *Rapport C/N des différents réservoirs chondritique et terrestre.....16*
Figure 1.7: *Scénario d'un impact géant par corps riche éléments volatils.....17*
Figure 1.8: *Abondance des éléments volatils terrestres..... 18*
Figure 1.9: *Récapitulatif des évènements majeurs ayant impactés la Terre.....20*
Figure 1.10: *Schéma représentant les différents réservoirs potentiels azoté terrestre..... 23*
Figure 1.11: *représentation schématique de la structure des verre et du NBO/T.....26*
Figure 1.12: *Evolution du volume et de l'enthalpie des verre vs température.....27*
Figure 1.13: *représentation schématique de la structure d'un solide cristallisé et d'un verre. 27*
Figure 1.14: *Synthèse de données de solubilité de l'azote en fonction de la fO_2.....29*
Figure 1.15: *Solubilité des gaz rares et de dans les silicates fondus de type MORB en fonction du diamètre atomique ou moléculaire.....30*
Figure 1.16: *Evolution de la solubilité de l'azote à haute pression en fonction de la fO_2 et du NBO/T.....32*
Figure 1.17: *Evolution du coefficient de partage métal-silicate de l'azote en fonction de la fugacité en oxygène, de la température et de la pression. 33*
Figure 1.18: *représentation schématique du comportement de l'azote pour différents scénarios d'océans magmatiques.....34*
Figure 1.19: *Représentation schématique de l'évolution de la fO_2 de l'océan magmatique.....36*
Figure 1.20: *Comparaison de la diffusion du Ne, de O_2, N_2 et N^{3-}.....40*

Figure 1.21: *Evolution du coefficient de diffusion de l'azote en fonction de la température dans les minéraux*.....41
Figure 1.22: *Représentation schématique de l'interaction entre les différents réservoirs terrestres*.....43

Chapitre 2

Figure 2.1: *Photos de la préparation de la composition MCE1*.....50
Figure 2.2: *Photo et schéma du Nabertherm*.....53
Figure 2.3: *Photo du four GERO*.....53
Figure 2.4: *Récapitulatif des différents potentiels redox et les gammes étudiées*.....54
Figure 2.5: *Photo et schémas simplifiés des différents supports expérimentaux*.....56
Figure 2.6: *Schéma simplifié du capteur SIRO$_2$ C700+*.....58
Figure 2.7: *fO_2 mesurée vs fO_2 calculée.* 58
Figure 2.8: *Durée d'équilibration de la fO_2 dans les fours verticaux*.....59
Figure 2.9: *Profil de teneur d'azote dans une bille de verre silicaté*.....60
Figure 2.10: *Photographie d'une bille de verre AND1 obtenue après une expérience*.....61
Figure 2.11: *Photos des supports expérimentaux pour l'étude de la diffusion*.....63
Figure 2.12: *Photo de la découpe d'une charge expérimentale*.....63
Figure 2.13: *schéma de la poire d'interaction générée lors des analyses MEB*.....65
Figure 2.14: *Exemples de reconstruction en 3D par Tomographie à rayons X*.....67
Figure 2.15: *Représentation schématique du processus vibrationnel Raman*.....68
Figure 2.16: Spectre Raman pour la molécule H_2O.....69
Figure 2.17: *Photo du spectromètre Raman utilisé à GeoRessources*.....70
Figure 2.18: *Schéma et photos de l'enceinte d'extraction par chauffage laser CO_2*.....72
Figure 2.19: *Photo et schéma du système de four à ampoule halogène*.....74
Figure 2.20: *Schéma du système de chauffage externe d'une enceinte en quartz*.....75
Figure 2.21: *Photos du dispositif de chauffage par panier résistifs*.....76
Figure 2.22: *Courbe et droite de calibration de la température des paniers résistifs*.....76
Figure 2.23: *Schéma simplifié de la ligne de purification de l'azote*.....78
Figure 2.24: *schéma du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse*.....80
Figure 2.25: *vue éclatée d'une source par impact électronique de type Nier*.....81
Figure 2.26: *Photo d'une source de type Nier (VG-5400)*.....81
Figure 2.27: *Photos du VG-5400 et du Noblesse HR*.....82
Figure 2.28: *Collecteurs du Noblesse HR*.....84

Figure 2.29: *Exemple d'acquisition et de procédure analytique avec le Noblesse HR.....85*
Figure 2.30: *Schéma simplifié de l'ensemble de la ligne d'extraction et de purification.....86*
Figure 2.31: *Récapitulatif des limitations et problèmes rencontrés durant cette thèse.....90*
Figure 2.32: *Evolution des blancs après le premier changement de la capsule CuO..... 92*
Figure 2.33: Photo du tube de quartz contenant la capsule en platine avec le CuO.....93

Chapitre 3

Fig. 1: *Reconstruction 3D par TomoX d'une bille de verre (AND1; IW -8).....113*
Fig. 2: *Profil de teneur d'azote dans une bille de verre silicaté.....115*
Fig. 3: *Comparaison des teneurs en azote obtenues par SIMS et spectrométrie de masse gaz rares.....115*
Fig. 4: *Solubilité de l'azote vs. fO_2.....115*
Fig. 5: *Solubilité de l'azote vs. NBO/T.....116*
Fig. 6: *Solubilité de l'azote vs. NBO pour des $fO_2 \leq IW$ -5.1..... 117*
Fig. A1: fO_2 mesurée vs fO_2 calculée..... 124
Fig. A2: Durée d'équilibration de la fO_2 dans les fours verticaux..... 124
Fig. A3: Spectre Raman réalisé sur le verre MO2 (IW -8, 6002 ± 91 ppm d'azote)..... 126

Chapitre 4

Fig. 1: *Profils de concentration d'azote réalisés sur le cylindre de verre AND1.....141*
Fig. 2: *Fonction erreur inversée vs. profondeur du profil de diffusion.....144*
Fig. A1: *Récapitulatif des mesures de teneurs en azote à l'interface silicate fondu-gaz..... 151*
Fig. A2: *Comparaison entre la diffusion de N^{3-} avec celle de Eyring.....152*
Fig. A3: *Teneurs en H_2O, CO_2 et N le long du profil de diffusion A.....153*
Fig. 4.1: *Teneurs en azote obtenues avec expériences de dégazage par palier de température. 157*

Liste des Tableaux

Chapitre 2

Tableau 2.1: *Composition moyenne (en pds. %) des verres de départ*.....49
Tableau 2.2: *Récapitulatif de l'ensemble des fugacités en oxygène de cette étude*.....55
Tableau 2.3: *dimensions des différents tubes pour les expériences de diffusion*..... 62
Tableau 2.4: *Standards utilisés pour les analyse par microsonde électronique*.....66
Tableau 2.5: *Récapitulatif des fréquences de vibration des principales molécules azotées*.....69
Tableau 2.6*: Résumé des principaux paramètres des deux spectromètres de masse*.....82
Tableau 2.7: *Récapitulatif des isotopes d'intérêt et espèces interférentes*..... 83
Tableau 2.8: *Récapitulatif des blancs d'azote des différents systèmes d'extractions*..... 87
Tableau 2.9: *Teneur en azote et composition en oxydes des différents matériaux de référence utilisés pour la calibration de la SIMS*.....98

Chapitre 3

Table 1: *Composition moyenne (en pds. %) des verres/matériaux de départs*.....111
Table 2: *Récapitulatif des conditions et mélanges de gaz utilisés*.....111
Table 3: *Récapitulatif des teneurs en azote mesurées dans les verres synthétisés*..... 114
Table A1: *Composition des verres après expériences d'équilibration*..... 127
Table A2: *Récapitulatif de données de solubilité de l'azote obtenues par Humbert (1998)* 128
Table A3: *Compositions des verres synthétisés par Humbert (1998)*..... 129

Chapitre 4

Table 1: *Conditions expérimentales pour l'étude de la diffusion de l'azote*..... 139
Table 2: *Teneurs en azote mesurées pour les différents profils de diffusion*.....142

Chapitre 1

Introduction

1.1 Introduction générale

L'azote (N) est le cinquième élément le plus abondant dans l'univers, après l'hydrogène (H), l'hélium (He), l'oxygène (O) et le carbone (C), et fait partie de la catégorie des éléments volatils (comme H et C). Ces éléments jouent un rôle fondamental durant l'évolution des corps planétaires. En effet, ils contrôlent la dynamique mantellique, les processus magmatiques dans le manteau et la croûte, les éruptions volcaniques qui elles-mêmes influencent la composition de l'atmosphère et par conséquent l'évolution du climat et la possibilité de constituer une planète habitable comme la Terre (e.g., Zhang et Cherniak, 2010; Hirschmann, 2016; Lammer et al., 2018; Dasgupta et Grewal, 2019). A ce titre, tracer l'origine, l'évolution et le cycle des ces éléments apporte des informations clés à la compréhension de l'origine de la vie sur Terre ainsi que la dynamique des planètes terrestres au cours de leur formation. Aujourd'hui, l'origine de ces éléments volatils dans le système solaire interne comprenant les planètes telluriques, Mercure, Venus, la Terre, et Mars, est fortement débattue. Il est supposé que ces planètes terrestres étaient dépourvues en éléments volatils car elles se seraient formées dans le disque interne du système solaire présentant des contraintes de températures trop élevées pour leurs condensations (Albarède, 2009). Cependant, la Terre, Mars et Venus présentent aujourd'hui des atmosphères riches en éléments volatils et concernant la Terre, la présence d'océans et l'émergence de la vie à sa surface (Smrekar et Sotin, 2012; Taylor, 2013). Ces observations montrent que des processus et mécanismes permettent l'apport et la préservation de ces éléments au sein du système solaire interne. Comprendre comment les éléments volatils ont été délivrés, préservés et même perdus durant la formation et l'évolution des planètes telluriques nécessite des données expérimentales sur la solubilité, la spéciation et la diffusion de ces éléments durant les processus magmatiques majeurs que ces planètes ont connu comme, par exemple, lors des phases d'océan magmatique partielles ou totales. Aujourd'hui, peu de données portées sur le comportement de l'azote durant les processus à haute température sont disponibles mais de plus en plus d'études sont menées sur le comportement de cet élément durant les différents stades de formation et d'évolution planétaire (Libourel et al., 2003; Li et al., 2013; Yoshioka et al., 2018; Speelmanns et al., 2018; Dalou et al., 2019a; Grewal et al., 2019a-b; Grewal et al., 2020). Cependant, de nombreuses questions restent en suspens comme par exemple, le comportement de l'azote durant les phases d'océan magmatique, un événement majeur planétaire influençant le budget des éléments volatils terrestre. L'objectif de cette thèse est

d'apporter des contraintes supplémentaires sur le comportement (solubilité, spéciation et diffusion) de l'azote lors des processus à haute température, qui sont nécessaires à la compréhension de l'évolution de l'abondance des éléments volatils au sein des corps planétaires terrestres du système solaire.

1.2 Origine et répartition des éléments volatils dans le système solaire

1.2.1 Formation du système solaire

Le système solaire s'est formé à partir de l'effondrement gravitationnel et la fragmentation d'un nuage moléculaire. En raison de la conservation du moment cinétique, le proto-Soleil était entouré d'un disque protoplanétaire constitué de gaz (~ 99%) et de poussières sub-micrométriques principalement amorphes (~ 1%). L'évolution du disque protoplanétaire entraine une augmentation importante de la taille et de la cristallinité des poussières qui vont s'agglomérer pour former des planétésimaux et des corps planétaires. La chronologie de formation du système solaire et de l'évolution du disque proto-planétaire est essentiellement basée sur les météorites qui sont représentées par plusieurs groupes et dont certaines appartiennent aux chondrites, qui sont des météorites primitives non-différenciées. Aujourd'hui, nous avons donc à disposition des témoins des premiers solides et stades de formation du système solaire avec les principaux constituants des météorites primitives. Les chondrites sont pour la plupart composées de CAIs (inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium), de chondres (billes silicatées) et d'une matrice complexe. Les CAIs sont les plus anciens solides datés dans les système solaire (i.e., 4567.30 ± 0,16 Ma; Connelly et al., 2012) et seraient les premiers solides à se former par condensation du gaz à haute température (<1500 K) dans le disque d'accrétion (Scott et Krot, 2014). On utilise le plus souvent l'âge des CAI comme point d'ancrage ou âge 0 permettant de dater les événements dans le système solaire. Le modèle actuel de la formation des corps planétaires propose que les solides (CAIs, chondres et matrice) vont s'agglomérer pour former des corps astéroïdaux qui lors de chocs vont atteindre des tailles de plus en plus conséquentes formant des embryons planétaires ou planétésimaux aboutissant ensuite aux planètes observables aujourd'hui (Chambers, 2014).

1.2.2 Répartition des éléments volatils dans le système solaire

Les éléments hautement volatils (H, C, N, O, et les gaz rares) présentent des températures de condensation (T_c < 371 K à 10^{-4} bar) très basses comparées aux autres éléments (Lodders, 2003). La répartition de ces éléments dans le disque d'accrétion est alors contrôlée par la structure thermique du disque influençant la zone où les composants hautement volatils peuvent condenser (Lodders, 2003; Zhang et al., 2015; Bergin et Cleeves, 2018). La distance radiale par rapport au soleil à partir de laquelle les volatils condensent est indépendante pour chaque molécule (e.g., Zhang et al., 2015; Bergin et Cleeves, 2018). La limite de condensation de la molécule H_2O appelée ligne de glace aurait une influence majeure sur la répartition des éléments volatils en deux zones différentes (e.g., Raymond et Izidoro, 2017):

- Une zone dominée par les astéroïdes de type S associés aux chondrites ordinaires qui sont relativement secs ($H_2O \leq 0.1\%$; Robert et al., 1977) qui se situe entre le soleil et la ceinture d'astéroïdes entre Mars et Jupiter.
- Une zone relativement hydratée où la condensation de éléments volatils est possible, qui est dominée par des astéroïdes de type C associés aux chondrites carbonées et qui se situe au delà de la ceinture d'astéroïdes.

La position de cette ligne de glace par rapport au soleil n'est pas bien définie (de 1 à 3 AU; unité astronomique AU = 150 × 10^6 km; Boss, 1996; Sasselov et Lecar, 2000; Garaud et Lin, 2007). De plus, basé sur des modélisations astrophysiques, la ligne de glace aurait migré au cours de l'évolution du disque de ~ 3 AU à 1 AU (Bitsch et al., 2015) à cause de la baisse du taux d'accrétion stellaire (Hartmann et al., 1998) et des variations des propriétés physiques (T, P, et ρ) du disque au cours du temps (Lecar et al., 2006; Martin et Livio, 2012). Cette migration implique la présence possible de solides riches en glace d'eau dans le système solaire interne. De même, la ligne de glace de la molécule NH_3 (estimée représenter 10 à 33% de l'azote élémentaire dans le système solaire; Booth et Ilee, 2019; Lodders et al., 2009; Altwegg et al., 2019) se situerait à proximité de la ligne de glace de la molécule H_2O et aurait donc eu un effet sur la répartition des objets enrichi en azote dans le disque. En revanche, l'azote sous la forme N_2 (estimé représenter jusqu'à 90% de l'azote élémentaire) se serait condensé beaucoup plus loin dans le disque dû à sa température de condensation plus faible (< 20 K; Bisschop et al., 2006). Le système solaire interne sera défini ici comme la zone d'accrétion et d'évolution des planètes telluriques allant du soleil à la ceinture d'astéroïdes entre Mars et Jupiter (située entre 2 et 3 AU), et au-delà de la ceinture d'astéroïdes, le système

solaire externe. Les objets du système solaire interne (e.g., chondrites à enstatite, chondrites ordinaires) sont généralement plus secs que ceux du système solaire externe (e.g., chondrites carbonées) (Fig. 1.1). Les planètes telluriques formées dans la partie interne du système solaire se seraient principalement accrétées à partir de matériaux appauvris en éléments volatils par rapport aux chondrites de type CI auxquels s'ajouterait dans une moindre mesure (~ 2%) la contribution relativement enrichie en volatils comme les chondrites carbonées provenant du système solaire externe (Albarède, 2009; Marty, 2012).

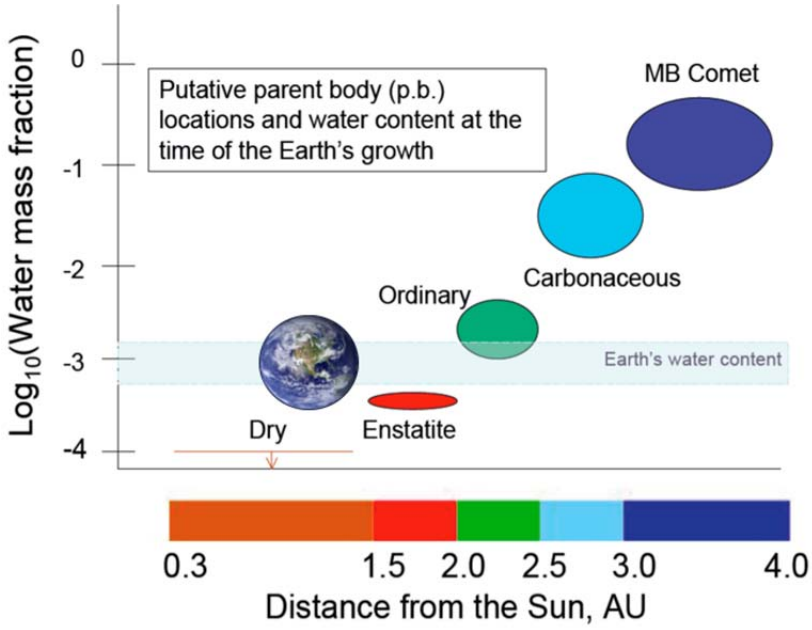

Figure 1.1: *Représentation schématique de la proportion en eau des différents corps parents dans le système solaire en fonction de leurs distances au soleil lors de la formation de la Terre (modifié d'après Fritz et al., 2014). Les comètes et les chondrites carbonées, situées dans la zone externe du système solaire, seraient les corps les plus riche en eau. Les chondrites à enstatite, les briques de base qui auraient servi à former la Terre dans le système solaire interne, sont appauvries en eau. Les distances héliocentriques des différents objets correspondent aux positions actuelles (les positions de formations et d'accrétions de ces objets étant aujourd'hui toujours débattues). Enfin les proportions d'eau correspondent pour les météorites aux valeurs extraites de la roche totale et des glaces pour les comètes, en opposition avec celles pour la Terre correspondant aux proportions estimées pour le système surface-manteau terrestre.*

Une autre hypothèse aujourd'hui fortement discutée serait que la planète Jupiter se serait formée très tôt dans l'histoire du système solaire (e.g., Kruijer et al., 2017) et aurait inhibé une grande partie des échanges de matière entre le système solaire interne et externe (Walsh et al., 2011; Lambrechts et al., 2014; Morbidelli et al., 2016; Bitsch et al., 2019; Kleine et al., 2020). La période durant laquelle Jupiter commence son accrétion est alors très importante pour

déterminer quand les échanges entre ces deux parties du système solaire ont été limités. Récemment, il a été suggéré que le noyau solide de Jupiter, faisant 20 fois la masse de la Terre, se serait déjà formé 1 Ma après le début de l'histoire du système solaire (Kruijer et al., 2017). Cette information impliquerait que Jupiter serait l'une des premières planètes à se former dans le système solaire et aurait un impact sur la répartition et les échanges de particules dans le disque d'accrétion (e.g., Morbidelli et al., 2016). Les particules enrichies en volatils du système solaire externe auraient été par conséquent bloquées par la proto-Jupiter (Lambrechts et al., 2014; Morbidelli et al, 2016; Bitsch et al., 2019). L'hypothèse de rôle de barrière que Jupiter aurait joué durant les premiers stades d'évolution du disque d'accrétion est aussi soutenue par les analyses en anomalies nucléosynthétiques des météorites caractérisant les deux réservoirs. Les isotopes nucléosynthétiques correspondent à des isotopes formés au niveau d'environnements et de processus stellaire particuliers et constituent un outil de premier choix pour tracer les mélanges et le transport dans le disque (Dauphas et al., 2010; Zinner et al., 2014; Kleine et al., 2020). Les isotopes nucléosynthétiques regroupent des éléments réfractaires comme Ti et Mo et non-réfractaires comme Ni et Cr. Une dichotomie entre le système solaire interne représenté par les météorites non-carbonées (incluant la Terre, la lune, Mars) et externe représenté par les météorites carbonées est observée (Figure 1.2). Les météorites carbonées présentent des valeurs en ε^{50}Ti, ε^{54}Cr, ε^{58}Ni, et ε^{95}Mo plus importantes comparées aux chondrites non-carbonées démontrant que le système solaire présente deux réservoirs distincts (Trinquier et al., 2009; Warren, 2011; Budde et al., 2016; Dauphas, 2017; Kruijer et al., 2017; Nanne et al., 2019). Cette dichotomie est interprétée comme une répartition hétérogène de la matière héritée du nuage moléculaire dans le disque et qui aurait été maintenue par la formation de Jupiter (e.g., Kleine et al., 2020). Alors que la formation rapide de Jupiter aurait joué un rôle de barrière à l'homogénéisation de ces deux réservoirs pendant 3–4 millions d'années (Kruijer et al., 2017; Nanne et al., 2019), les astéroïdes carbonés auraient pu ensuite atteindre la zone de formation des planètes telluriques (e.g., Walsh et al., 2011; Raymond et Izidoro, 2017). Basé sur les modèles de dynamique du disque, le modèle du "Grand Tack" propose que deux réservoirs, celui les astéroïdes carbonés (système solaire externe) et celui des non-carbonés (système solaire interne) où la Terre se serait formée étaient séparés par Jupiter. Ensuite, de par la migration interne et externe de cette planète, les astéroïdes carbonés auraient pu être importés dans le système solaire interne et vice-versa pour les astéroïdes non-carbonés (Walsh et al., 2011). En revanche, Raymond et Izidoro, (2017) proposent que des planétésimaux auraient migré du système solaire externe vers le système solaire interne et vice-versa durant la formation du noyau de Jupiter, sans

implication de processus de migration de géante gazeuse. Cette dernière hypothèse se base principalement sur des simulations astrophysiques de formation des planètes dans le système solaire.

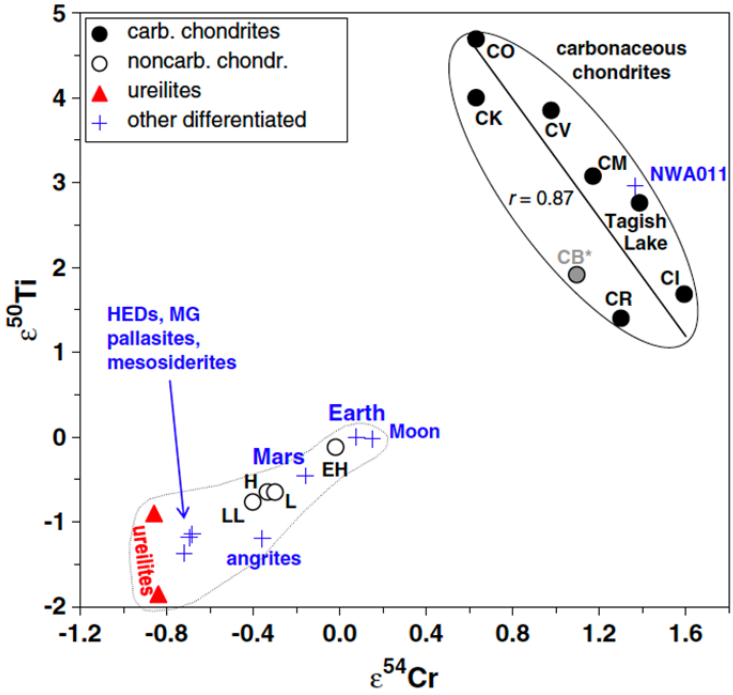

Figure 1.2: *Représentation du ε^{54}Cr vs ε^{50}Ti caractérisant la dichotomie nucléosynthétique entre les météorites non-carbonées (incluant la Terre, la lune et Mars) et carbonées (Warren, 2011).*

La répartition des éléments volatils au sein du système solaire peut aussi être étudiée via les isotopes de l'azote car les proportions de ^{14}N et ^{15}N présentent une augmentation globale du δ^{15}N avec la distance héliocentrique (Fig. 1.3) (Füri et Marty, 2015). Les comètes, très riches en éléments volatils présentent des valeurs en δ^{15}N (Eq. 1.1) positives élevées (~ +1000‰), alors que les météorites de types chondrites ordinaires et les planètes présentent au sein du système solaire interne présentent (pour les atmosphères de la Terre et Venus ainsi que pour l'intérieur de Mars) des valeurs proches de 0‰ (Grady et Wright, 2003; Füri et Marty, 2015). En revanche les atmosphères des planètes gazeuses (par exemple Saturne et Jupiter) sont appauvries en ^{15}N par rapport aux planètes telluriques du système solaire interne aves des valeurs comparables à la signature isotopique de l'étoile, le soleil, qui présente des valeurs négatives en δ^{15}N (mesuré sur les cibles de la sonde spatiale Genesis: ~ –400‰; Marty et al., 2010; Marty et al., 2011) (Fig. 1.2). L'augmentation du δ^{15}N avec la distance héliocentrique est toujours débattue et impliquerait un ou plusieurs mécanismes spatiaux et temporels permettant d'expliquer cette évolution. Füri et Marty, (2015) proposent que

l'enrichissement en ^{15}N des particules $^{15}NH_x$ et $C^{15}N$ est induit par réactions ion-molécule au niveau des régions froides du disque ou par photodissociation de N_2 par lumière ultra-violette émise par le soleil jeune et/ou par les étoiles à proximité du disque. Ces molécules enrichies en ^{15}N seraient ensuite retirées du gaz lorsque celui-ci est refroidit (formant ainsi des glaces) ou piégé directement au niveau de composés organiques (Füri et Marty, 2015). Enfin, ces variations de signatures en $\delta^{15}N$ au sein du système solaire permettent d'apporter des informations sur les objets ayant contribué à l'apport de volatils sur Terre, et sera développé dans la partie suivante (partie 1.3.1).

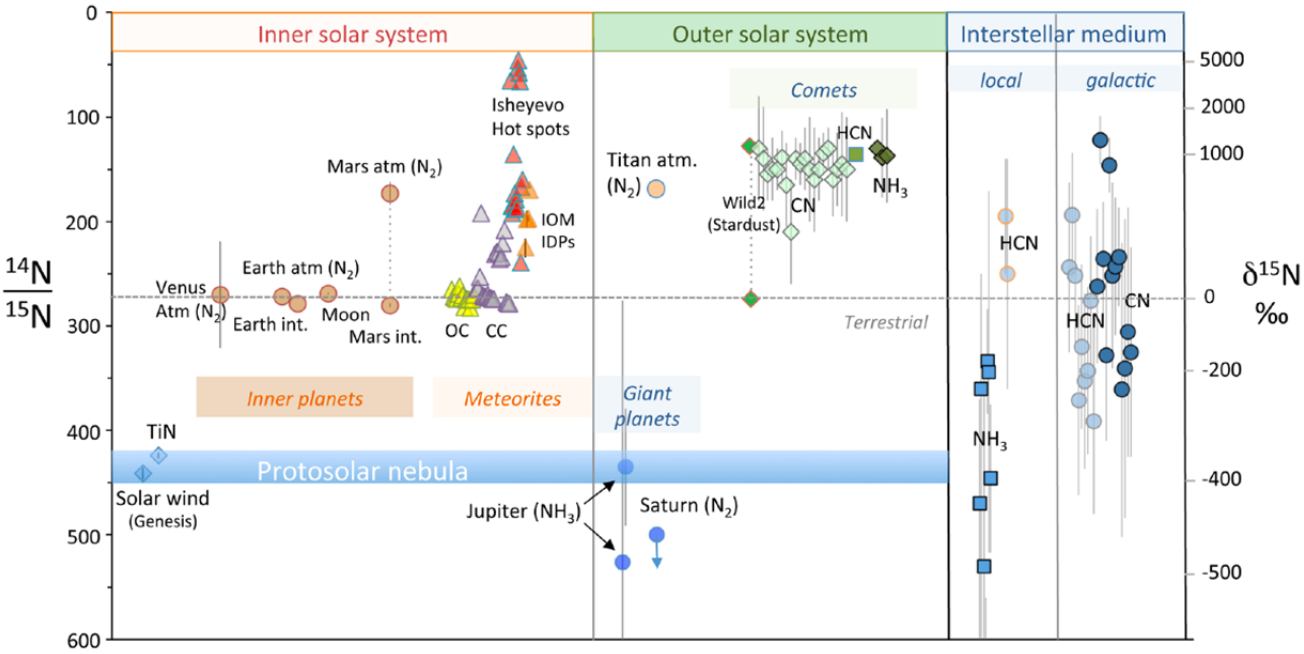

Figure 1.3: *Variations de la composition isotopique de l'azote dans les différents objets et réservoirs du système solaire (Füri et Marty, 2015).*

$$\delta^{15}N(‰) = \left(\left[\frac{\left(\frac{^{15}N}{^{14}N}\right) éch.}{\left(\frac{^{15}N}{^{14}N}\right) std.} \right] - 1 \right) \times 1000 \qquad Eq.\,1.1$$

1.3 Origine des éléments volatils sur Terre

L'origine et l'abondance des éléments volatils sur Terre (H_2O, C, N, gaz rares) sont aujourd'hui toujours fortement débattues malgré les nombreuses études portées sur cette problématique (e.g., Allègre et al., 1983; Dauphas, 2003; Albarède et al., 2009; Marty, 2012; Dauphas, 2017; Grewal et al., 2019b). La température dans le système solaire interne était trop élevée (photo-évaporation par exposition aux radiations UV du soleil jeune) pour la préservation et la condensation d'éléments volatils dans la zone interne du disque (Albarède, 2009). Cependant, les différentes planètes du système solaire interne comme Mars, Venus et la Terre par exemple, présentent aujourd'hui des atmosphères riches en éléments volatils (Taylor, 2013; Smrekar et Sotin, 2012). De plus, la Terre possède de l'eau liquide à la surface, et une quantité importante d'eau serait potentiellement aussi piégée au niveau des enveloppes internes (e.g., manteau) (Thompson, 1992; Ohtani, 2005). Différents mécanismes basés sur des modélisations, des données géochimiques (manteau primitif et actuel, atmosphère) et des analyses de météorites primitives et différenciées ont été évoqués pour contraindre l'origine des éléments volatils sur Terre. Plusieurs mécanismes ont été proposés:

- Capture de gaz nébulaire par adsorption, implantation ionique sur grains pré-planétaires ou corps protoplanétaires, ou par capture gravitationnelle (Pepin et Porcelli, 2002; Péron et al., 2016; Williams et Mukhopadhyay, 2019).
- Apport des éléments volatils par accrétion précoce (avant l'impact lié à la formation de la lune, i.e., avant ~ 100 Ma après la formation des CAI) d'objets relativement riches en éléments volatils, comme les météorites du groupe des chondrites carbonées (Sarafian et al., 2014; Sarafian et al., 2017).
- Apport "tardif" (après impact lié à la formation de la lune) de ces éléments volatils par impact météoritique (chondritique) et/ou cométaire aussi appelé "vernis tardif" ou "accrétion tardive" (Albarède, 2009; Albarède et al., 2013).
- Accrétion de planétésimaux enrichis en éléments volatils durant l'accrétion terrestre (Morbidelli et al., 2000; Raymond et al., 2009; Marty, 2012; Grewal et al., 2019b).

D'autres processus peuvent également modifier l'abondance et la signature isotopique des éléments volatils comme par exemple: la différenciation, le dégazage mantellique, la décroissance radioactive et les impacts météoritiques. Afin de tracer l'évolution des éléments volatils (H, C, N, gaz rares) dans le système solaire interne et plus particulièrement sur Terre,

il est donc important de connaître les teneurs et les rapports isotopiques de ces éléments au niveau des différents objets qui composent le système solaire, allant des météorites primitives, aux météorites différenciées, jusqu'aux comètes. Les variations observées apportent des informations clés sur l'origine des volatils dans le système solaire interne, et plus particulièrement sur les différents objets accrétés par la Terre.

1.3.1 L'azote dans les météorites

Trois méthodes sont principalement utilisées pour déterminer les teneurs en azote dans les météorites, à savoir la pyrolyse, la méthode kjeldahl et l'activation neutronique (Goel et Khotari, 1972; Khotari et Goel, 1974; Becker et Clayton, 1975; Kung et Clayton, 1978). Aujourd'hui la pyrolyse est la méthode la plus utilisée car elle permet de chauffer progressivement l'échantillon extraterrestre mais aussi d'éliminer la contamination atmosphérique à la surface de l'échantillon (e.g., Becker et al., 1976; Des Marais, 1983; Mathew et Marti, 2001; Füri et al., 2015) voir partie 1.5.5.2 pour plus de détails sur les étapes d'extraction de l'azote dans les météorites. Dans les météorites primitives, l'azote se trouve principalement au niveau de la matière organique insoluble et sous forme de nitrures pour les météorites formées en conditions réductrices (e.g., les chondrites à enstatite) avec comme exemples la sinoïte (Si_2N_2O) et l'obsornite (TiN). La comparaison des différentes teneurs en azote dans les chondrites carbonées, ordinaires et à enstatite est représentée dans la figure suivante (Fig. 1.4). Les teneurs en azote dans ces différents objets peuvent présenter des variations importantes pour un même groupe de météorites et parfois même pour une série de mesures sur une même météorite (e.g., Grady et al., 1986). Les chondrites carbonées et plus particulièrement de type CI et CM correspondent aux météorites présentant les teneurs les plus élevées en azote (Fig. 1.4). Pour les comètes, l'azote sous la forme N_2 (la molécule azotée la plus répandue dans le système solaire) est difficilement détectable dû au bruit de fond et à la résolution spectrale des instruments de mesure, contrairement aux formes azotées telles que CN, HCN, NH, NH_2 et NH_3 qui ont été détectées plus facilement (Bockelée-Morvan et al., 2004; Rousselot et al., 2013; Rubin et al., 2015). L'accrétion des ces différentes météorites sur Terre est aujourd'hui sujet à débat et les principales questions qui se posent autour de cette problématique sont quels types de météorites en été accrétées et surtout dans quelles proportions ?

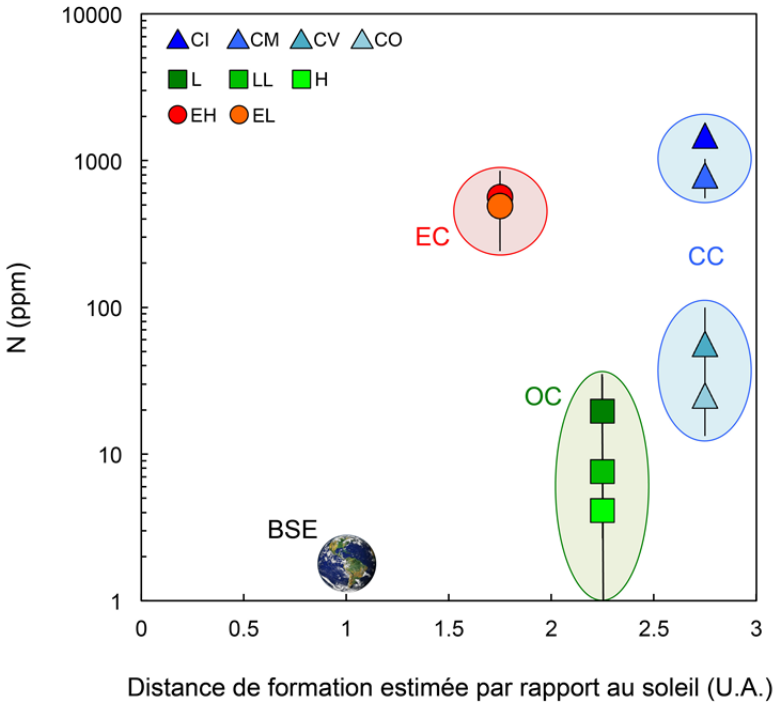

Figure 1.4: *récapitulatif des teneurs en azote dans les différentes météorites. Les teneurs pour les différents types de chondrites carbonées (CC; en bleu) proviennent des analyses présentées par Kerridge, (1975); celles pour les chondrites ordinaires (OC; en vert) proviennent des travaux de Kothari et Goel, (1975) et Hashizume et Sugiur, (1995); enfin les teneurs en azote des chondrites à enstatite (EC; en rouge) sont issues des travaux de Grady et al. (1986). La valeur pour la "bulk silicate Earth" (BSE) est celle proposée par Marty, (2012) pour l'ensemble des réservoirs atmosphère-croûte-manteau et qui sera discuté dans la partie 1.4.2.1.*

1.3.2 Les matériaux accrétés par la Terre

La Terre se serait principalement formée à partir de matériaux relativement appauvris en éléments volatils par rapport aux chondrites carbonées de type CI, provenant du système solaire interne comme représenté sur les figures 1.2 et 1.4. Elle serait issue de l'accrétion de corps semblables aux chondrites à enstatite (Javoy et al., 2010; Dauphas, 2017) qui sont relativement appauvries en éléments volatils (i.e., 0.1%pds H_2O; 4%pds CO_2; 0.02%pds N_2) comparées aux chondrites carbonées de type CI/CM (8%pds H_2O; 4%pds CO_2; 0.1%pds N_2) (Kerridge, 1985; Pepin, 1991; Muenow et Wilson, 1992; Pearson et al., 2006; Marty et al., 2012). Les chondrites à enstatite partageraient un réservoir isotopique en oxygène commun avec la Terre (Clayton et al., 1984) et présentent des similitudes avec les signatures isotopiques terrestres pour les éléments non volatils et traces comme le molybdène, le ruthénium, l'osmium, le chrome et le titane (Dauphas et al., 2004; Meisel et al., 1996;

Trinquier et al., 2009). Récemment, Dauphas (2017) a soutenu cette hypothèse avec une étude basée sur des éléments lithophiles (O, Ca, Ti, Nd), des éléments modérément (Cr, Ni, Mo) et hautement (Ru) sidérophiles dans le manteau qui auraient enregistré différentes phases d'accrétions sur Terre et dont la signature isotopique est principalement en accord avec celle des chondrites à enstatite. Concernant l'isotopie de l'azote, les valeurs en $\delta^{15}N$ pour le manteau appauvri sont de –5 ± 3‰ en moyenne (Palot et al., 2012; Cartigny et Marty, 2013; Cartigny et al., 2014) et peuvent atteindre des valeurs très négatives i.e., $\delta^{15}N$ < –25‰ dans certains diamants supposés formés dans le manteau inférieur (Cartigny et al., 1997; Pallot et al., 2012; Cartigny et Marty, 2013). Les chondrites à enstatite présentent des signatures plus négatives en $\delta^{15}N$ variant entre –45 à –15‰ (Grady et al., 1986) et les chondrites carbonées présentent au contraire des signatures positives avec des $\delta^{15}N$ de +15 à +55‰ (Kerridge, 1984). La comparaison de ces différentes signatures isotopiques suggère que les chondrites à enstatite seraient la source principale de l'azote sur Terre (Javoy et al., 1986). Cependant, un déséquilibre isotopique est observé au niveau de la croûte terrestre actuelle présentant un $\delta^{15}N$ positif de +6‰ (Thomazo et Papineau 2013) (Fig. 1.5).

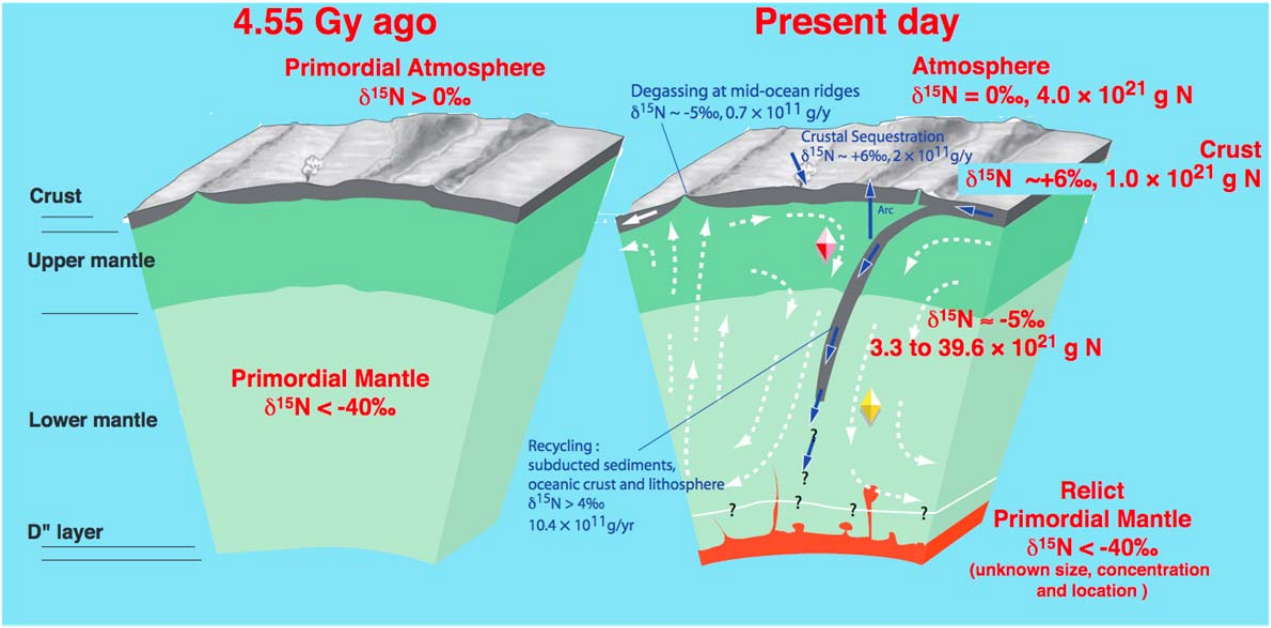

Figure 1.5: *Illustration du déséquilibre isotopique et du recyclage de l'azote entre les différents réservoirs terrestres (Cartigny et Marty, 2013).*

Ce déséquilibre isotopique aurait tendance à s'équilibrer avec le recyclage de la croûte et du manteau comme présenté sur la figure 1.5. Cependant ce modèle se base sur quelques valeurs de $\delta^{15}N$ mantellique présentant une certaine hétérogénéité avec des valeurs pouvant varier de –40 à +6‰ en fonction des zones d'échantillonnage (Cartigny et Marty, 2013). Nous

pouvons nous demander aussi, quels sont les autres processus pouvant affecter le fractionnement isotopique de l'azote ?

Récemment, Dalou et al. (2019a) (présenté en annexe 1 de ce manuscrit), ont démontré avec des expériences de partage metal-silicate à 1 GPa et 1400°C un fractionnement isotopique de l'azote entre la phase métallique et silicatée. Ce fractionnement serait lié à la fugacité en oxygène du système et à la spéciation de l'azote dans les silicates et le métal. Ces données montrent que le $\delta^{15}N$ du manteau lors de la formation du noyau pourrait augmenter de ~ 20‰. Ces résultats sont en accord avec le modèle de formation de la Terre à partir de chondrites à enstatite ($\delta^{15}N$ ~ –45 à –15‰; e.g., Grady et al., 1986), car lors de la formation du noyau, le fractionnement isotopique lié à la séparation métal-silicate permettrait d'obtenir une signature en $\delta^{15}N$ mantellique comparable à la valeur actuelle du manteau de –5 ± 3‰ (Dalou et al., 2019a). Les signatures en $\delta^{15}N$ mantellique les plus basses ($\delta^{15}N$ ~ –40‰; Cartigny et Marty, 2013) correspondraient alors à des valeurs associées à des reliques de manteau primitif accentuant la potentielle hétérogénéité du manteau terrestre (Cartigny et Marty, 2013). Cette dernière hypothèse est soutenue par Labidi et al. (2020) grâce à une étude portée sur les isotopes de l'azote de gaz volcaniques collecté au niveau des systèmes hydrothermaux de plusieurs localités: Islande, Hawaii (USA), Eifel (Allemagne) Yellowstone (USA) et Ayrolaf (Ethiopie). Ces travaux proposent que le manteau retiendrait certainement de l'azote primordial, et donc que celui-ci n'aurait pas totalement dégazé durant l'histoire magmatique de la Terre. Cependant la contribution de l'azote primordial hérité durant l'accrétion terrestre par rapport à l'azote recyclé à la surface terrestre reste toujours controversée (Javoy, 1998; Barry et Hilton, 2016).

1.3.3 Accrétion de matériaux riches en éléments volatils

1.3.3.1 Apport de chondrites carbonées

En revanche, différents modèles supposent que la Terre aurait accrété la majorité de ses éléments volatils soit au début de son accrétion (avant l'impact géant lié à la formation de la lune) (Sarafian et al., 2014; Sarafian et al., 2017) soit sous forme d'un "vernis tardif" ou "accrétion tardive", correspondant à un épisode de bombardement météoritique sur Terre, après différentiation manteau-noyau, lorsque celle-ci aurait quasiment atteint sa masse (M) finale (i.e. M_{Earth} > 98%) (e.g., Albarède, 2009; Albarède et al., 2013; Morbidelli et Wood, 2015). Pour ces deux hypothèses d'accrétion, la contribution de chondrites carbonées au budget des volatils sur Terre est au cœur des débats. En effet, plusieurs études ont démontré

que les éléments volatils sur Terre ont une signature isotopique qui pourrait s'apparenter aux chondrites carbonées de type CI/CM si on s'intéresse aux deux rapports isotopique ($^{15}N/^{14}N$) et (D/H) (Alexander, 2017) suggérant ainsi un apport de volatils (principalement pour H et N) sur Terre provenant principalement des chondrites carbonées couplé à un rapport mineur de matériaux cométaires (Javoy, 1998; Marty, 2012; Fisher-Gödde et al., 2020). Les éléments volatils terrestres seraient alors issus d'un mélange entre des chondrites à enstatite (matériaux relativement appauvri en volatils par rapport aux chondrites carbonées CI) et des chondrites carbonées (matériaux relativement hydratés) (e.g., Vacher et al., 2020). Cette hypothèse est aussi soutenue part des modèles d'accrétion planétaire supposant que la croissance et/ou la migration des planètes géantes, permettrait des échanges entre les corps enrichis en éléments volatils du système solaire externe et ceux appauvris du système solaire interne (Walsh et al., 2011; Raymond et Izidoro, 2017).

En revanche, des études récentes présentent des signatures isotopiques en Ru (ruthénium) similaires entre les chondrites à enstatite et la BSE ("Bulk Silicate Earth" regroupant la croûte et le manteau terrestre) suggérant que le vernis tardif serait principalement composé de chondrites à enstatite (Fisher-Gödde et Kleine, 2017; Dauphas, 2017). Cette hypothèse est aussi soutenue par les récentes modélisations présentées par Gillmann et al. (2020) portant sur l'accrétion tardive sur Vénus. Ces modélisations supposent que l'apport de chondrites carbonées durant cet événement ne devait pas dépasser 2.5% des objets accrétés tardivement, et ainsi, que la Terre aurait accrété la majeure partie de ses éléments volatils avant le vernis tardif. L'accrétion tardive de matériaux ne serait alors certainement pas la principale source des volatils sur Terre. Cette dernière hypothèse nécessite de trouver d'autres sources ou modèles pouvant expliquer les signatures et les teneurs en éléments volatils sur Terre. L'importance de l'accrétion tardive sur le budget en éléments volatils sur Terre est aujourd'hui débattue.

1.3.3.2 Apport de planétésimaux riches en volatils

Une attention particulière est portée aujourd'hui au rapport C/N de la BSE (Rosksoz et al., 2013; Tucker et Mukhopadhyay, 2014; Chi et al., 2014; Bergin et al., 2015; Hirschmann, 2016; Dasgupta et Grewal, 2019; Grewal et al., 2019b; Marty et al., 2020) dû à son rapport plus important que celui retrouvé dans les chondrites carbonées de type CI (Fig. 1.6) étant souvent associées aux matériaux accrétés par la Terre de part leurs compositions et signatures isotopiques en éléments volatils (Marty et al., 2012; Halliday, 2013).

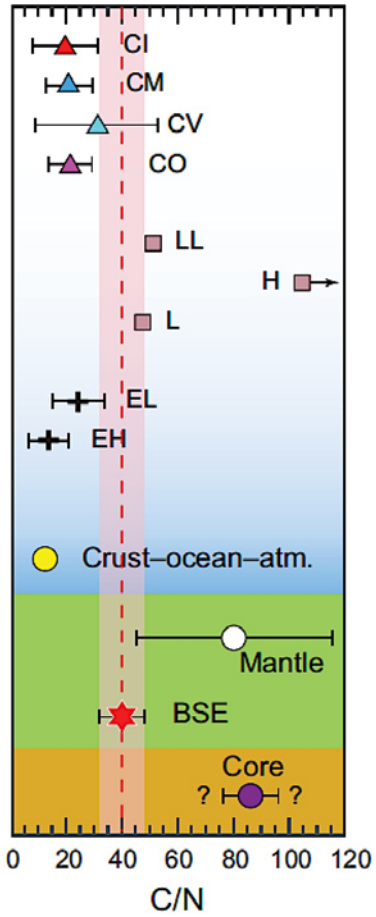

Figure 1.6: *Comparaison du rapport C/N entre les différents réservoirs chondritique et terrestre (Dasgupta et Grewal, 2020). Avec CI (Ivuna-type), CM (Mighei-type), CV (Vigarano-type et CO (Ornans-type) représentant le réservoirs des chondrites carbonés; LL (low total iron, low metal), L (low total iron) et H (highest total iron) représentnat le réservoir des chondrites ordinaires; EL (low enstatite) et EH (high enstatite) représentant le réservoirs des chondrites à enstatite.*

Le rapport C/N de la BSE varie selon les études, avec (i) Marty (2012) et Marty et al. (2020) qui proposent un rapport C/N ≥ 160 (basé sur le rapport N/^{40}Ar de la BSE obtenu à partir des proportions en ^{40}Ar calculées à partir de la teneur en potassium (K) dans la BSE), alors que (ii) Bergin et al., (2015) ont estimé un rapport C/N de la BSE de 40 ± 8 en calculant la teneur de C dans le manteau à partir des rapports CO_2/Nb et CO_2/Ba dans des OIB (Ocean Island Basalts). Cette dernière estimation est en accord avec les travaux de Halliday (2013) et sera la valeur de référence pour la BSE utilisée dans la figure 1.6.

Les différentes estimations de rapport C/N de la BSE proposent un déficit de N par rapport à C (Marty, 2012; Halliday, 2013; Bergin et al., 2015; Marty et al., 2020). Lorsque l'on compare le rapport C/N avec celui des chondrites carbonées, à enstatite et ordinaires (Fig. 1.6) on peut noter que la BSE aurait un rapport superchondritique (Bergin et al., 2015; Hirschmann, 2016; Dasgupta et Grewal, 2019) excluant l'hypothèse de l'apport de volatils d'origine chondritique lors de l'accrétion tardive (Grewal et al., 2019b). Basé sur le fait que C et N sont volatils/sidérophiles, la phase silicatée de la proto-Terre se serait appauvrie en ces éléments durant les processus de recyclage de l'océan magmatique (Dasgupta et al., 2013; Chi et al., 2014). En revanche, le rapport C/N de la BSE est relativement élevé ce qui impliquerait

un fractionnement C/N lié aux planétésimaux et autres corps accrétés par la Terre (Bergin et al., 2015). Un modèle basé sur le comportement des éléments volatils (C-N-S) entre une phase silicaté et une phase métallique à hautes pressions et hautes températures a permis de contraindre leurs comportement durant la ségrégation noyau-manteau (Grewal et al., 2019b). Ce modèle supporte que l'impact géant d'un embryon planétaire riche en éléments volatils pourrait être à l'origine de la formation de la Lune et surtout à l'origine de la principale proportion des éléments volatils sur Terre (Fig. 1.7; Grewal et al., 2019b).

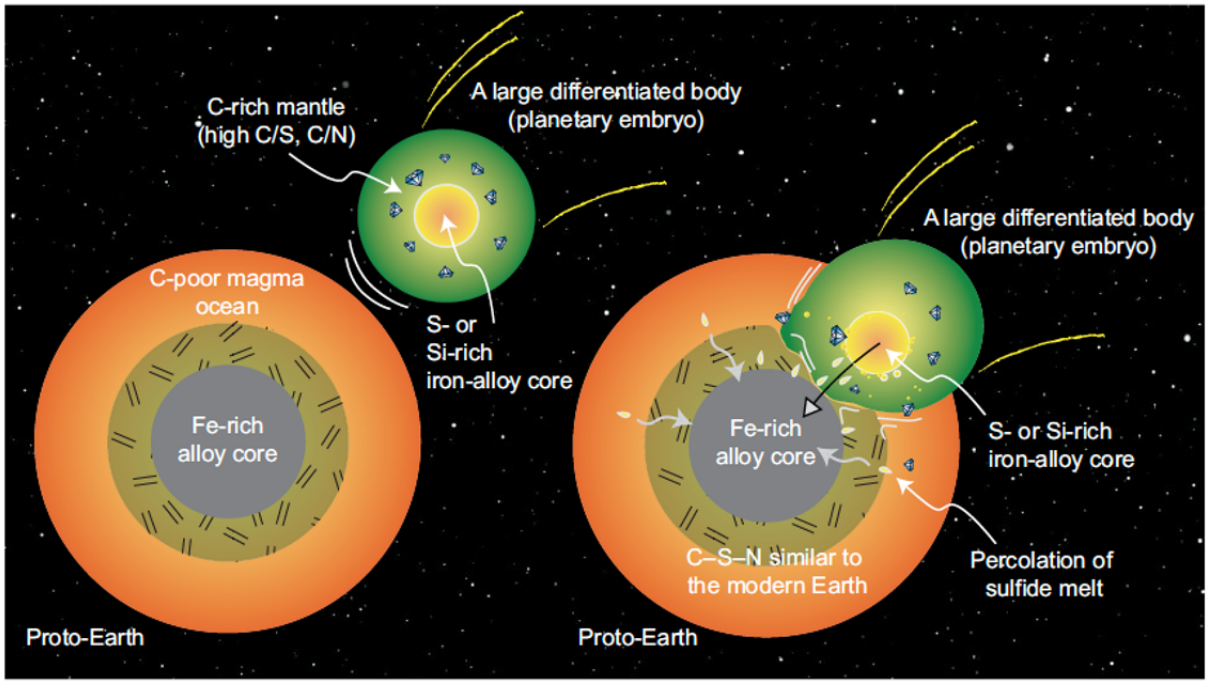

Figure 1.7: *modèle de Grewal et al. (2019b) présentant le scénario d'un embryon planétaire riche en éléments volatils qui impacte une proto-Terre relativement pauvre en éléments volatils. Cet impact serait lié à la formation de la lune et surtout à l'apport de la principale proportion d'éléments clés à l'émergence de la vie sur terre (H, N, C, S).*

1.3.4 L'azote manquant - "The missing Nitrogen"

L'azote est d'après le rapport C/N appauvri par rapport au carbone, mais pas seulement: lorsqu'on normalise aux chondrites les teneurs en éléments volatils présent au niveau de la BSE, on peut noter un déficit d'un ordre de grandeur de l'azote par rapport aux autres éléments comme l'eau et la plupart des gaz rares (Marty, 2012; Halliday, 2013; Dauphas et Moridelli, 2014) (Fig. 1.8). Ces données montrent que si on admet que la Terre aurait principalement accrété des objets dont la composition est comparable à celle des chondrites de type CI/CM présentant en moyenne 1100 ppm d'azote (Kerridge, 1985; Javoy, 1997; Marty, 2012), alors

plus de 95% de l'azote manquerait sur Terre (e.g., Li et al., 2013; Speelmanns et al., 2019). La teneur en azote normalisé aux chondrites dans la figure 1.8 a été obtenue en additionnant la teneur en azote dans l'atmosphère terrestre et dans le manteau (bulk mantle). Cependant, la teneur en azote dans le manteau est toujours débattue et ici la valeur représentée se base sur analyses de roches de type MORB dont la teneur en éléments volatil est probablement fractionnée durant le dégazage du magma. La valeur relativement élevée du rapport C/N dans la BSE et le déficit en azote par rapport à d'autres éléments volatils permet de poser le problème de l'azote manquant.

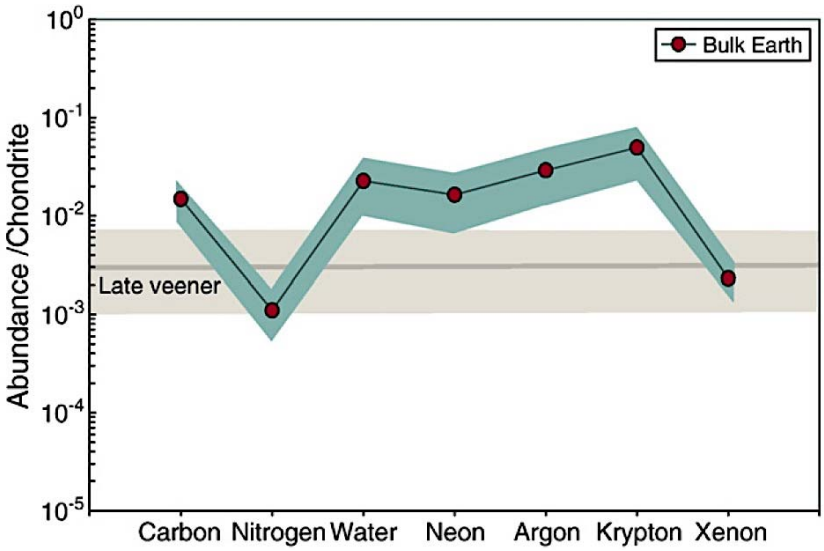

Figure 1.8: *Abondance des éléments volatils terrestres (addition du réservoir atmosphérique avec celui mantellique normalisé à la masse de la Terre silicaté: 4×10^{27} g) normalisé aux chondrites de type CI/CM (Marty, 2012).*

Deux hypothèses sont principalement évoquées pour expliquer cet appauvrissement en azote:

- L'azote manquant serait soit piégé dans le manteau et/ou le noyau terrestre (Miyazaki et al., 2003; Kadik et al., 2011; Marty, 2012; Roskosz et al., 2013; Li et al., 2013; Speelmanns et al., 2018; Yoshioka et al., 2018).
- Ou alors l'azote manquant aurait été libéré durant l'échappement atmosphérique vers l'espace durant l'accrétion terrestre dû au dégazage de part le/les épisode(s) d'océan(s) magmatique(s) ou lors de l'altération de l'atmosphère induit par impact (Ahrens, 1993; Shuvalov, 2009; Tucker et Mokhopadhyay, 2014; Bergin et al., 2015; Hirschmann, 2016; Odert et al., 2018; Schlichting et Mukhopadhyay, 2018; Speelmanns et al., 2019; Gillmann et al., 2020).

Cependant, l'abondance relative de l'azote par rapport aux gaz rares (Fig. 1.8), indique que l'échappement de l'azote vers l'espace à lui seul ne suffirait pas à expliquer l'appauvrissement en azote observé aujourd'hui (e.g., Li et al., 2013). Cette hypothèse implique donc une contribution de réservoir(s) azoté profond. Ces différentes questions sont très certainement liées aux différents processus ayant affecté la Terre durant la période d'accrétion, et surtout au comportement des éléments volatils suite à ces processus planétaires.

1.4 Evolution et répartition des différents réservoirs azotés terrestres

1.4.1 Les processus planétaires pouvant affecter la répartition et le budget de l'azote de la Terre primitive

Durant sa période d'accrétion, la Terre a été soumise à plusieurs processus planétaires ayant affecté la répartition et le budget des éléments volatils (e.g., Hirschmann, 2016; Li et al., 2016; Grewal et al., 2020). Les processus clés de l'accrétion terrestre comprennent le(s) épisodes d'océan(s) magmatique(s), la formation du noyau, la cristallisation de l'océan magmatique (OM), l'impact géant lié à la formation de la lune, et le tout associé à un potentiel dégazage atmosphérique vers l'espace (Fig. 1.9). Comprendre comment l'azote s'est comporté durant l'accrétion terrestre permettrait de contraindre la problématique autour de l'azote manquant (cf. partie 1.3.4). Cependant, peu de données sont disponibles sur le comportement de l'azote durant les premiers stades de formation de la Terre (Fig. 1.9). Plusieurs évidences géochimiques permettent de mettre en avant des événements à haute température (e.g., océan magmatique), comme par exemple l'appauvrissement en éléments alcalins de la Terre par rapport aux chondrites (Gast, 1960; Larimer, 1971). La Terre aurait connu durant son accrétion un à plusieurs épisode(s) d'OM où la surface de la Terre était totalement ou partiellement recouverte de magma (e.g., Safronov, 1978; Hayashi et al., 1979; Melosh, 1990; Abe, 1997; Wood et al., 2006). Ces épisodes d'OM seraient liés à l'énergie libérée par décroissance radioactive de radio-isotopes de courte et longues durée de demi-vie (e.g., Neumann et al., 2014); aux impacts majeurs (géants) (e.g., O'brien et al., 2006; Canup, 2008) ou encore à la formation du noyau terrestre (e.g., Elkins-Tanton, 2012) (Fig. 1.9).

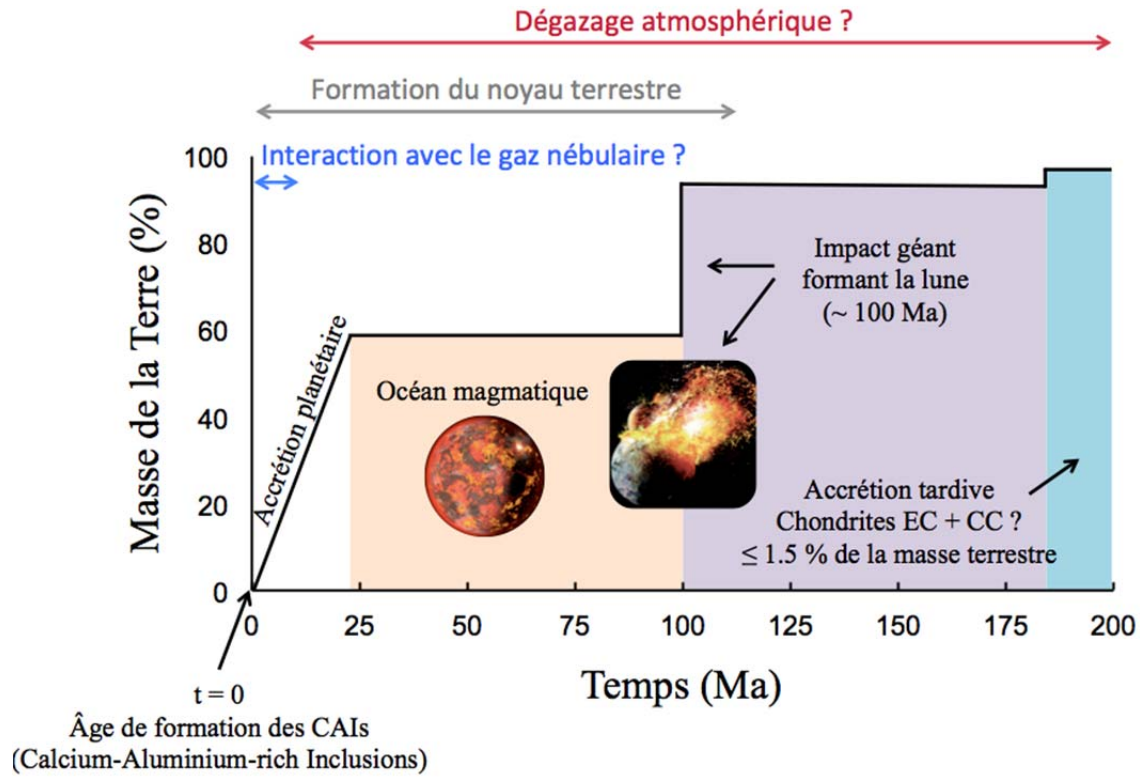

Figure 1.9: *représentation schématique des principaux événements ayant impacté l'histoire des premiers 200 Ma de la Terre et qui auraient influencé l'abondance de l'azote des différents réservoirs terrestres (modifiée d'après Mikhail et Füri, 2019).*

Le dégazage via les processus magmatique contrôle la composition des atmosphères des planètes telluriques (e.g., Gaillard et Scaillet, 2014) et agit par conséquent sur le budget et les échanges en volatils depuis l'intérieur des planètes, vers leur surface (Hirschmann, 2012; Hirschmann, 2016). Les phases d'océan magmatique ont alors joué un rôle primordial dans le budget des éléments volatils durant les 200 premier Ma de la Terre (Fig. 1.9) (Elkins-Tanton, 2008; Hirschmann, 2012; Hamano et al., 2013; Grewal et al., 2020). Cependant, aujourd'hui très peu de données sont disponibles sur le comportement de ces éléments à la surface de l'OM permettant de caractériser les interactions entre l'océan magmatique et l'atmosphère primitive. Contraindre le comportement des éléments volatils (solubilité, spéciation, diffusion) à la surface de l'océan magmatique est donc capital pour comprendre l'évolution du budget des éléments volatils des planètes telluriques. Cette thèse à pour but de mieux comprendre comment l'azote se comporte durant ces événements magmatiques, et quels sont les paramètres (e.g., fugacité en oxygène, propriétés physico-chimique des magmas) influençant la solubilité, et la diffusion de l'azote dans les silicates fondus.

1.4.2 Les différents réservoirs azotés terrestres

1.4.2.1 L'azote dans la BSE

L'azote est l'élément principal de l'atmosphère terrestre actuelle, avec ~78% d'azote, se trouvant principalement sous la forme N_2. L'atmosphère actuelle présente alors ~4.10^{18} kg d'azote équivalent à 1 PAN (Present Atmospheric Nitrogen), étant l'unité de référence utilisée pour les estimations de budget des différents réservoirs azotés (e.g., Li et al., 2013; Yoshioka et al., 2018). Les proportions en azote dans les différents réservoirs internes terrestres restent aujourd'hui énigmatiques. Cella est principalement dû à l'impossibilité d'avoir accès à des échantillons directs et par conséquent, les teneurs en azote de ces différents réservoirs profonds sont débattues. Les teneurs en volatils des roches de types MORB et OIB sont supposées fractionnées à cause du dégazage lors de la remontée du magma. Plusieurs approches indirectes sont alors proposées pour estimer les teneurs en azote dans le manteau terrestre. Marty, 2012 propose à partir de l'estimation de l'^{40}Ar toujours préservé dans la Terre silicaté et de la relation $N_2/^{40}$Ar des magmas dérivés du manteau, que la teneur en azote de la BSE est de 1.68 ± 0.85 ppm. D'autres études, basées sur des compilations de données obtenues pour divers contextes géologiques, proposent des concentrations en azote pour la BSE de 2.8 ppm (Halliday, 2013) et 6 ± 4 ppm (Johnson et Goldblatt, 2015). Sachant que 1 ppm au niveau du manteau terrestre est équivalant à 1 PAN, la proportion d'azote stockée dans le manteau peut alors atteindre plusieurs PAN.

Des études expérimentales ont été menées à haute pression dans le but de vérifier si les phases silicatées présentes dans le manteau terrestre sont susceptibles d'incorporer de l'azote et donc, si l'azote manquant serait en partie piégé au niveau du manteau terrestre. Li et al., 2013 ont démontré que l'azote peut être piégé dans les minéraux du manteau supérieur (forsterite, diopside, enstatite et pyrope) en proportions relativement importantes (de 5 à 24 ppm) avec un potentiel estimé de 20 à 50 PAN (Present Atmospheric Nitrogen abundance ~4.10^{18} kg) (Li et al., 2013) (Fig. 1.10). Plus en profondeur, au niveau de la zone de transition et du manteau inférieur, Yoshioka et al. (2018) ont démontré expérimentalement une capacité de stockage de l'azote dans les minéraux du manteau profond (wadsleyite, ringwoodite, bridgmanite et perovskite) variant de 10 à 250 ppm, pouvant potentiellement piéger 33 à 53 PAN (Fig. 1.10). Rejoignant cette idée de stockage dans le manteau inférieur, Fukuyama et al., 2020 montrent que 90 à 404 ppm d'azote peut être incorporé dans la stishovite, faisant de ce minéral celui à plus fort potentiel de piégeage d'azote dans le manteau inférieur. Cependant, les teneurs en azote présentées par Li et al. (2013) et Fukuyama et al. (2020)

présentent certaines limitations analytiques qui seront développées dans la partie 2.3.2 de la méthodologie. Ces études basées sur le stockage de l'azote dans les minéraux du manteau suggèrent alors que des quantités importantes d'azote peuvent être incorporées dans ces phases minérales durant la cristallisation de l'océan magmatique, impliquant aussi une ambiguïté quant à la véracité des teneurs en azote estimées pour la BSE.

1.4.2.2 L'azote dans le noyau terrestre

Le dernier réservoir potentiel de "l'azote manquant" pourrait être le noyau terrestre et/ou des agrégats de métal dans le manteau inférieur (Fig. 1.10). L'azote présente un coefficient de partage métal/silicate noté $D_N^{métal/silicate}$ dépendant de la fugacité en oxygène (Kadik et al., 2011; Roskosz et al., 2013; Li et al., 2016; Dalou et al., 2017). L'azote serait plus compatible dans la phase métallique pour des fO_2 comprises entre IW –2.2 et IW –0.4 et dans la phase silicatée pour des fO_2 comprises entre IW –3.5 et IW –2.2 (e.g., Dalou et al., 2017) (la fugacité en oxygène étant donné par rapport au tampon fer-wüstite; domaine de fO_2 dans lequel ces deux phases peuvent coexister à l'état cristallin). L'azote peut alors avoir un comportement sidérophile en fonction des conditions fO_2 et être stocké en quantité importante (de l'ordre du %) dans le noyau terrestre et dans des agrégats de métal non accrété par le noyau (Roskosz et al., 2013; Dalou et al., 2017; Speelmanns et al., 2018). Speelmanns et al. (2018) proposent que les teneurs en azote dans les phases métalliques à la transition manteau-noyau peuvent atteindre des valeurs de 4% (Figure 1.10). Sachant que la proportion de métal dans le manteau actuel terrestre pour des profondeurs comprises entre 200 et 700 km serait comprise entre 0.1 et 1.5 % (e.g., Frost et al., 2004; Rohrbach et al., 2007), ces agrégats métalliques pourraient alors constituer des pièges à azote non négligeable pour le calcul du budget azoté terrestre global. Enfin, la teneur en azote dans le noyau terrestre est fortement débattue, avec des valeurs dans la littérature variant de 75 ppm à 3% (e.g., Adler et Williams, 2005; Litasov et al., 2017; Speelmanns et al., 2018) équivalent à 40 et 15 000 PAN. Le manteau et le noyau terrestre sont alors deux candidats potentiels pour le stockage de l'azote manquant sur Terre.

Cependant, Speelmanns et al. (2019) proposent finalement que la perte d'azote par dégazage de l'océan magmatique, synchrone avec la formation du noyau, est trop importante pour que le noyau soit le réservoir de l'azote manquant (i.e., N ≤ 100 ppm). Cette hypothèse suggère alors que la majorité de l'azote terrestre (> 95%) est perdue vers l'espace durant les principales étapes de l'accrétion terrestre (Speelmanns et al., 2019).

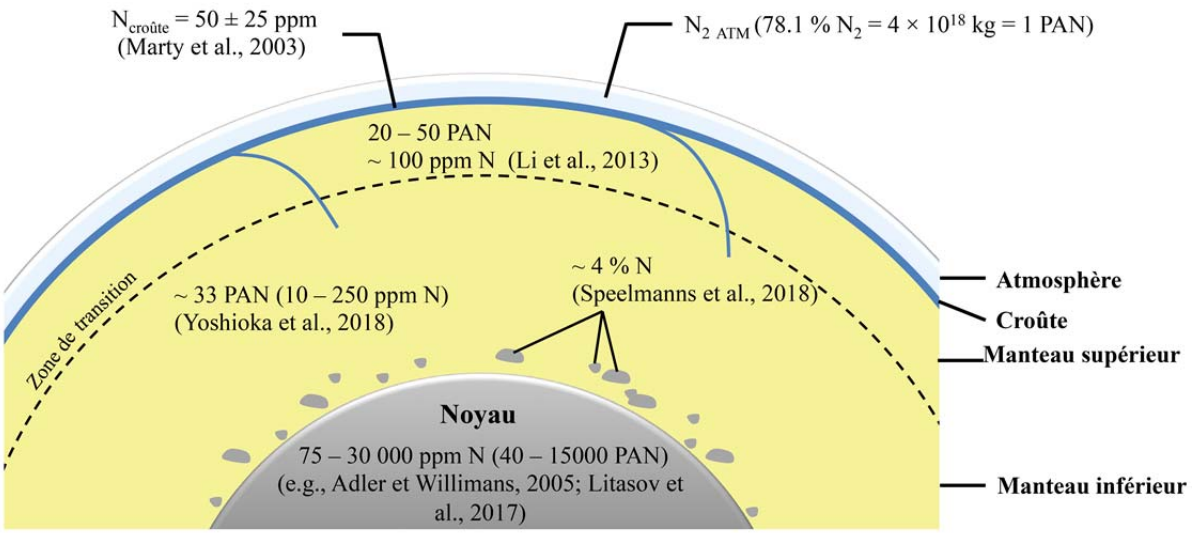

Figure 1.10: *Schéma représentant les différents réservoirs potentiels azoté terrestre. Les données de surface (atmosphère - croûte continentale) sont obtenues par mesures sur échantillons naturels. Les données en profondeur (manteau supérieur - zone de transition-manteau inférieur - noyau) sont des estimations établies à partir de données expérimentales.*

Ces différentes hypothèses liées au "missing nitrogen" dépendent fortement des contraintes physico-chimiques imposées durant l'accrétion terrestre. En effet, les éléments volatils, et en particulier l'azote, se comportent différemment en fonctions des conditions telles que la fO_2, la pression, la température (e.g., Libourel et al., 2003; Roskosz et al., 2013; Dalou et al., 2017; Grewal et al., 2020). En revanche, la fO_2 du manteau terrestre de son accrétion à aujourd'hui est débattue et différentes gammes redox sont proposées.

1.5 Comportement de l'azote dans les verres et silicates fondus

Les silicates fondus ont joué un rôle majeur durant l'histoire magmatique de la Terre de par leurs implications dans les échanges entre la surface et les réservoirs plus profonds (atmosphère, croûte, manteau, noyau) comme décrits ci-dessus. La Terre a connu un à plusieurs épisodes d'océan magmatique permettant des échanges directs entre l'atmosphère et la surface de l'océan magmatique (e.g., Safronov, 1978; Hayashi et al., 1979; Melosh, 1990; Abe, 1997; Dhaliwal et al., 2018). Cet événement est considéré comme une phase majeure pour le budget des volatils (e.g., Ballentine et al., 2005; Gillmann et al., 2020). C'est

pourquoi, contraindre le comportement de l'azote dans les silicates fondus est capital pour tracer son origine et son évolution sur Terre.

1.5.1 Notions de verre et de silicate fondu

Un silicate fondu correspond principalement à un mélange de cations (e.g., Si^{4+}, Al^{3+}, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}) et d'oxygène (O^{2-}). Ces liquides présentent le plus souvent des structures arrangées autour du silicium étant lui-même associé à 4 oxygènes pour former des tétraèdres SiO_4^{4-}. Les tétraèdres peuvent s'associer pour former un réseau qui lui même sera alors constitué de différentes structures tridimensionnelles comme par exemple SiO_2, $SiO_4^{4-}, Si_2O_5^{2-}$ et $Si_2O_6^{4-}$. Dépendant de la composition globale du silicate fondu, ces tétraèdres peuvent être entourés par d'autres ions formateurs (e.g., Al^{3+}) ou des modificateurs de réseau (e.g., Na^{2+}) (Zachariasen, 1932). Certains cations ont même la capacité de pouvoir jouer un rôle de formateur ou modificateur de réseau, on les appelle les cations intermédiaires (e.g., Al^{3+}; Mg^{2+}). Le NBO/T (nombre d'oxygènes non-pontant par tétraèdre) est un paramètre permettant de mettre en relation la composition du silicate avec sa structure (Mysen et Richet, 2005, 2018). Les oxygènes pontants permettent de faire les liaisons entre les différents tétraèdres du réseau (Fig. 1.11). Lorsque les formateurs de réseau tel que Al^{3+} ou Fe^{3+} forment des tétraèdres, un déficit de charge doit être compensé par des cations dits compensateurs de charge pour se stabiliser dans cette disposition tétraédrique. L'ordre de cette balance de charge est la suivante $K^{+}>Na^{+}>Ca^{2+}>Fe^{2+}$ (Mysen et Richet, 2005, 2018). Le NBO/T permet de mettre en relation toutes les fonctions qu'occupent les ions (formateur-modificateur-compensateur) dans les silicates fondus. Ce paramètre est calculé en plusieurs étapes qui consistent à déterminer dans un premier temps le NBO (le nombre d'oxygène pontants) (Eq. 1.2):

$$NBO = (2O - 4T) \qquad \text{(Equation 1.2)}$$

avec O l'oxygène (charge 2–) et T, le nombre de cations en sites tétraédriques (charge 4+) formateur de réseau étant déterminé de la façon suivante (Eq. 1.3):

$$T = Si + Al + Fe^{3+} \qquad \text{(Equation 1.3)}$$

tout en attribuant les compensateurs de charge nécessaires. Ceci nous permet d'obtenir ainsi l'équation finale (Eq. 1.4) proposée par Mysen et Richet, (2005):

$$NBO/T = (2O - 4T) / T \quad \text{(Equation 1.4)}$$

Le calcul est valable pour des silicates fondus soumis à de faibles pressions car à haute pression comme dans le manteau terrestre, Si^{4+} et Al^{3+} peuvent présenter des transformations dans leurs coordinations (Mysen et Richet, 2005). Le paramètre NBO/T permet de caractériser le degré de polymérisation du silicate fondu ou degré d'inter connectivité des différents sites tétraédriques dans le réseau silicaté (e.g., Mysen et al., 2005). Le NBO/T varie de 0 pour les liquides les plus polymérisés ne présentant pas d'oxygènes non-pontant (Fig. 1.11) à 4 pour les silicates fondus les plus dépolymérisés. Les oxygènes non-pontants présentent des énergies de liaisons plus faibles avec le cation formateur de réseau (e.g., Si^{4+}). Les liquides dépolymérisés présentent alors une énergie interne plus faible que les liquides polymérisés, et par conséquent, une structure plus facile à déstabiliser d'un point de vue physique (Mysen et Richet, 2005). La présence de modificateur de réseau comme Na_2O permet donc d'augmenter le degré de dépolymérisation et par conséquent le NBO/T (Fig. 1.11). En effet, la molécule Na_2O permet de casser les chaînes –O–Si–O–Si–O– pour former deux groupements –O–Si–O– (Jambon et Richet, 1993; Barton et Guillemet, 2005).

Le NBO/T permet aussi d'avoir une idée de la viscosité des liquides, qui elle-même est corrélée à la température du système (Mysen, 1995; Giordano et Dingwell, 2003) permettant de contraindre la migration des liquides silicatés dans différents types de contextes magmatiques. La composition globale du silicate influence par conséquent les propriétés physico-chimiques du liquide, comme par exemple la viscosité, l'entropie de configuration et l'enthalpie de mélange (Richet, 1984; Toplis et al., 1997).

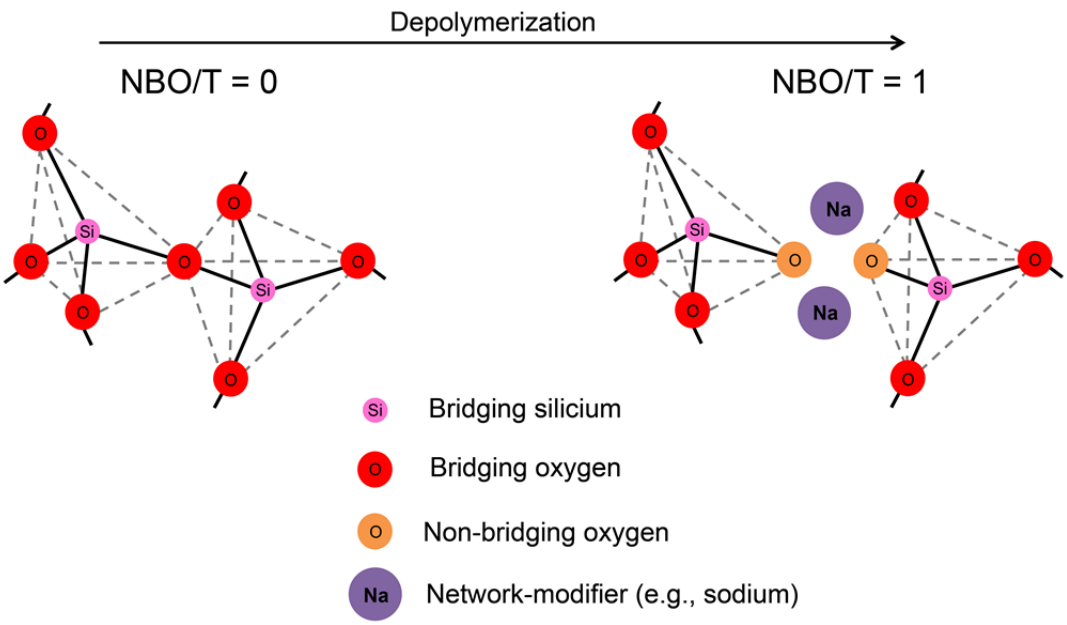

Figure 1.11: *représentation schématique de la structure polymérisée (à gauche) et dépolymérisée (à droite) de deux tétraèdres* SiO^{4-} *(d'après Jambon et Richet, 1993). Les ions oxygènes dans le cas où le NBO/T = 0 sont tous liés à deux atomes de silicium. En revanche, lorsque des modificateurs de réseau entrent en jeu comme le sodium (exemple de droite), les liaisons Si–O–Si sont affectées formant ainsi un oxygène non-pontant par tétraèdre de silice (NBO/T = 1) (Jambon et Richet, 1993).*

Lors du refroidissement des silicates fondus, les paramètres extensifs du liquide comme le volume, et l'enthalpie du système ont tendance à diminuer pour former soit un cristal, soit un verre (Scholze, 1991) (Fig. 1.12). C'est généralement en fonction de la cinétique de refroidissement que se formera un cristal ou un verre. En effet, lorsque la vitesse de refroidissement est suffisamment lente, le liquide commence à cristalliser à sa température de cristallisation (notée Tf sur la figure 1.12) qui est fonction de la composition du silicate fondu. Une fois la température de cristallisation atteinte, une diminution brutale du volume et de l'enthalpie du système est initiée par la formation de premiers cristaux et par conséquent la nucléation. En revanche, si la température diminue plus rapidement, la cinétique de refroidissement peut-être plus efficace que la cinétique de cristallisation, permettant d'aboutir à un état de "liquide surfondu" jusqu'à atteindre la température de transition vitreuse (à la température Tg; Fig. 1.12) (Richet et Bottinga, 1983; 1984). Le liquide surfondu est métastable, ce qui signifie que si la température cesse de diminuer, le liquide risque de cristalliser. La température de transition vitreuse (Tg) peut varier pour une même composition avec la vitesse de trempe influençant directement les propriétés physiques du verre final (Richet et Bottinga, 1986).

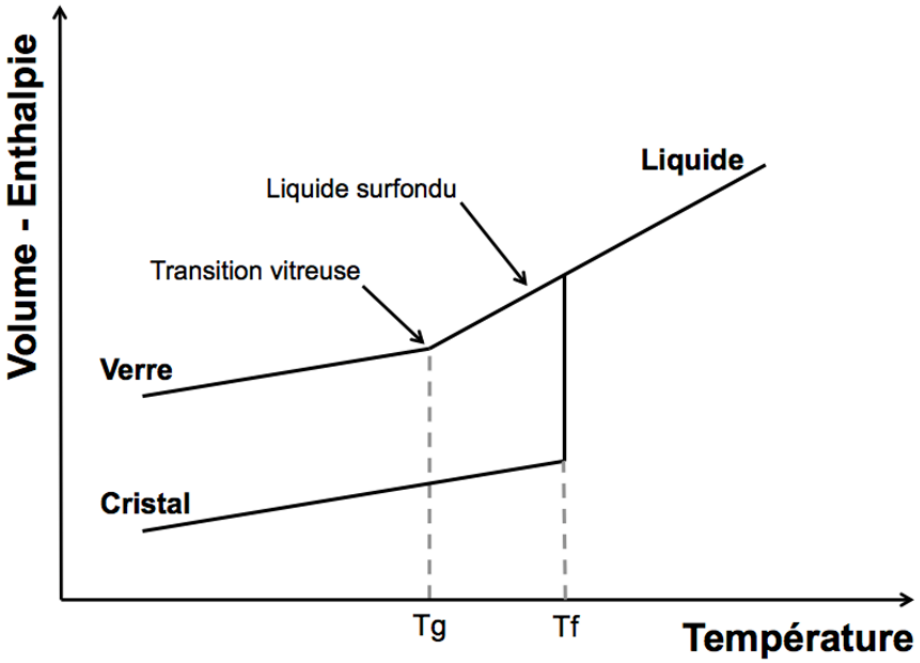

Figure 1.12: *Diagramme présentant l'évolution des liquides silicatés en fonction des paramètres extensifs (volume et enthalpie) et de la température (d'après Scholze, 1991). Avec Tg la température de transition vitreuse et Tf la température de fusion.*

Au niveau de la structure des solides, les verres silicatés présentent une structure amorphe, formée par refroidissement rapide du liquide empêchant la nucléation. Un verre correspond par conséquent d'un point de vue physico-chimique à un liquide surfondu figé (Scholze, 1991) formant un solide présentant au niveau de sa structure atomique un arrangement désordonné (Fig. 1.13a), contrairement au solide cristallisé qui lui présente un arrangement atomique ordonné (Fig. 1.13b) (Barton et Guillemet, 2005). Plusieurs topologies ioniques peuvent être rencontrées dans un verre d'oxyde (i.e., triangulaire, tétraédrique, octaédrique ou encore hexaédrique). Dans les verres silicatés, la proportion de SiO_2 et de Al_2O_3 constitue la majorité des oxydes, offrant une topologie arrangée autour du tétraèdre.

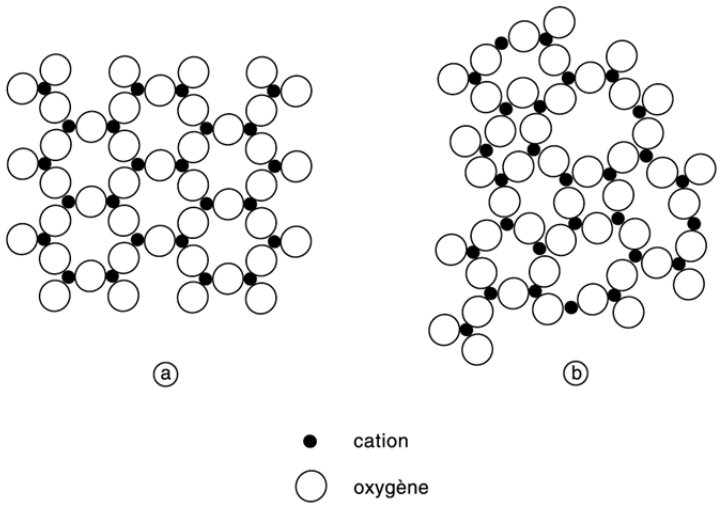

Figure 1.13: *représentation schématique de la structure (a) d'un solide cristallisé (i.e., ordonnée) et (b) d'un verre (i.e., désordonnée) (Barton et Guillemet, 2005).*

1.5.2 Solubilité et spéciation de l'azote dans les silicates fondus à pression atmosphérique

1.5.2.1 Dans les silicates fondus industriels

Le comportement de l'azote dans les silicates fondus a pour la première fois été étudié dans le domaine de la synthèse de verre, par pur intérêt industriel. En effet, l'azote représente pour les verriers un élément indésirable à l'origine des bulles et des défauts dans les verres (Washburn et al., 1920; Todd, 1956; Neerman et Bryan, 1959; Schier et al., 1964). L'origine de l'azote dans les verres était alors fortement débattue. Au départ, il était pensé que l'azote provenait de l'air piégé dans le matériel de départ (e.g., poudre de silice) ou des constituants réfractaires du four. Des études sur l'incorporation de l'hélium et de l'azote sous la forme N_2 (étant la forme la plus stable dans l'air) démontrent qu'un effet de la température et de la composition du gaz environnant influençait la solubilité de l'azote dans les verres (Mulfinger, 1966). Basé sur une étude de la solubilité de l'azote dans les verres fondus (i.e., SiO_2–Na_2O; SiO_2–CaO-Na_2O; B_2O_3 et B_2O_3–Na_2O) à ~1 atm, Mulfinger (1966) a proposé pour la première fois que l'azote pouvait être incorporé dans les silicates fondus physiquement ou chimiquement en fonction de la fugacité en oxygène (fO_2). Pour les conditions les plus oxydantes, sous flux de N_2, l'azote serait incorporé de manière moléculaire sous la forme N_2. Cette molécule aurait le même comportement que les gaz rares qui sont chimiquement inertes, et remplirait les espaces vacants du réseau silicaté sans établir de liaisons chimiques avec les ions environnants. Pour les conditions les plus réductrices, la solubilité de l'azote est 10^5 fois plus importante comparée à celle en conditions plus oxydantes. Cette grande différence est expliquée par le changement de spéciation de l'azote en conditions réductrices avec la présence de nitrures et de groupements N–H (Mulfinger, 1966).

1.5.2.2 Dans les silicates fondus d'intérêt géologique

Des études portées principalement sur la solubilité de l'azote dans les liquides basaltiques à 1 atm ont été réalisées dans le but d'étudier le comportement de l'azote durant les processus magmatiques (Libourel et al., 2003; Javoy et Pineau, 1991; Marty, 1995). Pour les expériences à basse pression (i.e., 1 bar), le partitionnement de l'azote entre verre-silicate fondu et silicate fondu-vapeur suit la loi de Henry (Kesson et Holloway 1974, Miyazaki et al., 1995). Les différentes expériences aboutissent à des coefficients de Henry KN_2 du même

ordre de grandeur avec KN_2 = 3.6 x 10^{-9} mole.g^{-1}.bar^{-1} pour les travaux de Javoy et Pineau (1991) et KN_2 = 3.7.10^{-9} mole.g^{-1}.bar^{-1} pour ceux de Marty et al. (1995). L'azote sous la forme N_2 présente une forte liaison covalente, le comportement de cette espèce chimique devrait être comparable à celui des gaz rares (e.g., Marty, 1995; Miyazaki et al., 1995; 2004).

La solubilité de l'azote dans les silicates fondus serait principalement liée à la fugacité en oxygène (fO_2) d'après les résultats présentés par Libourel et al. (2003). Ces travaux expérimentaux à 1 atm, réalisés dans des fours verticaux à atmosphère contrôlée, ont montré que la solubilité de l'azote dans les silicates fondus dépendait fortement de la fO_2 (Fig. 1.14). La solubilité de l'azote dans ces liquides basaltiques augmente fortement pour des fO_2 inférieures à IW (fO_2 donné selon le tampon Fe-wüstite). Deux principaux mécanismes d'incorporation de l'azote dans les liquides silicatés sont proposés: (i) l'azote serait incorporé physiquement sous la forme N_2 en conditions oxydantes (fO_2 > IW –1.3) et (ii) chimiquement sous la forme principale N^{3-} en conditions réductrices (fO_2 < IW –1.3) (Fig. 1.14).

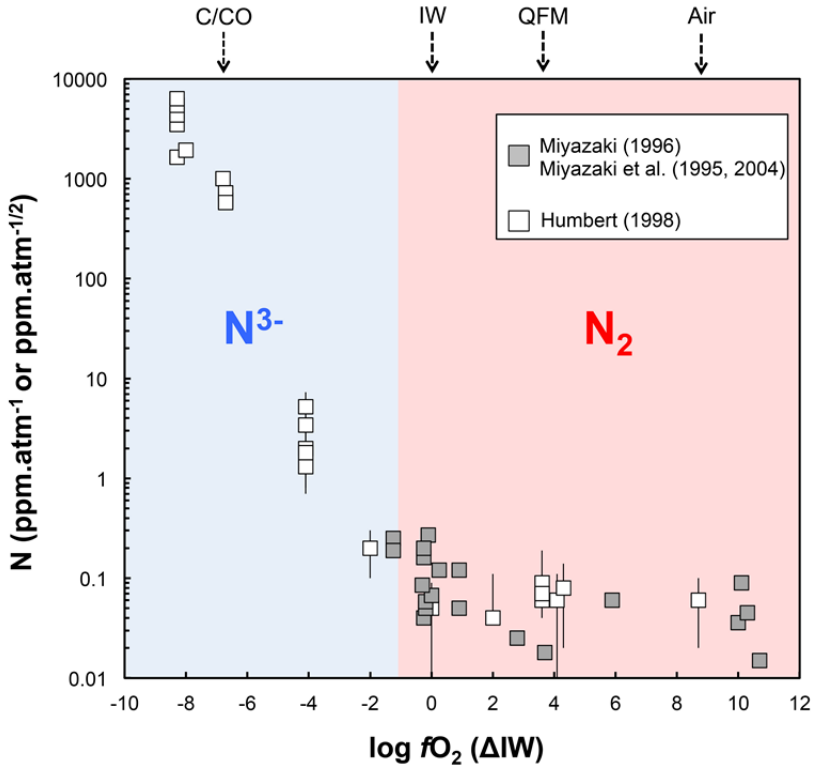

Figure 1.14: *Synthèse de données de solubilité de l'azote en fonction de la fugacité en oxygène pour des expériences à pression atmosphérique. L'azote est solubilisé dans les liquides silicatés principalement sous la forme N_2 pour les conditions de $fO_2 \geq IW -1.3$ (zone rouge) et sous la forme N^{3-} pour des $fO_2 < IW -1.3$ (zone bleu).*

Pour ce qui est de la solubilité dite physique, la molécule N_2 occuperait comme les gaz rares, les espaces disponibles dans le liquide sans proposer de liaisons covalentes ou ioniques avec le réseau silicaté, avec comme principale réaction (Eq. 1.5):

$$N_{2\ (gas)} = N_{2\ (melt)} \quad \text{(Equation 1.5)}$$

La solubilité de l'azote dans les silicates fondus basaltiques sous la forme N_2 est identique à celle de l'Ar lorsqu'on tient compte des barres d'erreurs (Figure 1.15) (Miyazaki et al., 1995; Libourel et al., 2003). Cette observation suggère que l'azote sous la forme N_2 devrait avoir le même comportement que l'argon lors des différents processus magmatiques en conditions relativement oxydantes (fO_2 > IW –1.3) (Libourel et al., 2003).

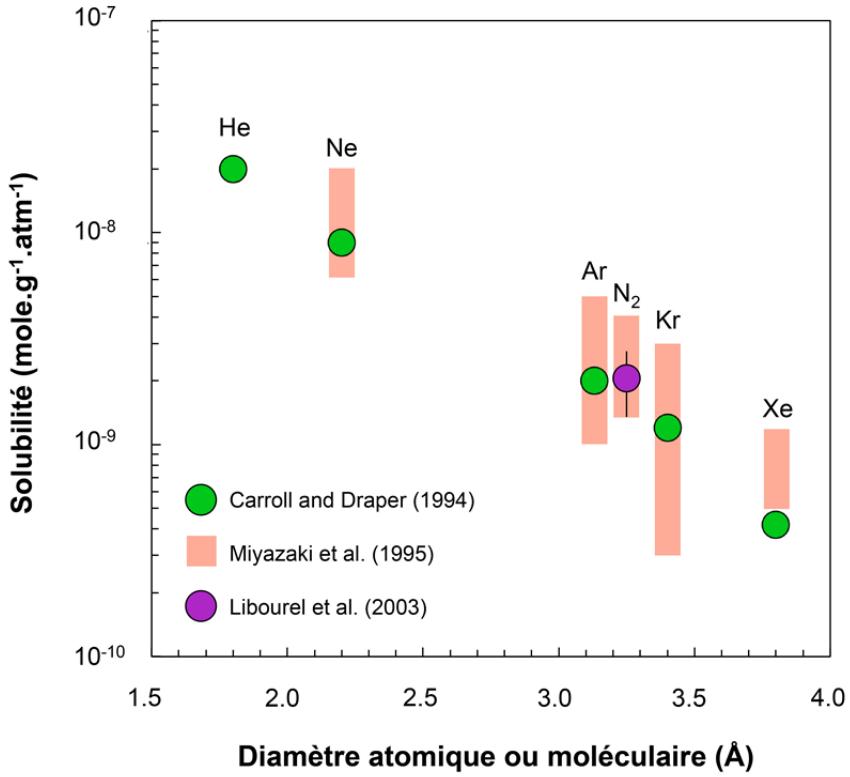

Figure 1.15: *Solubilité des gaz rares et de l'azote sous la forme N_2 dans les silicates fondus de type MORB en fonction du diamètre atomique ou moléculaire (d'après Libourel et al., 2003).*

En revanche, en conditions réductrices (fO_2 < IW –1.3), l'azote serait chimiquement lié au réseau silicaté (Mulfinger et al., 1966; Libourel et al., 2003). La formation de nitrure dans le bain silicaté serait régit principalement par l'équation suivante (Eq. 1.6):

$$3\ C_{\ (graphite)} + N_{2\ (gaz)} + 3\ O^{2-}_{\ (liquide)} = 2\ N^{3-}_{\ (liquide)} + 3\ CO_{\ (gaz)} \quad \text{(Equation 1.6).}$$

Certaines des compositions basaltiques utilisées par Libourel et al. (2003) présentent du titane en faibles proportions (de 1.27 à 2%pds). En conditions réductrices, les ions Ti^{4+} changent de valence et passe en Ti^{3+} selon l'équation suivante (Eq. 1.7):

$$2\ TiO_{2\ (liquide)} = Ti_2O_{3\ (liquide)} + 1/2\ O_{2\ (gas)} \quad \text{(Equation 1.7).}$$

Ainsi, l'association des nitrures avec le titane sous la forme Ti^{3+} propose aussi des liaisons avec l'azote en conditions réductrices selon la réaction suivante (Eq. 1.8):

$$1/2\ N_{2\ (gaz)} + 2O^{2-}{}_{(liquide)} + Ti^{4+}{}_{(liquide)} = TiN_{(osbornite)} + O_{2\ (gaz)} \quad \text{(Equation 1.8).}$$

Enfin, en présence de graphite et de monoxide de carbone (CO), Libourel et al. (2003) évoque la possibilité de former des complexes CN^- à partir de l'équation suivante (Eq. 1.9):

$$C_{(graphite)} + 1/2\ N_{2\ (gaz)} + 1/2\ O^{2-}{}_{(liquide)} = CN^-{}_{(liquide)} + 1/4\ O^{2-}{}_{(gaz)} \quad \text{(Equation 1.9).}$$

En revanche, Libourel et al. (2003) concluent que pour les silicates fondus basaltiques, la spéciation et l'incorporation de l'azote sous la forme de nitrures (N^{3-}) est favorisée par rapport au CN^-. Cette conclusion est soutenue par des études métalurgiques de solubilité de carbone et d'azote dans le système CaO-SiO_2-Al_2O_3, démontrant que la proportion de N^{3-} est 1 ordre de grandeur supérieur à la proportion de CN^- (Schwerdtgefer et al., 1978).
Beaucoup de questions restent cependant en suspens en ce qui concerne le comportement de l'azote dans les silicates fondus à basse pression, comme par exemple, l'effet de la composition du silicate fondu sur la solubilité de l'azote, l'effet de la composition du gaz sur la spéciation et la solubilité de l'azote.

1.5.3 Solubilité et spéciation de l'azote dans les silicates fondus à haute pression

L'étude du comportement (solubilité, spéciation) de l'azote à haute pression dans les silicates et métaux fondus permet d'apporter des contraintes sur l'évolution des réservoirs azotés profonds (manteau, noyau) durant l'accrétion et l'évolution de la Terre comme discuté dans la partie 1.4.2 (e.g., stockage potentiel, distribution/partage de l'azote entre métal et silicate, comportement de l'azote durant la différenciation). De nombreuses études ont été menées sur

ce sujet et démontrent que l'incorporation de l'azote dans les silicates fondus à haute pression dépend de la fO_2, la pression, la température, la présence d'autres volatils (e.g., H, C, S) ainsi que de la composition des silicates fondus (Roskosz et al., 2006; Roskosz et al., 2013; Li et al., 2016; Dalou et al., 2017; Speelmanns et al., 2018; Speelmanns et al., 2019; Grewal et al., 2019a-b; Grewal et al., 2020). Ces travaux montrent la corrélation positive de la solubilité de l'azote avec la pression et la température (Fig. 1.16a-b) et une corrélation qui semble être globalement négative avec le paramètre NBO/T (Fig. 1.16b).

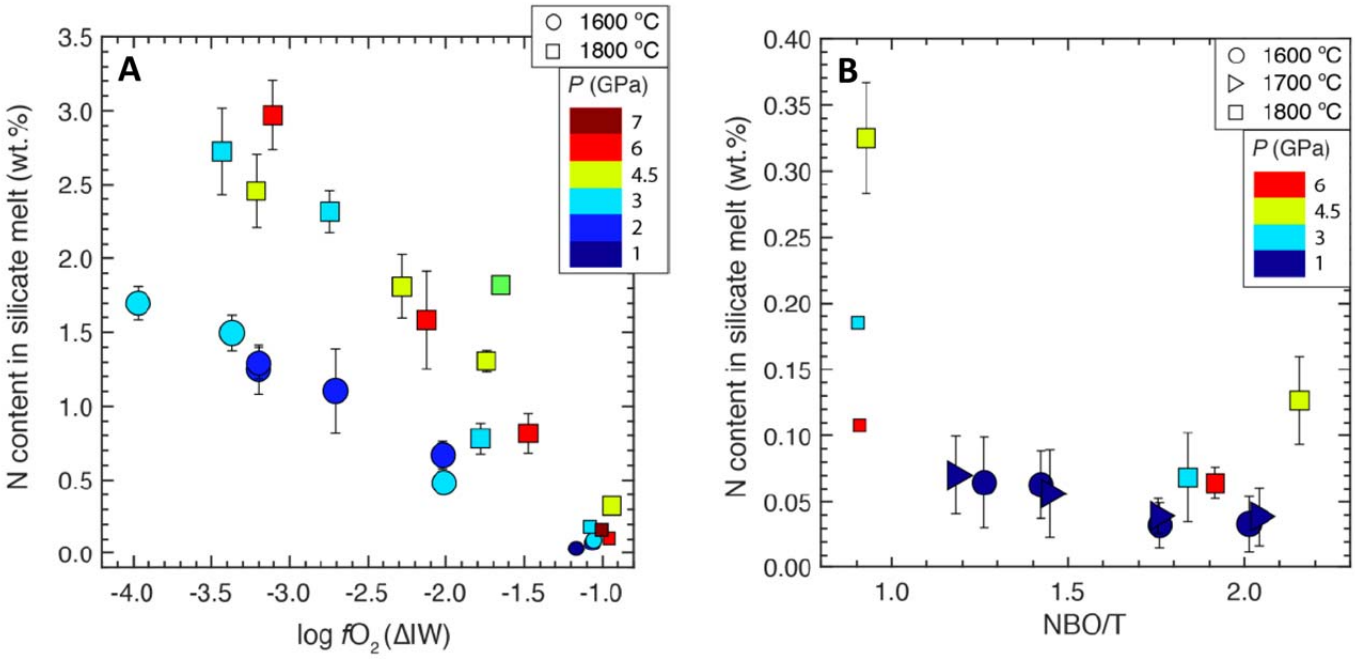

Figure 1.16: *Concentration en azote pour un système saturé en graphite de silicates fondus en équilibre avec une phase métallique (Fe-Ni-C-N-S-Si). Dans cette figure, sont présentées uniquement les teneurs en azote dans les silicates fondus en fonction de A) la fO_2, la pression et la température et B) en fonction du NBO/T, la pression et la température (d'après Grewal et al., 2019a).*

Dans le but de contraindre le fractionnement élémentaire de l'azote lors de la différenciation noyau-manteau, l'étude du coefficient de partage métal-silicate de l'azote (noté $D_N^{métal/silicate}$) est capital pour déterminer dans laquelle de ces deux phases l'azote est préférentiellement stocké. Le $D_N^{métal/silicate}$ dépend principalement de la fO_2 (e.g., Dalou et al., 2017; Speelmanns et al., 2019) (Fig. 1.17) et permet d'identifier deux comportements distincts de l'azote, à savoir un comportement lithophile (pour les fO_2 < IW –2) et un comportement sidérophile (pour les fO_2 > IW –2). Le caractère lithophile de l'azote est d'autant plus important lorsque les conditions sont très réductrices (Fig. 1.17). Ce comportement est principalement lié à la spéciation de l'azote qui, en conditions réductrices se trouve

majoritairement sous la forme de complexes N-H (Dalou et al., 2017, 2019b). Cependant, Grewal et al. (2020) proposent que pour ces conditions réductrices < IW –2, l'azote peut aussi être présent sous la forme de nitrure (N^{3-}) comme discuté dans la partie précédente (1.5.2.2). La concurrence entre les groupements N-H et les nitrures en conditions réductrices dépendrait de la proportion d'hydrogène disponible dans le système (atmosphère-océan magmatique) (Grewal et al., 2020). Ainsi, la spéciation de l'azote couplée à la fO_2 de l'océan magmatique, jouerait un rôle majeur dans le fractionnement élémentaire entre la phase silicaté et métallique lors de la phase de différenciation planétaire noyau-manteau.

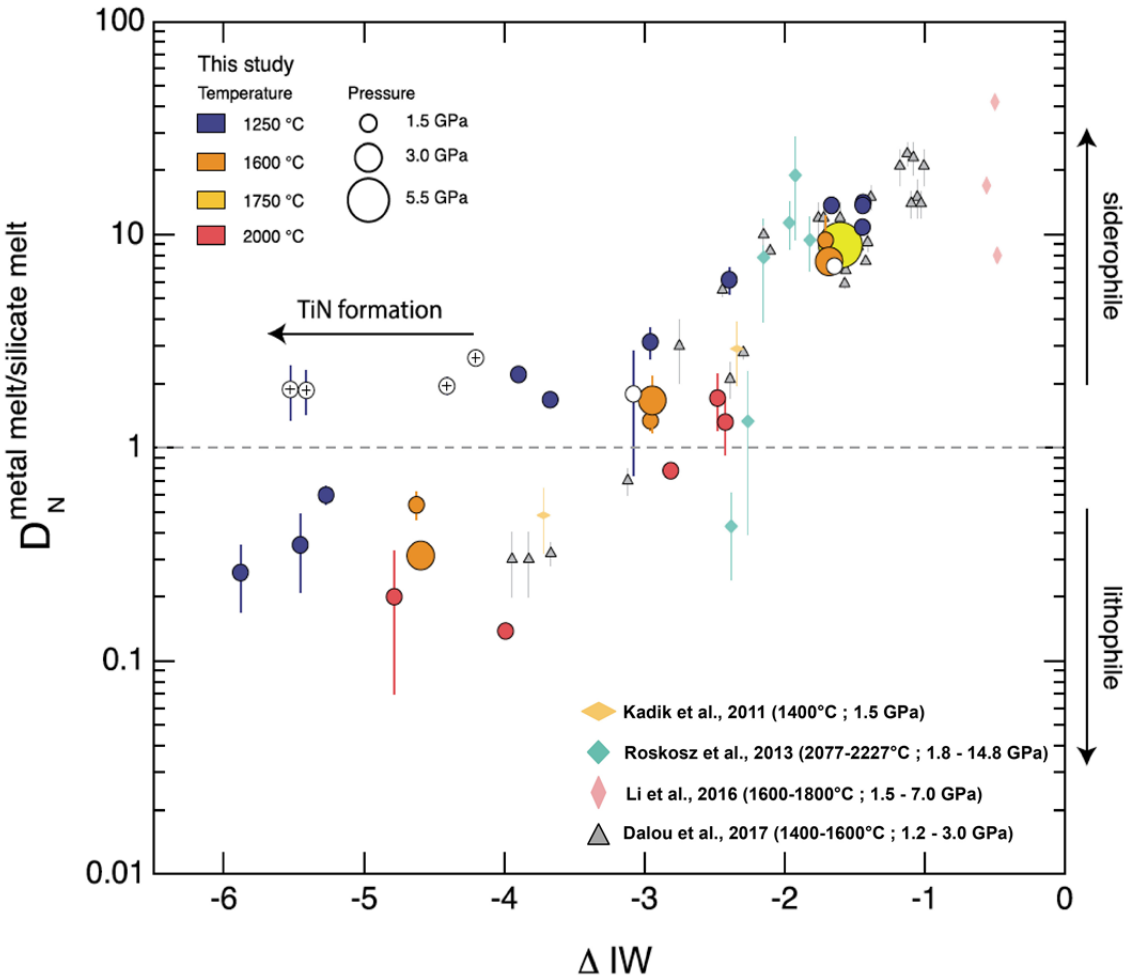

Figure 1.17: *Evolution du coefficient de partage métal-silicate de l'azote en fonction de la fugacité en oxygène, de la température et de la pression (d'après Speelmanns et al., 2019).*

D'après les données de la littérature, pour des conditions relativement oxydantes > IW –1.5, l'azote serait donc principalement présent dans les silicates fondus sous la forme N_2, avec la contribution de complexes N-O et C-N (Roskosz et al., 2006; Li et al., 2015; Grewal et al., 2020). Pour des conditions plus réductrices comprises entre IW –3 et IW –1.5 l'azote serait

majoritairement dissout sous forme de complexes N-H comme par exemple NH^{2-}et NH_2^- (Mysen et Fogel, 2010; Kadik et al., 2015; Li et al., 2015; Mosenfelder et al., 2019; Dalou et al., 2017; 2019b; Grewal et al., 2020). Enfin, pour les conditions les plus réductrices < IW –3, l'azote serait essentiellement incorporé dans les silicates fondus sous la forme de nitrure (Roskosz et al., 2006; Grewal et al., 2020). Un modèle de spéciation de l'azote dans l'océan magmatique a récemment été proposé en fonction des conditions de fugacité en oxygène par Grewal et al. (2020) (Fig. 1.18). Ce modèle s'appuie essentiellement sur des données à haute pression, comprises entre 1 et 7 GPa et des températures allant de 1500 à 2200°C. Ce modèle ne reflète donc pas directement l'interaction entre la surface de l'océan magmatique et l'atmosphère primitive, mais plutôt ce qui se produit plus en profondeur (> 30 km).

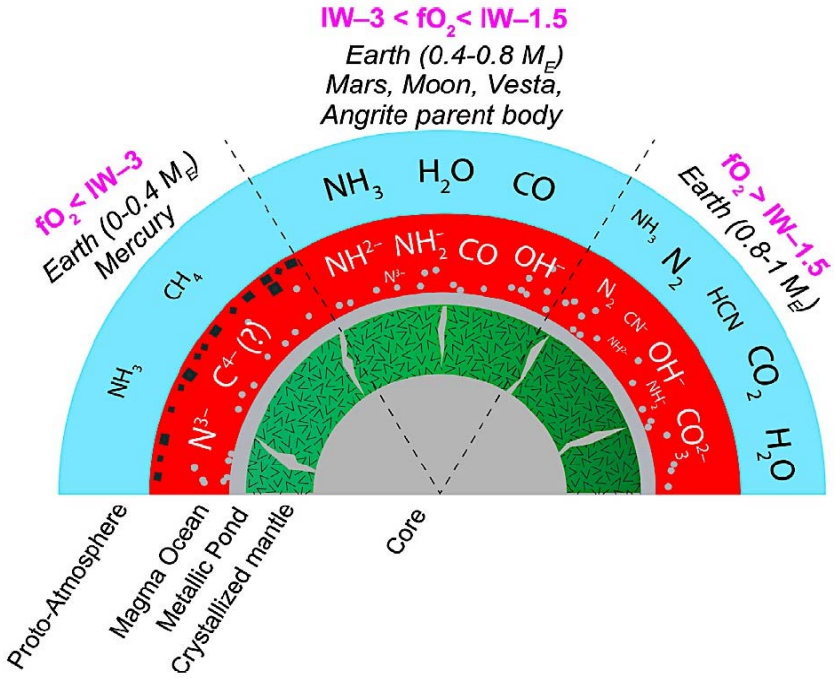

Figure 1.18: *représentation schématique de la répartition potentielle des éléments volatils C-O-N-H dans différents scénarios d'océans magmatiques et les effets sur la proto-atmosphère formée durant le dégazage de l'océan magmatique (d'après Grewal et al., 2020). Ce modèle peut-être appliqué aux différents objets rocheux du système solaire interne. Les rectangles noirs au niveau du modèle le plus réduit correspondent au graphite flottant à la surface de l'océan magmatique. Les nodules gris correspondent eux à des agrégats de fer.*

1.5.4 Conditions redox du manteau terrestre

La fO_2 contrôle les interactions physiques et chimiques au sein du manteau terrestre mais aussi entre le manteau et la surface (Frost, 1991). Nous avons vu dans les parties précédentes que la fO_2 est un paramètre clé influençant la solubilité et le comportement de

l'azote dans les silicates fondus, mais aussi, comme proposé par Ballhaus et Frost, (1994) et Frost et McCammon, 2008, ceux d'autres éléments volatils comme C, O et H. La fO_2 du manteau terrestre de son accrétion à aujourd'hui est débattue et différentes gammes redox sont proposées. Le potentiel redox du manteau terrestre est déterminé principalement à partir de la teneur en Fe^{2+} par rapport au Fe^{3+} dans les silicates fondus naturels et synthétiques, avec le rapport $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ augmentant avec la fO_2 (e.g., Sack et al., 1980; Zhang et al., 2017). L'état redox du manteau actuel est censé être reflété par le degré d'oxydation des MORB étant compris entre FMQ et FMQ –2.5 (avec FMQ représentant le tampon Fayalite-Magnetite-Quartz selon la réaction $3Fe_2SiO_4 + O_2 = 2Fe_3O_4 + 3SiO_2$; équivalent à IW +3.5, pour P = 1 bar et T = 1425°C). Cependant, plusieurs études proposent que la fO_2 du manteau actuel diminue avec la profondeur (e.g., O'Neill et al., 1993; Frost et al., 2004; Frost et McCammon, 2008). Basé sur des données obtenues dans des MORB, des péridotites à grenats, le manteau supérieur (de 30 à 200 km de profondeur; représenté par des pressions comprises entre 1 et 6 GPa) présenterait des fO_2 comprises entre FMQ +2 et FMQ –2 (Frost et McCammon, 2008). Plus en profondeur, au niveau du manteau supérieur profond et de la zone de transition, la fO_2 est estimée être autour du tampon IW (Frost et McCammon, 2008). Enfin, la fO_2 du manteau inférieur est estimée comme étant comprise entre IW et IW –1.5 (Frost et McCammon, 2008). D'après les travaux de Hirschmann, (2012), Li et al. (2015), Li et al. (2016), Dalou et al. (2017), Speelmanns et al. (2019) et Grewal et al. (2020), l'azote (lithophile pour des fO_2 < IW –2 et sidérophile pour des fO_2 > IW –2) aurait un comportement sidérophile dans les conditions redox du manteau actuel. Cependant, basé sur une étude portée sur le cerium dans des zircons de magma Hadéen, l'état redox du manteau terrestre primitif se serait oxydé au cours du temps, allant de IW –2 à IW +3 en 200 Ma (Trail et al., 2011). Cette oxydation mantellique serait liée, à l'augmentation de la masse terrestre durant son accrétion (e.g., Wade and Wood, 2005; Rubie et al., 2011; Cartier et al., 2014), à la réduction de H_2O en H_2 lors des processus de différenciation (Ringwood 1997; O'Neill, 1991), aux processus de subduction lorsque la Terre s'est refroidie (Kasting et al., 1993), et/ou encore à la cristallisation de l'océan magmatique (Wade et Wood, 2005). D'après des modélisations portées sur la variation du redox de la BSE durant l'accrétion terrestre et durant le/les épisodes d'océan(s) magmatique(s), des conditions encore plus réductrices comprises entre IW –5 et IW –2 sont proposées (Fig. 1.19) (Wade et Wood, 2005; Rubie et al., 2011; Cartier et al., 2014; Zhang et al., 2017). Durant son accrétion, la Terre primitive présentait sans doute des conditions favorables à l'incorporation de l'azote dans la phase silicatée. Enfin, contrairement au manteau actuel, la fO_2 de l'OM terrestre augmenterait avec la profondeur, proposant ainsi à la surface

les conditions les plus réductrices, étant estimées proches de IW –5 et approximant IW –2 à 700 km de profondeur dans le modèle de Zhang et al. (2017), considérant que le métal est déjà ségrégé à la base de l'OM.

Les différents changements d'état redox du manteau terrestre (Fig. 1.19) auraient donc eu une influence sur le comportement de l'azote durant l'accrétion terrestre étant donné que celui-ci est lithophile pour des fO_2 < IW –2 et sidérophile pour des fO_2 > IW –2 (Hirschmann, 2012; Li et al., 2015; Li et al., 2016; Dalou et al., 2017; Speelmanns et al., 2019; Grewal et al., 2019a, 2020).

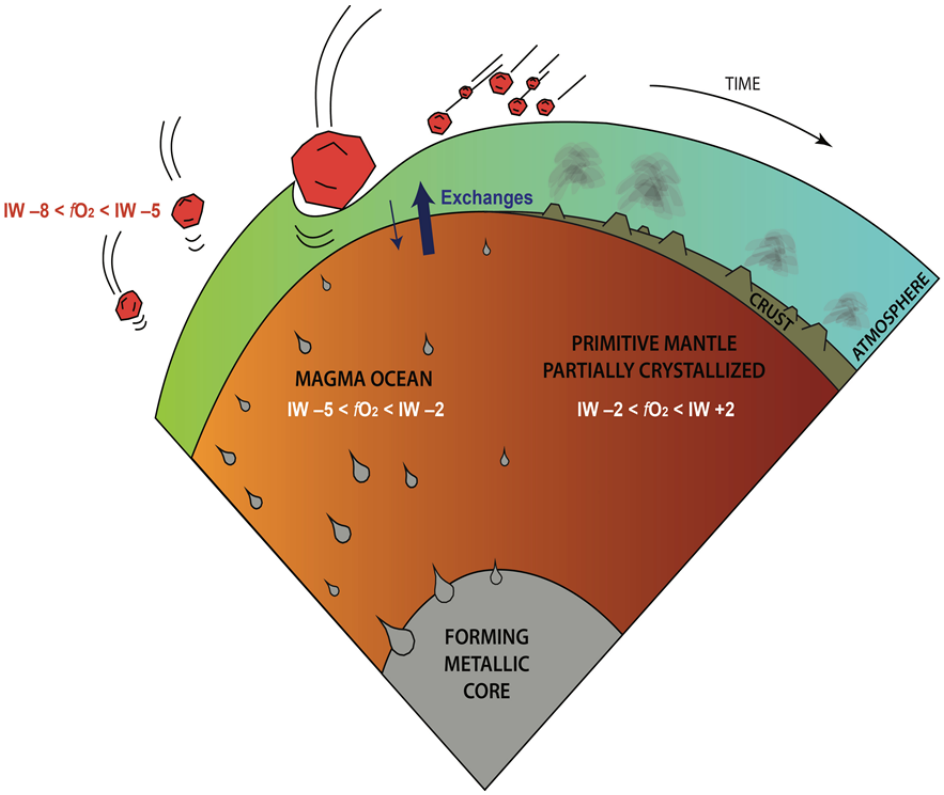

Figure 1.19: *Représentation schématique de l'évolution de la fO_2 de l'océan magmatique durant l'accrétion terrestre jusqu'à la cristallisation partielle du manteau primitif (d'après les modèles de Rubie et al., 2011; Cartier et al., 2014). Cette figure est adaptée à partir des travaux de C. Dalou et R. Dennen.*

1.5.5 La diffusion

1.5.5.1 Introduction à la diffusion

La diffusion joue un rôle fondamental dans la majorité des processus géologiques et en particulier durant les processus magmatiques. En effet, les données de diffusion sont convoitées pour une multitude d'application comme la modélisation des échanges entre

différents réservoirs terrestres (e.g., silicates solides ou fondus, gaz), la zonation élémentaire dans les minéraux, le contrôle de la taille des bulles durant les processus volcaniques, et par conséquent sur les processus influençant les éruptions volcaniques (Zhang et Cherniak, 2010).

La diffusion est au premier ordre due à l'activation thermique à l'échelle atomique du mouvement des particules (e.g., atomes, molécules) dans divers types de matériaux (vitreux, cristallisés, fondus ou même gazeux). Plusieurs méthodes existent pour étudier la diffusion des éléments dans différents types de matériaux comme par exemple les expériences d'émanation qui consistent à chauffer progressivement un échantillon dans le but de faire diffuser les gaz qu'il contient (e.g., Amalberti et al., 2016). De même, de nombreuses équations permettant de contraindre la diffusion sont disponibles dans la littérature (e.g., Carslaw et Jaeger, 1959; Crank, 1975; Zhang et Cherniak, 2010). La plupart de ces équations découlent des travaux d'Adolph Fick à partir des travaux de Fourier sur la conduction de la chaleur, et dérivent de la première loi de Fick suivante (Eq.1.10), valable pour les milieux isotropes :

$$J = -D\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right) \quad \text{(Equation 1.10)}$$

Avec J le flux diffusif par unité de section, D le coefficient de diffusion, C la concentration de l'élément considéré, x la distance effective de la diffusion et $\partial C/\partial x$ le gradient de concentration. Le flux est généralement exprimé en $g.s^{-1}.m^{-2}$ et le coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$. La seconde loi de Fick permet d'exprimer quant à elle l'évolution d'un profil de concentration en fonction du temps (Eq. 1.11):

$$\left(\frac{\partial C(x,t)}{\partial t}\right) = D\left(\frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2}\right) \quad \text{(Equation 1.11)}$$

Avec t le temps, et D indépendant des paramètres C et x. Pour l'étude de la diffusion en coordonnées sphériques (e.g., Behrens et Stelling, 2011), le paramètre x est remplacé par r, le rayon de la sphère, donnant l'équation suivante (Eq. 1.12):

$$\left(\frac{\partial C(r,t)r}{\partial t}\right) = D\left(\frac{\partial^2 C(r,t)r}{\partial x^2}\right) \quad \text{(Equation 1.12)}$$

Enfin les différentes expériences montrent que D suit une loi d'Arrhenius décrite par l'équation suivante (Eq. 1.13):

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{(Equation 1.13)}$$

Avec D_0 le facteur pré-exponentiel ($m^2.s^{-1}$) correspondant à la valeur de D lorsque $T \rightarrow \infty$, Ea l'énergie d'activation ($J.mol^{-1}$), R la constante des gaz parfaits (8.314 $J.mol^{-1}.K^{-1}$) et T la température (K). Grâce aux paramètres D_0 et Ea, il est possible de déterminer la valeur du coefficient de diffusion (D) pour une température donnée. En reportant le coefficient de diffusion dans un diagramme d'arrhenius, log(D) vs 1000/T (Fig. 1.20 et 1.21), la pente de la régression linéaire permet d'obtenir le rapport $-Ea/R$ et l'ordonnée à l'origine permet d'en déduire le facteur pré-exponentiel (log D_0). Ces différents paramètres ont été obtenus pour la plupart des éléments volatils (e.g., H_2O, CO_2, gaz rares) mais l'azote reste un élément pour lesquels ces paramètres de diffusion sont extrêmement limités.

1.5.5.2 Diffusion de l'azote dans les silicates fondus et vitreux

La diffusion des éléments volatils présente des applications importantes dans la compréhension des échanges entre les différents réservoirs terrestres et processus géologiques. Une des applications des plus répandue concerne le dégazage des liquides/verres silicatés (e.g., Zhang et Stolper, 1991; Zhang et Cherniak, 2010). En effet, le dégazage magmatique de volatils (H_2O, CO_2, N_2, gaz rares) vers l'atmosphère terrestre joue un rôle majeur dans l'évolution de la composition de l'atmosphère (Gaillard et Scaillet, 2014). Le dégazage des magmas est principalement contrôlé par la diffusion (e.g., Verhoogen, 1951; Gardner et al., 1996; Zhang et Stolper, 1991). La diffusivité d'une grande partie des éléments volatils (e.g., H_2O, CO_2, gaz rares) est relativement bien contrainte aujourd'hui pour différents types de silicates fondus naturels (e.g., basalte, andésite, rhyolite) (Zhang et Stolper, 1991; Baker et al., 2005; Zhang et Ni, 2010; Lux, 1987; Roselieb et al., 1995; Amalberti et al., 2018), alors que l'azote ne présente dans la littérature aucune donnée adaptée à un contexte naturel. En effet, il existe dans la littérature uniquement des données de diffusion de l'azote dans des silicates fondus d'intérêt industriels (Frischat et al., 1978) mais qui restent cependant très limitées.

Le comportement de l'azote sous la forme N_2 durant les processus magmatiques est souvent comparé à celui de l'argon (Marty, 1995; Miyazaki et al., 1995, 2004) de par leurs tailles comparables (Hirschfelder et al., 1954) et leurs solubilités similaires dans les silicates

fondus de type MORB (cf. Fig. 15; partie 1.5.2.2). Cependant, une différence du rapport N/Ar est observée au niveau du manteau ($N_2/^{36}Ar > 10^6$; déterminé à partir des verres de type MORB) et de l'atmosphère terrestre ($N_2/^{36}Ar \sim 10^4$) (Marty, 1995; Marty et al., 1995; Marty et Humbert, 1997). Cette différence de rapport $N_2/^{36}Ar$ peut être due à un déséquilibre cinétique durant la formation et l'évolution de l'atmosphère terrestre lors du dégazage mantellique (Marty et al., 1995), ou indique des histoires distinctes pour ces deux réservoirs (Marty et Humbert, 1997). La détermination du coefficient de diffusion de l'azote dans les verres et les silicates fondus pourrait alors apporter des réponses plus précises quant à ce fractionnement.

De plus, comme décrit dans les parties 1.5.2 et 1.5.3, l'azote présente une spéciation plus complexe en fonction des conditions redox et de la composition du milieu d'interaction (gas-liquide-solide). Etant donné que la spéciation des éléments sensibles aux différentes conditions redox présentent des variations de coefficient de diffusion (Friscchat et al., 1978; Zhang et Ni, 2010), la diffusion de l'azote devrait par conséquent être aussi affectée et présenter des différences par rapport à la diffusion de l'argon. L'étude de Frischat et al. (1978) portait sur la diffusion moléculaire N_2 et chimique N^{3-} de l'azote dans des liquides silico-sodocalcique (SiO_2-Na_2O-CaO) dans le but d'étudier l'apparition des bulles dans les liquides et verres silicatés industriels (cf. partie 1.5.2.1). Le but de cette étude était de comparer la diffusion de l'azote sous la forme N_2 et de nitrures (N^{3-}) dans les liquides sodocalcique de 1000 à 1400°C. La diffusion de N_2 a été étudiée par expériences de dégazage d'un verre qui a été pré-saturé en azote sous la forme N_2 durant 24h. Ces verres ont ensuite été fondus dans des creusets Au-Pt puis placé dans un four sous atmosphère oxygénée. L'échantillon est chauffé à différentes températures par induction et les teneurs en azote extraites par dégazage sont déterminées par chromatographie gazeuse. En ce qui concerne la diffusion de N^{3-}, de la poudre de nitrure de silicium est directement mélangé avec la poudre de verre sodocalcique puis fondue dans un creuset Pt-Au. Le verre obtenu est ensuite recuit de 965 à 1325°C dans son creuset d'origine sous une atmosphère Ar-H_2. Le cylindre de verre est ensuite découpé à la scie et les teneurs en azote présentes dans les différentes sections de verre sont analysées chimiquement (par procédé Kjeldahl). Les résultats obtenus montrent que la diffusion de l'azote sous la forme N_2 semble être légèrement plus rapide que la diffusion de l'azote sous la forme N^{3-} (Fig. 1.20). Ce résultat prouve ainsi que l'effet de la spéciation de l'azote joue un rôle sur la vitesse de diffusion dans les silicates fondus. Cependant, ces résultats sont valables pour des silicates fondus industriels qui ne sont pas représentatif de ce que l'on retrouve dans la nature. Etant donné que l'effet de la composition du silicate fondu joue un rôle majeur sur la vitesse de diffusion des autres éléments (e.g., les gaz rares ou H_2O; Behrens, 2010; Zhang

et Ni, 2010), des données supplémentaires doivent être obtenues pour des systèmes naturels dans le but de contraindre les échanges azotés entre l'atmosphère et la Terre silicatée. Par exemple, le paramètre log *D* de l'argon augmente pour une même température avec le NBO/T (Behrens, 2010; Spickenbom et al., 2010). Pour une température de 1400°C (1000/*T* = 0.6; avec *T* la température en K) le paramètre log *D* varie de ~ –11 (pour un NBO/T = 0) à ~ –10 (pour un NBO/T = 0.2) (Behrens, 2010; Spickenbom et al., 2010).

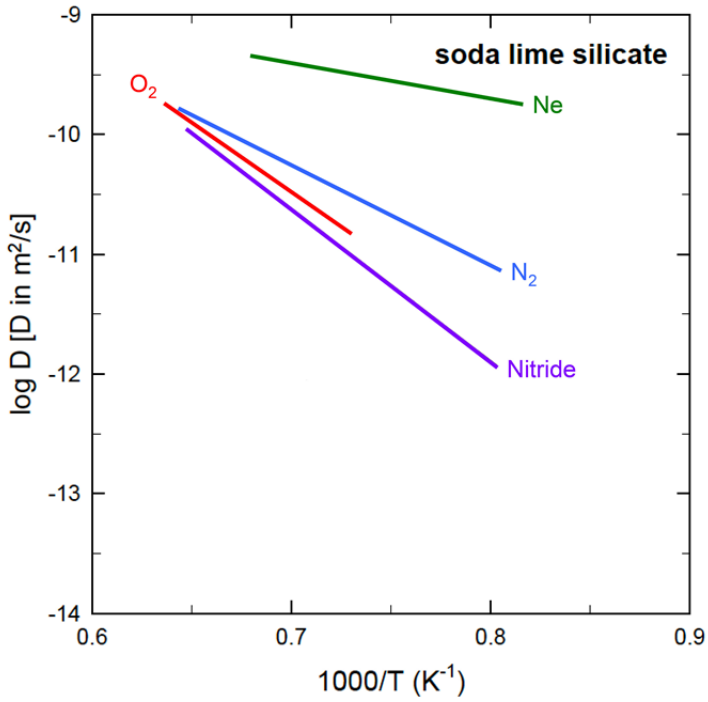

Figure 1.20: *Comparaison de la diffusion du Ne, de O_2, N_2 et N^{3-} dans les liquides sodo-calciques modifiée d'après Frischat et al. (1978) et Behrens, (2010).*

En ce qui concerne la diffusion de l'azote dans les verres silicatés naturels, aucune donnée n'est présentée dans la littérature. Cependant, une étude récente a proposé des coefficients de diffusion de l'azote dans des minéraux (orthoclase, quartz, olivine et clinopyroxène) (Fig. 1.21) (Watson et al., 2019). Pour cette étude, Watson et al. (2019) ont réalisé deux types d'expériences de diffusion ("in-diffusion") de l'azote dans les 4 minéraux d'intérêts, de 1 bar à 1 GPa, i) par fusion de NH_4Cl dans des ampoules de silice; ii) par implantation ionique de N^+. Même si aucune analyse de spéciation de l'azote n'a été menée, le mécanisme d'incorporation privilégié dans cette étude se trouve être la substitution de K^+ par NH_4^+, comme décrit par Mookherjee et al. (2005) ou Busigny et Bebout (2013), même si les molécules N_2 et NH_3 sont aussi été estimées stables dans les fluides profonds (de 1 à 5 GPa) (Mikhail et al., 2017).

Enfin, les analyses des teneurs en azote d'échantillons extraterrestres consistent à chauffer l'échantillon d'intérêt par palier de température (Becker et al., 1976; Des Marais, 1983; Matthew et Marti, 2001a; Füri et al., 2015). Le but du chauffage par pallier est d'extraire les différents composants de l'azote avec: l'azote piégé à la surface de l'échantillon (e.g., contamination atmosphérique et contribution du vent solaire), l'azote dit indigène (spécifique à l'échantillon), et l'azote cosmogénique (produit dans l'échantillon par rayonnements cosmiques). Par exemple, pour des échantillons lunaire, l'azote indigène serait extrait pour des températures comprises entre 700 et 1100°C et pour les météorites martiennes à des températures ≥400°C (Mathew et Marti, 2001a-b). Cette méthode d'extraction implique un besoin de contrainte de la diffusion de l'azote dans le but de pouvoir définir et interpréter les signatures azotées caractérisant les différents paliers de température.

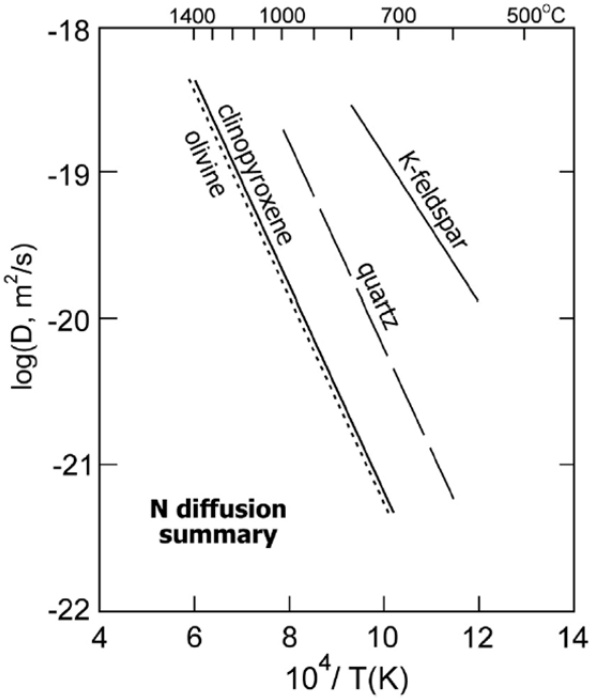

Figure 1.21: *Evolution du coefficient de diffusion de l'azote en fonction du rapport $10^4/T$ pour les quatre phases minérales olivine, clinopyroxène, quartz et feldspath potassique (Watson et al., 2019).*

1.6 Positionnement du sujet de thèse

1.6.1 Conclusion de l'étude bibliographique

Parmi les éléments volatils (H, C, N, gaz rares), l'azote est l'élément le plus abondant dans l'atmosphère terrestre et se trouve être déterminant en ce qui concerne l'émergence et l'évolution de la vie sur Terre. Son origine et son évolution sur Terre est cependant aujourd'hui très controversée, avec plusieurs hypothèses possibles, toutes liées aux processus d'accrétion planétaire. En effet, les processus planétaires, tels que les phases d'océan magmatique, ou encore les impacts météoritiques auraient joué un rôle capital dans la distribution des éléments volatils sur Terre et d'un point de vue plus général, au niveau des autres corps planétaires du système solaire interne (e.g., Hirschmann, 2016). Lorsque l'on normalise les teneurs en éléments volatils de la Terre silicatée actuelle à celles des chondrites de type CI/CM, on peut noter un déficit d'un ordre grandeur de l'azote par rapport aux autres éléments volatils (e.g., Marty et al., 2012). Le concept d'azote manquant sur Terre peut alors être expliqué de différentes manières comme par exemple, l'échappement du gaz de la proto-atmosphère vers l'espace ou alors par le piégeage d'importantes quantités d'azote dans le manteau et/ou le noyau terrestre (cf. parties 1.3.3 et 1.4.2). Il est alors important d'étudier les processus ayant pu affecter l'abondance et la distribution de l'azote sur Terre depuis son accrétion jusqu'à aujourd'hui. Cependant les mécanismes gouvernant les échanges de l'azote entre les différents réservoirs terrestres (atmosphère, manteau, noyau) sont aujourd'hui peu connus. Contraindre le comportement de l'azote (solubilité, spéciation et diffusion) dans les silicates fondus est alors essentiel à la compréhension de sa distribution et de ses échanges entre les différents réservoirs terrestres au cours de l'histoire de la formation de la Terre. Aujourd'hui, peu de données sont disponibles en ce qui concerne la solubilité de l'azote à basse pression et surtout, aucune donnée de diffusion de l'azote dans les silicates fondus naturels n'est reportée.

1.6.2 Objectifs de la thèse

Les objectifs de cette thèse sont focalisés sur la caractérisation du comportement de l'azote dans les verres silicatés et les silicates fondus dans le but de déterminer quels sont les paramètres physico-chimiques influençant les échanges azotés entre les différents réservoirs terrestres et particulièrement entre la Terre silicatée et l'atmosphère (Fig. 1.22). L'idée du

premier volet de cette thèse, présentée dans le chapitre 3, est alors de s'intéresser à la solubilité et la spéciation de l'azote dans les silicates fondus en faisant varier différents paramètres comme la fO_2 et la composition des silicates. En effet, les données sur la solubilité de l'azote à basse pression (partie 1.5.2.2) présentent dans la littérature peu d'informations adaptées aux conditions à la surface d'un océan magmatique terrestre. Par exemple, les compositions de silicates fondus dans la littérature sont relativement polymérisées avec des NBO/T < 1.2 (e.g., Humbert, 1998) alors que l'océan magmatique est supposé être très dépolymérisé avec des NBO/T ~ 2 (e.g., Javoy et al., 2010; Hirschmann, 2016; Grewal et Dasgupta, 2019). Ces données sont fondamentales à la compréhension des échanges azotés durant les phases d'accrétion planétaire.

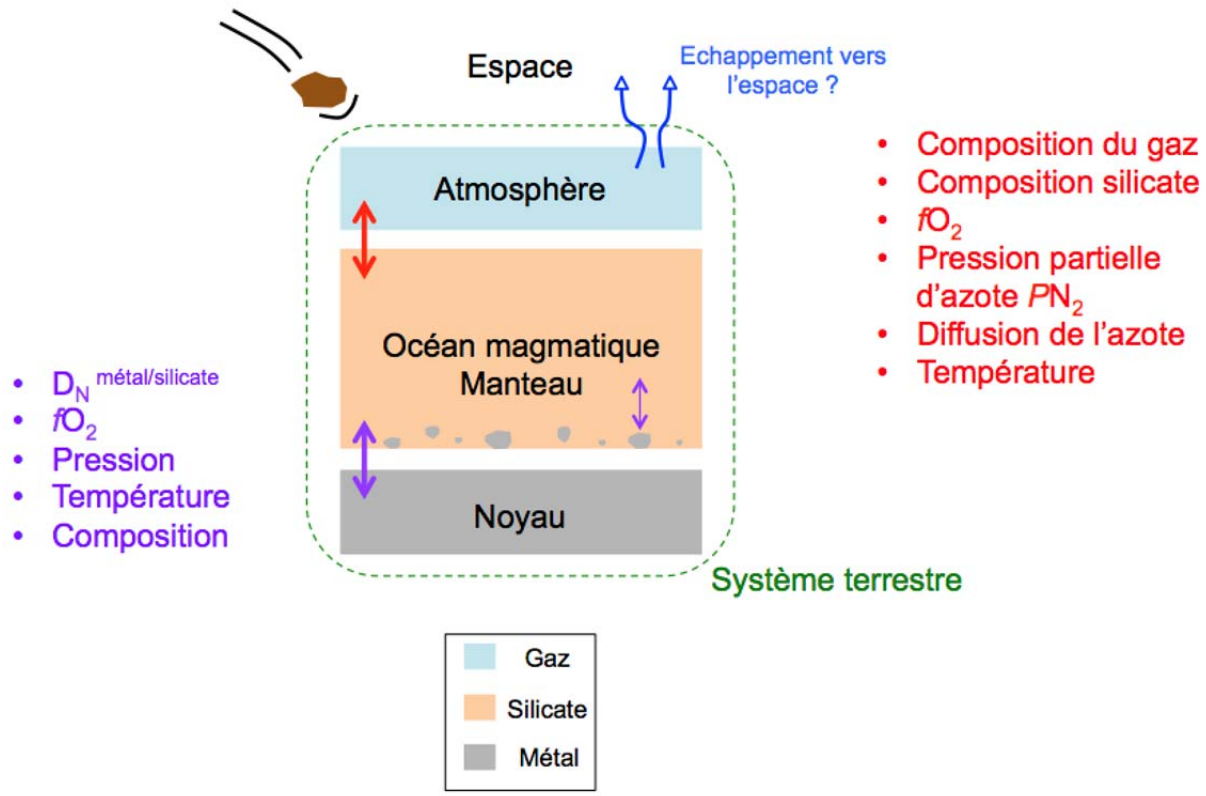

Figure 1.22: *représentation schématique de l'interaction entre les différents réservoirs terrestres. Les échanges entre l'atmosphère et l'océan magmatique sont représentés en rouge tout comme les paramètres influençant les échanges à la surface. Les interactions métal-silicate représentées en violet, et développées dans les parties 1.4.2 et 1.5.3 seront discutées et mis en lien avec les données obtenues à basse pression.*

La seconde partie de la thèse est focalisée sur la diffusion de l'azote dans les verres et les silicates fondus. Comme décrit ci-dessus (partie 1.5.5.2), aucune donnée portée sur la diffusion de l'azote dans les silicates fondus naturel n'est présentée dans la littérature alors que

la diffusivité de cet élément joue un rôle fondamental dans l'établissement de la composition de l'atmosphère actuelle dont la composition est dominée par cet élément volatil. Les objectifs de ce deuxième volet de thèse sont d'apporter les premières contraintes cinétiques à la diffusion de l'azote dans les verres silicatés et les silicates fondus pour des compositions analogues à ce qui est observable dans la nature. Ces résultats permettront d'étudier les échanges représentés en rouge sur la figure suivante (Fig. 1.22) mais aussi, d'un point de vue plus technique, les températures nécessaires au dégazage de l'azote dans les échantillons naturels. Cette partie fera l'objet du chapitre 4 de cette thèse.

1.6.3 Approche expérimentale et analytique

L'étude expérimentale est le seul moyen de reproduire et d'étudier le comportement de l'azote durant les différentes phases d'accrétion de la Terre. Des expériences en fours verticaux ont été réalisées afin de reproduire à moindre échelle, des conditions comparables à celles de la surface de la Terre primitive. Les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques, comme la tomographie à rayons X pour la caractérisation de la structure interne des charges obtenues, la µ-sonde électronique pour la composition en éléments majeurs des verres, la microscopie électronique à balayage (MEB) pour caractériser la texture et la composition des charges expérimentales, et la spectroscopie Raman pour la spéciation de l'azote dans les verres silicatés. Les teneurs en azote seront quant à elles obtenues par spectrométrie de masse gaz rares (VG-5400 et Noblesse HR) avec le développement des analyses en teneurs en azote sur le Noblesse HR étant arrivé en cours de thèse au CRPG et par SIMS (spectrométrie de masse des ions secondaires - Cameca 1280 HR2). Enfin, plusieurs travaux présentés ci-dessus ont été menés sur le comportement de l'azote lors des différents processus planétaires, et seront discutés dans les prochaines parties avec, comme objectif d'apporter des informations clés au comportement de l'azote durant les différents processus planétaires.

Chapitre 2

Matériel et méthodes

2.1. Synthèse des verres silicatés

2.1.1 Choix et synthèse des compositions de départ

Afin d'étudier l'effet de la composition sur la solubilité de l'azote, 7 compositions différentes ont été préparées avec différentes proportions en éléments majeurs (à savoir SiO_2, Al_2O_3, CaO et MgO) et en éléments alcalins (Na_2O et K_2O) (Tableau 2.1).

Tableau 2.1: *Composition moyenne (en pds. %) obtenues par microsonde électronique des différents verres de départ utilisés pour les différentes expériences. L'incertitude (1 SD) entre parenthèse affecte uniquement le dernier chiffre. Avec "s.l.d." = sous la limite de détection.*

Echantillon	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total (%)
AND1	53.6(2)	20.7(2)	9.9(1)	15.0(1)	0.45(7)	0.16(2)	99.8
KH/C1	9.2(1)	46.3(3)	4.7(1)	39.5(3)	s.l.d.	s.l.d.	99.7
KH/C2	29.8(3)	35.0(2)	3.6(1)	30.1(2)	0.78(7)	0.18(1)	99.5
KH/C3	49.1(4)	25.1(1)	2.6(1)	21.3(2)	0.71(3)	0.92(3)	99.7
KH/C4	67.0(3)	14.9(2)	1.5(1)	12.5(3)	1.12(7)	1.13(5)	98.2
CC3	52.0(4)	22.8(2)	5.2(1)	19.6(2)	0.47(6)	0.16(2)	100.2
MCE1	61.9(9)	23.5(8)	2.1(1)	1.8(2)	9.3(1)	s.l.d.	98.6
MO2	47.4(7)	4.6(3)	19.8(3)	26.1(4)	s.l.d.	s.l.d.	97.9

Pour synthétiser ces différentes compositions, les différents mélanges d'oxydes purs (SiO_2, Al_2O_3, MgO, K_2O et Na_2O) et de carbonate ($CaCO_3$) sous forme de poudre sont mises dans un four à moufle GERO HTK 8.4 à 1000°C durant une nuit pour décarbonatation, mais aussi dans le but d'éliminer les éventuels résidus d'eau. La seconde étape consiste à peser à l'aide d'une balance Mettler-Toledo de type AG204, les poudres dans les proportions requises pour obtenir la composition de verre souhaitée. Ce mélange de poudre est ensuite broyé et homogénéisé dans un mortier en agate. De l'éthanol est incorporé à la poudre puis flambé afin d'éliminer les carbonates résiduels. Les poudres vont ensuite subir 2 à 3 cycles d'homogénéisation se déroulant en plusieurs étapes:

- Le mélange de poudre est ensuite placé dans un creuset de platine puis fondu dans un four à moufle GERO HTK 8.4 à 1500°C pour former le verre de base (Fig. 2.1). La durée et la température dans le four sont fixées en fonction de la composition et de sa température de liquidus, (ici le liquidus étant atteint pour l'ensemble des compositions à 1400°C). La durée étant ici fixée à 15 minutes pour les compositions contenant des alcalins (Na_2O et K_2O; à cause de leur évaporation à haute température, e.g.,

Tsuchiyama et al., 1981; Tissandier et al., 1998) et 3h pour les compositions sans alcalins.

- Le creuset subit ensuite, au niveau de sa partie inférieure, une trempe à l'eau permettant de figer le système sous forme de verre. La vitesse de refroidissement durant la trempe à l'eau est estimée à plusieurs centaines de degrés par secondes, cela permettant d'éviter une potentielle nucléation de cristaux. De plus, cette trempe permet aussi de fracturer le verre, qui sera alors plus facile à extraire.
- Une fois trempé, le verre est alors extrait du creuset de platine puis broyé une nouvelle fois dans un mortier en agate puis dans un broyeur vibreur automatique en agate dans le but d'assurer une bonne homogénéisation de la poudre.
- La poudre obtenue subit un second cycle de fusion puis de broyage et ainsi de suite, jusqu'à obtenir un verre translucide sans bulles. Généralement après la deuxième fusion, le verre présente des bulles beaucoup moins grossières par rapport à la première fusion (Fig. 2.1A). Les compositions les plus polymérisées nécessitent généralement plus de cycles de fusion et broyage car les bulles y sont moins effacement éliminées.
- Une fois que le verre ne présente plus de bulles, celui-ci est broyé finement sous forme de poudre qui sera utilisée pour les expériences présentées dans cette étude.

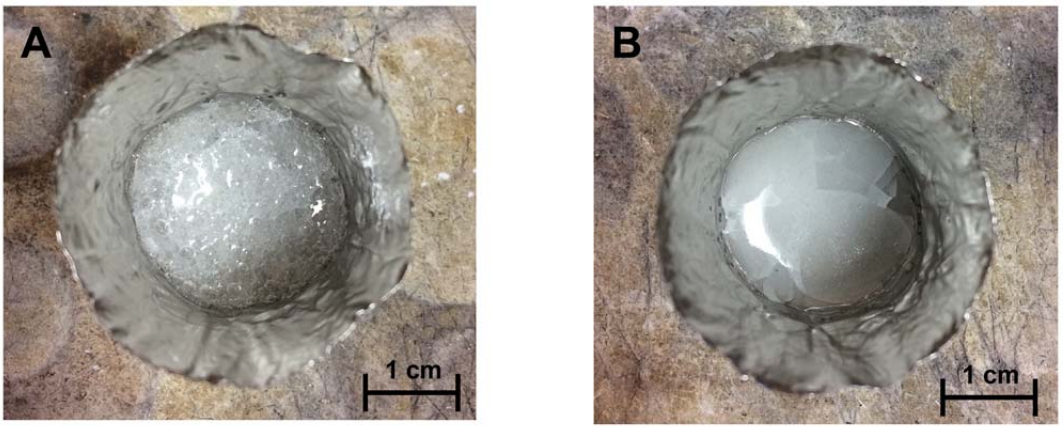

Figure 2.1: *Photos de la préparation de la composition MCE1 qui sur la photo (A) présente une multitude de bulles d'air après la première fusion alors que ces bulles sont moins grossières après un second cycle de broyage et fusion (B).*

Les différentes compositions synthétisées correspondent pour la plupart à des compositions analogues à ce qui est présent dans la nature (échantillons terrestres comme extraterrestres). Les compositions KH/C3 et KH/C4 sont comparables aux compositions des

mésostases de chondres de type I PO/POP (porphyritic olivine/porphyritic olive-pyroxene) et PP (porphyritic pyroxene (Soulié et al., 2017). Les compositions KH/C1 et KH/C2 sont elles non-représentatives d'échantillons naturels et correspondent à des compositions appauvries en SiO_2 par rapport à KH/C3 et KH/C4 qui ont été utilisées pour étudier l'effet de la proportion de SiO_2 sur la solubilité de l'azote dans les silicates fondus (les résultats d'expériences avec ces deux compositions sont présentés en annexe 2 de ce manuscrit). La composition MCE1, est enrichie en éléments alcalins par rapport aux autres compositions (Tableau 2.1) et se rapproche de la composition de mésostase de chondre de la chondrite à enstatite Sahara 97096 (Piani et al., 2016). La composition AND1 correspond à un analogue terrestre de type basalte andésitique. Enfin, la composition MO2 a été synthétisée dans le but d'avoir une composition présentant un degré de polymérisation comparable à celui de l'océan magmatique dont l'estimation de la valeur du NBO/T est donnée autour de 2 (e.g., Ringwood, 1966; Javoy et al., 2010; Hirschmann, 2016; Dasgupta et Grewal, 2019). Cette composition, comme toutes les compositions présentées ici sont simplifiées et ne contiennent pas de fer (ou de métaux en général). Cette simplification des compositions permet d'étudier exclusivement l'effet de certains oxydes sur le comportement de l'azote mais aussi de s'affranchir de certaines limitations expérimentales induites par les phases métalliques comme le fer. En effet, le fer est réputé pour être un élément pouvant fractionner durant les expériences, avec le platine par exemple pour former un alliage, modifiant ainsi la composition du silicate. De plus, pour des conditions plus réductrices en creuset de graphite, le fer sera sous forme Fe^0 impliquant des coefficients de partage entre une phase silicatée et une phase métallique. L'ajout de fer dans la composition initiale rend alors le système silicaté ou métal-silicate plus complexe et la déconvolution des paramètres influençant le comportement de l'azote dans les silicates fondus serait mal contraint.

2.1.2 Synthèse des échantillons

2.1.2.1 Expériences en fours verticaux

Les différentes expériences de solubilité et de diffusion de l'azote dans les silicates fondus ont été réalisées sous atmosphère contrôlée dans un four vertical de type Nabertherm RHTV 120-300/18 et un four de type GERO HTRV 70-250 (Figure 2.2 et 2.3). Ces fours verticaux sont composés de résistances chauffantes en bisiliciure de molybdène ($MoSi_2$), entourées de briques réfractaires (Fig. 2.2B). Les parties haute et basse du four sont équipées d'une boite à eau, permettant de refroidir les joints d'étanchéités situés autour du tube en

alumine (Fig. 2.3). Ces fours présentent une entrée de gaz en bas du four par laquelle vont fluer à 300 cc/min un mélange de gaz de composition connue. La sortie se situe au niveau de l'autre extrémité du tube d'alumine, au niveau de la boite à eau de la partie haute (Fig. 2.3). Avant de réaliser des expériences, la température dans le four est calibrée en deux temps :

la première calibration consiste à déterminer la "zone chaude" du four qui peut être définie comme la partie dans le tube d'alumine présentant les températures les plus élevées. Cette partie s'étend généralement sur plusieurs centimètres (3-4 cm) et sera la zone dans laquelle les échantillons seront positionnés durant les expériences. Pour déterminer la position de cette zone, une canne ou tige en alumine avec un thermocouple (Pt-Pt rhodié à 10%) à son extrémité est plongée progressivement dans le four vertical. Cette calibration est réalisée à différentes températures (i.e., 1100°C, 1300°C et 1500°C) afin de s'assurer que cette zone est la même pour des températures variées (la température maximale de ces fours étant fixée à 1650 °C).

La seconde calibration consiste à déterminer la température exacte (à ± 1°C) au niveau de la zone chaude où l'échantillon sera positionné. Pour cette calibration, un morceau de céramique est suspendu par un fil de métal pur à l'extrémité d'une canne en alumine. L'or (température de fusion, Tf = 1064°C) et le palladium (Tf = 1555°C) sont les métaux de référence utilisés ici.

Enfin, afin de s'assurer que la température de fusion soit bien celle escomptée, deux charges de chaque métal sont testées simultanément. La température de consigne est augmentée progressivement jusqu'à la chute du fragment d'alumine. La température mesurée par le thermocouple à l'extrémité de la canne d'alumine et celle de la température de consigne (température sur l'afficheur du four) sont alors calibrées à partir de la fusion de ces métaux purs.

L'ensemble des expériences de solubilité et de diffusion a été réalisé à 1425 ± 1°C, correspondant à une température supérieure à celles des liquidus des différentes compositions présentées ci-dessus. De plus, cette température permet une comparaison directe de nos résultats avec les données figurant dans la littérature pour une gamme de composition allant des basaltes sous-saturés en silice à des basaltes saturés de type tholéiitiques (i.e., Humbert, 1998; Libourel et al. 2003).

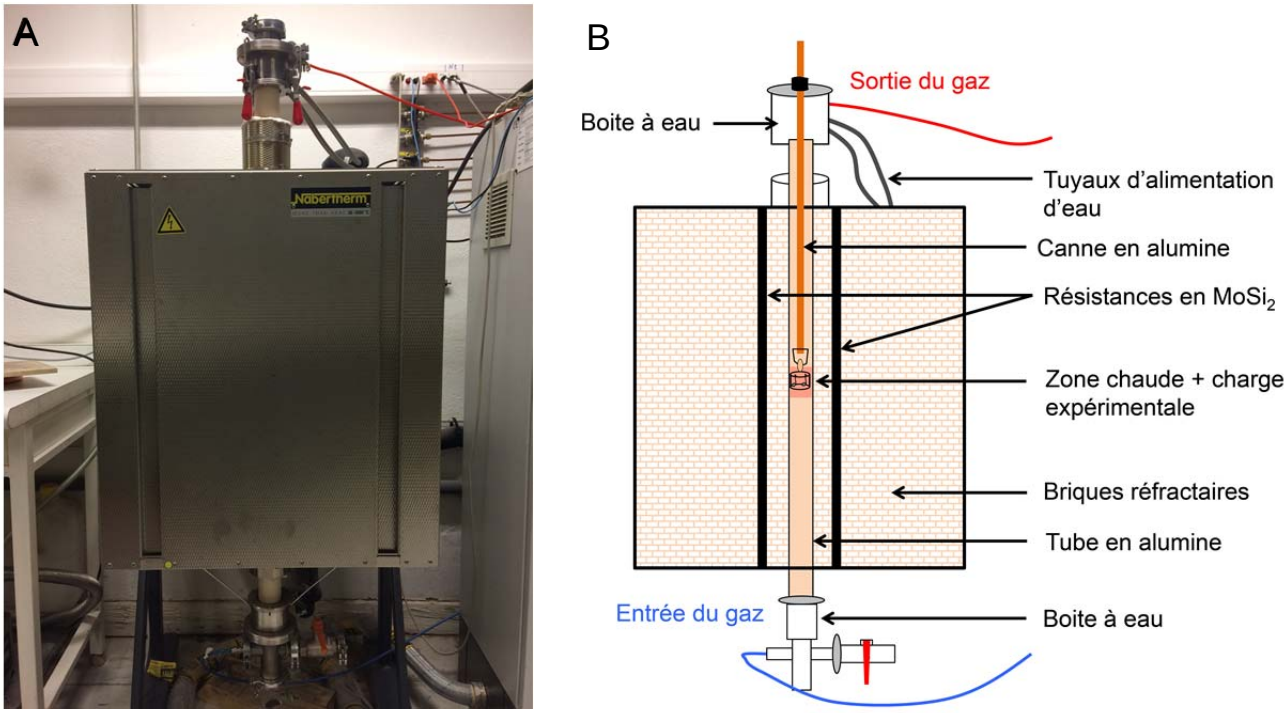

Figure 2.2: *(A) Photo et (B) schéma simplifié du Nabertherm utilisé pour les différentes expériences de synthèse des verres. Les différents composants présentés sur le schéma sont identiques pour le four de type GERO (Fig 3).*

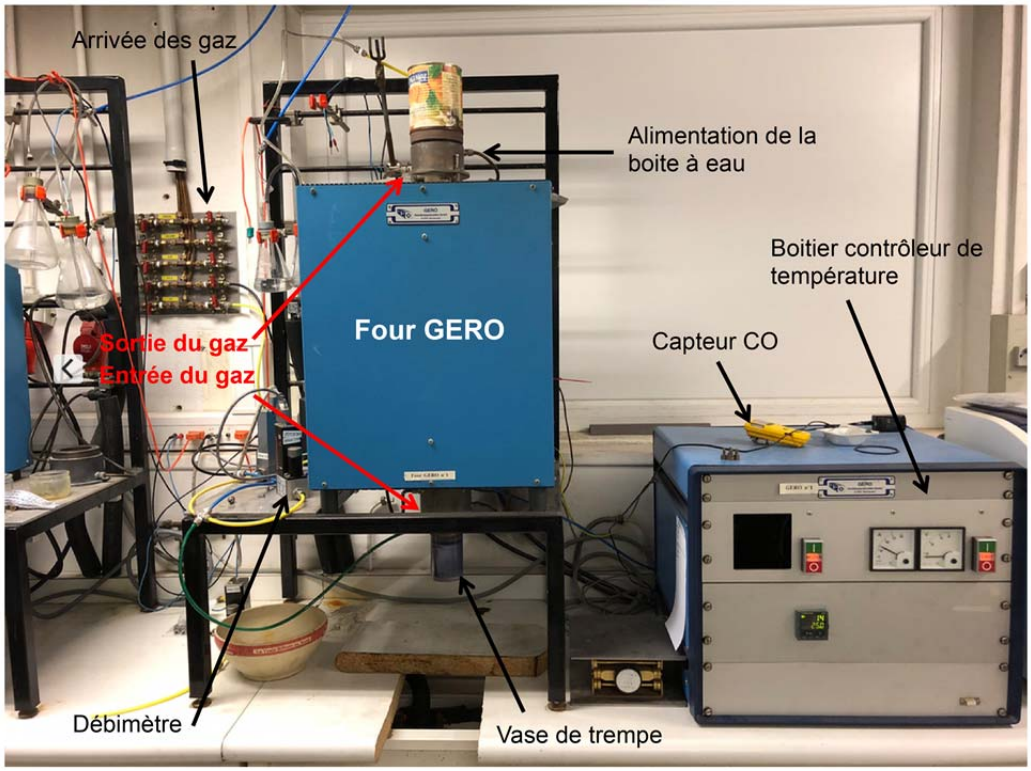

Figure 2.3: *Photo du four GERO utilisé au cours de la thèse.*

2.1.2.2 Fugacité en oxygène (fO_2) des expériences

2.1.2.2.1 Choix de la fO_2

Dans l'objectif d'étudier la solubilité de l'azote dans différents types et contextes géologiques (terrestres comme extraterrestres), et pour comprendre comment cet élément se comporte en fonction de la concentration en oxygène du milieu, une large gamme de fO_2 a été étudiée (i.e., de IW –9.2 à IW +4.1; Fig. 2.4). Cette gamme de fO_2 est similaire à celle de l'étude de Humbert (1998) (Fig. 2.4), ce qui permettra de comparer directement nos résultats avec ces travaux. La fugacité en oxygène des différents tampons redox présentés dans la Figure 2.4 peut être calculée à partir de l'équation suivante (Eq. 2.1) (Frost, 1991):

$$\log fO_2 = A/T+B+C(P-1)/T \quad \text{(Equation 2.1)}$$

Avec A, B et C des constantes thermodynamiques dépendantes du tampon redox d'intérêt (pour IW, le tampon redox de référence de cette étude, A = –27489; B = 6.702; C = 0.055; Huebner, 1971), la fO_2 et P en bars et T la température en Kelvin. Pour les conditions présentées dans cette thèse (i.e., 1425°C et 1 bar) le logarithme décimal de la fugacité en oxygène du tampon naturel IW ($2Fe + O_2 = 2FeO$) est de –9.4.

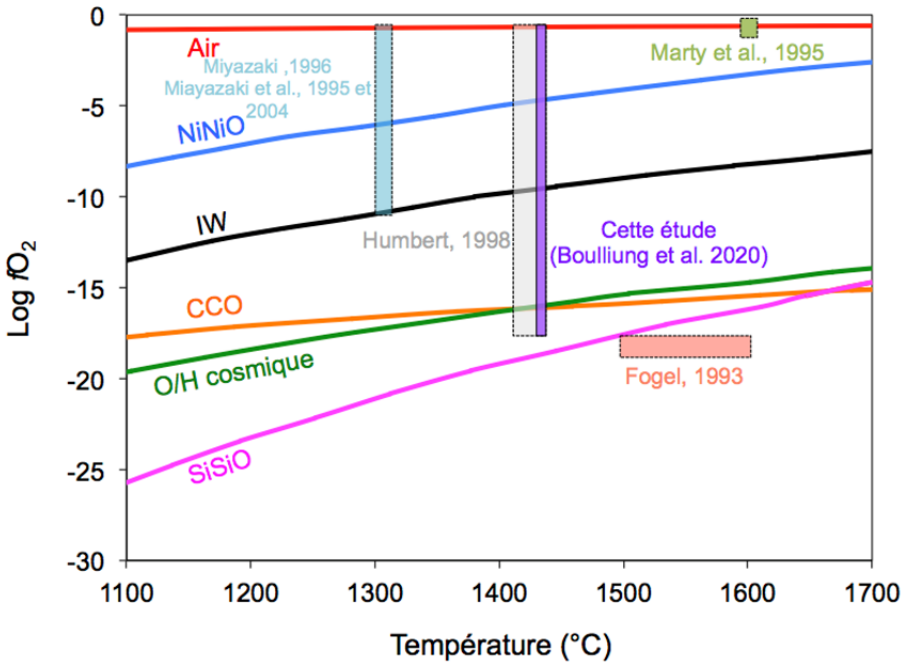

Figure 2.4: *Représentation de la variation des différents tampons redox en fonction de la température et les gammes de fO_2 et température déjà étudiées dans la littérature pour la solubilité de l'azote dans les silicates fondus.*

2.1.2.2.2 Contrôle de la fO_2

Comme mentionné ci-dessus, un flux de gaz circulant avec un débit de 300 cc/min dans les fours verticaux permet de tamponner la fugacité en oxygène dans le four. Le débit de gaz est contrôlé par des débitmètres TYLAN® (Fig. 2.3). Les gaz utilisés durant cette thèse sont le monoxyde de carbone (CO; provenant de chez MESSER®), pur à 99.997%, le dioxyde de carbone (CO_2; de chez MESSER® également) pur à 99.97% et l'azote sous la forme N_2 provient de la partie supérieure du réservoir à azote liquide situé à l'extérieur du CRPG. Les différentes proportions des gaz en fonction des fO_2 des expériences sont données dans le tableau suivant (Tableau 2.2) et ont été calculés à partir de la base de données JANAF et Thermodata.

Tableau 2.2: *Récapitulatif de l'ensemble des fugacités en oxygène de cette étude et des mélanges de gaz et supports utilisés permettant de tamponner la fO_2.*

fO_2 (IW)	log fO_2	Support de l'échantillon	CO	CO_2	N_2
IW –9.2	–18.6	Creuset en graphite	0.0500	–	0.95
IW –8	–17.4	Creuset en graphite	0.2000	–	0.80
IW –6.8	–16.2	Creuset en graphite	0.8000	–	0.20
IW –5.3	–14.7	Ruban en rhénium	0.4995	0.0005	0.50
IW –5.1	–14.5	Ruban en rhénium	0.4994	0.0006	0.50
IW –4.1	–13.5	Ruban en rhénium	0.4990	0.0010	0.50
IW –3.4	–12	Fil de platine	0.4920	0.0080	0.50
IW –2.9	–11.4	Fil de platine	0.4860	0.0140	0.50
IW –1.5	–10.4	Fil de platine	0.4300	0.0700	0.50
IW	–9.4	Fil de platine	0.3850	0.115	0.50
IW +4.1	–5.3	Fil de platine	–	–	1

2.1.2.2.3 Supports des échantillons

Les supports des échantillons doivent aussi être adaptés pour tamponner la fO_2, et sont répertoriés dans le tableau 2.2 et schématisés sur la figure suivante (Fig. 2.5). Pour les conditions les plus oxydantes (fO_2 > IW –4.1) les charges expérimentales sont montées sur fil de platine (Fig. 2.5A). Concernant les valeurs redox intermédiaires, à IW –5.1 et IW –5.3, les conditions sont trop réduites pour conserver le platine et trop oxydantes pour l'utilisation de creusets en graphite. Pour réaliser les expériences de solubilité de l'azote à IW –5.1 et IW –

5.3, des supports en rhénium (Re) sous forme de rubans ont été utilisés (Figure 2.5C). Pour les conditions redox les plus réduites de cette étude (i.e., IW –6.8; IW –8 et IW –9.2), le tampon redox se trouve dans le domaine de stabilité C/CO (carbone/monoxyde de carbone), et donc un support en graphite, en l'occurrence des creusets en graphite, sont utilisés (Figure 2.5D). En effet, le graphite permet d'être en accord avec le tampon C/CO de par la réaction suivante

$$C + 1/2\ O_2 = CO$$

avec la constante d'équilibre de cette réaction définie par l'équation suivante (Eq. 2.2),

$$fO_2^{1/2} = \frac{P_{CO}}{(aC \times K_{eq})} \quad \text{(Equation 2.2)},$$

il est possible de réaliser des expériences sous la valeur du tampon C/CO (i.e., < log fO_2 = –9.4) par dilution du CO avec du N_2.

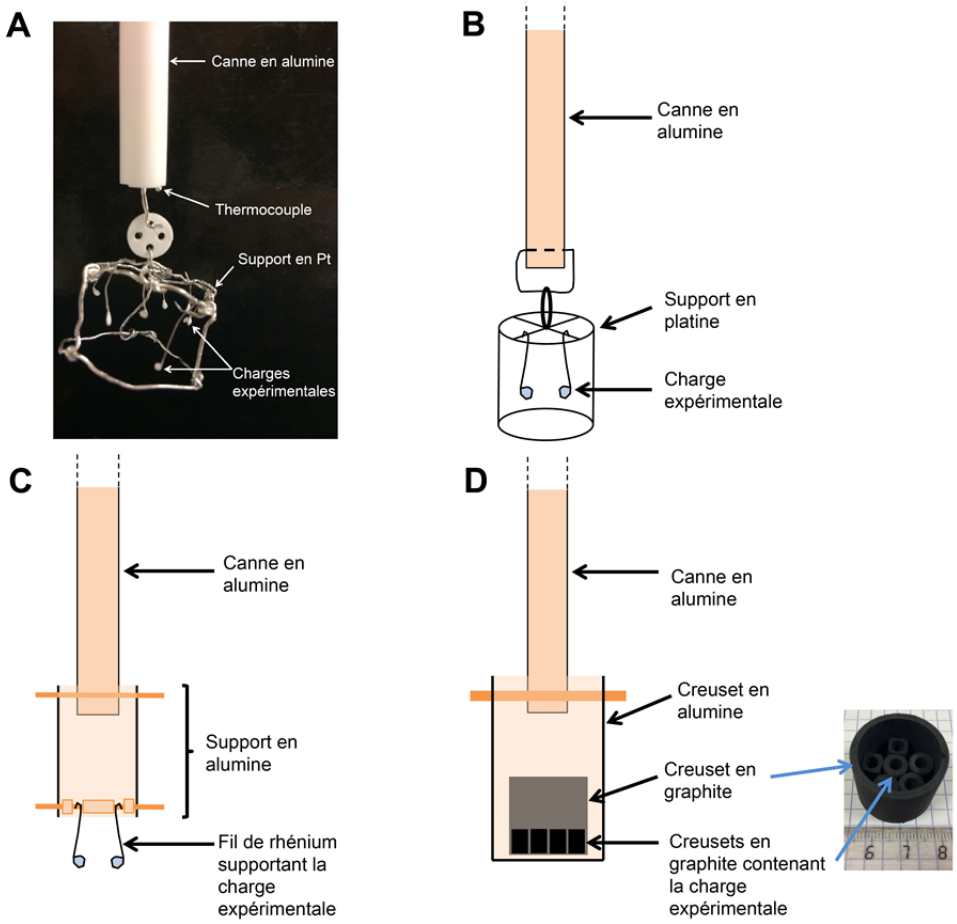

Figure 2.5: *Photo et schémas simplifiés des différents supports utilisés pour les différentes expériences de solubilité. Avec (A, B) une photo et un schéma du support en platine pour les fO_2 > IW –4.1, (C) le support en rhénium pour les expériences à IW –5.1 et IW –5.3 et (D) les creusets en graphite pour les conditions les plus réductrices ≤ IW –6.8 avec une photo de la partie en graphite du système. Les parties en alumine sont représentées par les composés orange.*

La pression partielle d'azote (PN_2) varie alors pour les expériences sous le tampon redox C/CO. Avec dans cette équation 2.2, P_{CO} la pression partielle de CO, aC l'activité du carbone et K_{eq} la constante d'équilibre.

2.1.2.2.4 Vérification et durée d'équilibration de la fO_2

Afin de vérifier si la fO_2 imposée à l'échantillon correspondait à celle définie par les mélanges de gaz et pour déterminer la durée d'équilibration de la fO_2 dans le four, une sonde à oxygène en oxyde de zirconium (ZrO_2) (référence: $SIRO_2$ C700+ Solid Zirconia Electrolyte Oxygen Sensor) provenant de chez Ceramic Oxide Fabricators© a été utilisée. La sonde permet de mesurer des concentrations en oxygène pour des températures > 700°C. Le dispositif est composé d'un tube en alumine imperméable présentant à sa base un thermocouple ($Pt/PtRh_{10}$) et un capteur à oxygène de type électrolyte solide conducteur d'ions (Fig. 2.6). Le principe de fonctionnement de la sonde zircone, consiste à mesurer une tension générée par un gradient de fO_2 entre l'intérieur de la tige en alumine et l'électrolyte solide exposé au gaz fluant dans le four. Lorsqu'un gradient de concentration traverse le capteur, une force électromotrice obéissant à la loi de Nernst (définie par l'Equation 2.3) est générée. Cette force est convertie en tension notée E et donnée en mV, permettant d'obtenir alors directement la fO_2 à partir de l'équation de Nernst (Eq. 2.3). La sonde zircone est placée à la même hauteur que l'échantillon dans le four (i.e., la zone chaude) pour être sûr que les conditions redox soient similaires à celles des charges expérimentales. Cependant, pour les conditions les plus réductrices avec creuset en graphite (i.e., < IW –6), le platine, composant la tête de la sonde zircone, s'évapore et risque ainsi de couper l'information sur la tension mesurée (Fig. 2.6). La calibration de la sonde est proposée par le fournisseur australien qui propose aussi de calculer la fO_2 directement sur le site de l'entreprise (www.cof.com.au/Nernst.html) à partir de l'équation de Nernst (Eq. 2.3).

$$E = (RT/nF) \ln (fO_2/fO_2') \quad \text{(Equation 2.3)}$$

Avec E la tension en mV; R la constante des gaz parfaits = 8.31; T la température en K; n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday = 96485 $C.mol^{-1}$; fO_2 la fugacité en oxygène; et fO_2' la fugacité en oxygène de l'air = 0.209.

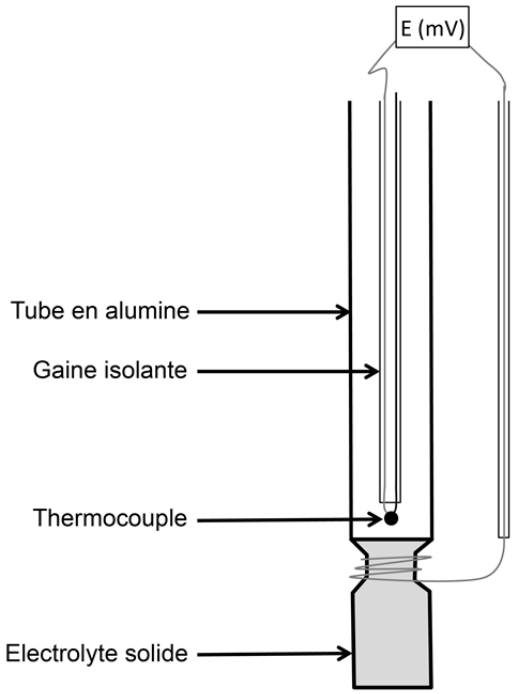

Figure 2.6: *Schéma simplifié du capteur SIRO$_2$ C700+ utilisé lors des mesures de vérification de la fO_2 imposée par les différents mélanges de gaz et la durée d'équilibration de la fO_2 dans le four. La partie thermocouple a un double rôle étant le contrôle de la température et la mesure de la force électromotrice générée entre l'intérieur de la gaine et l'électrolyte solide, qui sont exposés à la même température.*

Différents tests ont alors été réalisés à différentes fO_2 (IW –6.8 < fO_2 > IW +4.1) afin de vérifier que les valeurs obtenues soient en adéquation avec les données basées sur les calculs thermodynamiques (Figure 2.7).

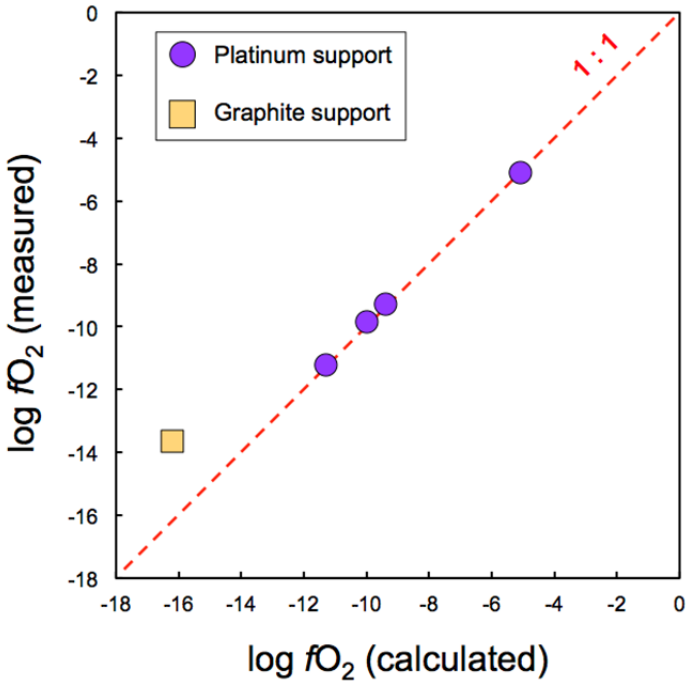

Figure 2.7: *Représentation des données de fO_2 obtenues avec la sonde zircone en fonction des fO_2 calculée à partir des mélanges de gaz utilisés dans cette étude. Le point obtenu avec le support en graphite est décalé car la durée d'acquisition de la valeur a été perturbée par l'évaporation du platine au niveau de la tête de la sonde à oxygène.*

Les données de fugacité d'oxygène mesurées avec le support en platine montrent une très bonne corrélation entre les fO_2 mesurées et celles calculées. Le point obtenu avec le support en graphite est légèrement décalé à cause du temps limité de la communication de la tension au niveau de la tête zircone composée de platine. Au bout de 8 minutes d'analyses, le fil de platine est rompu, et comme le propose la partie suivante, le temps d'équilibration de la fO_2 n'était sans doute pas encore atteint.

En effet, la durée de stabilité de la fO_2 varie entre 5 et 10 minutes (Figure 2.8). Cette durée correspondra alors au temps que l'échantillon passera en zone froide avant d'être plongé dans le four. Lorsque le mélange de gaz de référence circule dans le four, il est interdit d'en ouvrir une partie car le mélange de gaz contient dans la plupart des expériences beaucoup de CO (gaz inflammable et toxique). La canne est alors mise dans le four avec l'échantillon placé dans la zone supérieure au niveau de la boite à eau avant de faire fluer le gaz. Une fois l'équilibration de la fO_2 atteinte, la charge expérimentale est plongée au niveau de la zone chaude du four, sans avoir à démonter la canne en alumine portant la charge expérimentale. Afin d'assurer une bonne homogénéité de la fO_2, les échantillons sont plongés après 15 minutes d'équilibration.

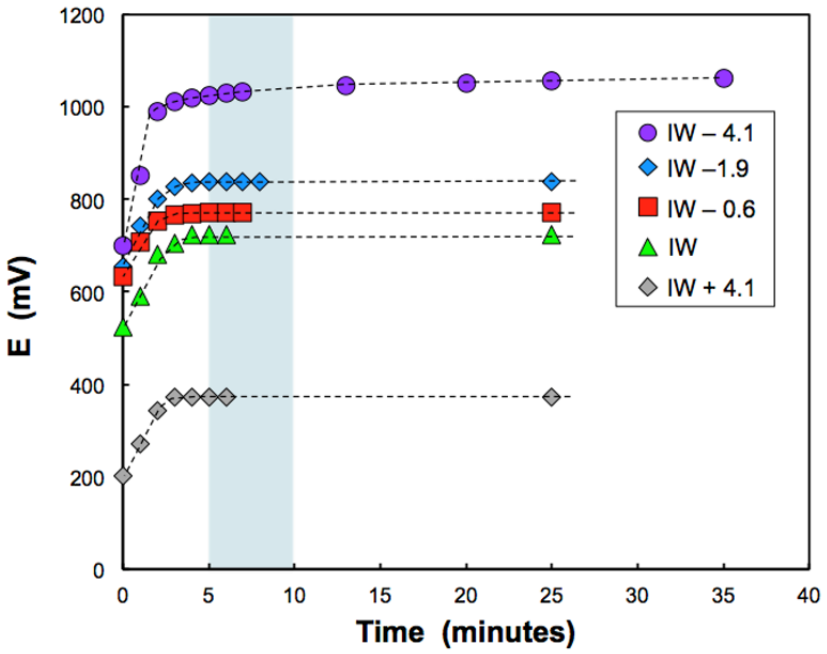

Figure 2.8: *Durée d'équilibration de la fO_2 dans les fours verticaux. La tension électrique notée ici E (donnée en mV), mesurée par la sonde à oxygène, est liée directement à la fO_2 du système. Cinq différentes fO_2 sont représentées ici allant de IW –4.1 à IW +4.1. La zone grisée entre 5 et 10 minutes correspond au temps à partir duquel la fO_2 est équilibrée.*

2.1.2.3 Equilibre chimique et durée d'expérience:

Pour l'étude de la solubilité de l'azote dans les silicates fondus, l'équilibre chimique entre le gaz et le silicate doit être atteint. Les travaux de Humbert (1998) montrent que pour ~ 100 mg de composition de départ (en creuset de graphite), cet équilibre est atteint à partir de 24h. Pour cette étude, les durées ont été fixées à 24h avec 5 fois moins de composition de départ (~ 20 mg). L'une des caractéristiques principales des expériences en creuset de graphite est que le verre final obtenu est sous forme de bille, car l'angle de mouillage (θ) du silicate fondu avec le graphite est de 0. Un profil dans le verre final a été réalisé par SIMS (secondary ion mass spectrometry; cf. partie 2.3.2) (Fig. 2.9) afin de s'assurer que la teneur en azote est répartie de manière homogène dans l'ensemble de la charge finale, et si le silicate fondu était en équilibre avec le gaz (les teneurs en bordures étant similaires à celles au centre de la charge). Toutes les expériences de solubilité ont été réalisées avec des durées de 24h pour les supports en platine, rhénium et graphite. En revanche, pour l'étude de la diffusion de l'azote dans les silicates fondus, les durées d'expériences sont différentes.

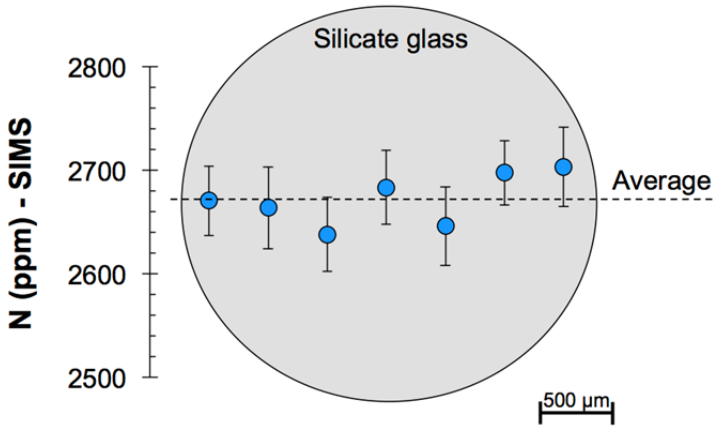

Figure 2.9: *Analyse par SIMS d'une section polie d'une bille de verre silicaté de type AND1 synthétisé à IW –8 durant 24h.*

2.1.2.4 Trempe des charges expérimentales

La trempe consiste à figer le système en le refroidissant rapidement. Avec les gaz utilisés (notamment le CO), les trempes ont été réalisées à l'air et non pas à l'eau. En effet, avec le CO fortement inflammable, une trempe à l'eau risque de créer une explosion. Pour réaliser la trempe à l'air, la canne en alumine supportant la charge expérimentale est retirée

rapidement du four. Durant cette étape, une flamme liée à la combustion du CO au contact de l'oxygène accompagne la sortie de la canne en alumine. La vitesse de refroidissement du système est estimée à 500°C/s, ce qui est suffisamment rapide pour figer les silicates fondus sous forme de verres, et ainsi limiter les potentiels échanges avec l'atmosphère ambiante durant le refroidissement.

2.1.2.5 Caractéristiques principales des verres obtenus

Les expériences réalisées sur les supports en platine (Pt) et en rhénium (Re) aboutissent à des verres transparents, sans cristaux et ne contenant pas de bulles exceptés pour certains cas où quelques bulles ont nucléé depuis la surface de contact Pt-Re/verre. Le contact avec ces supports offrant des surfaces favorables à la nucléation de bulles. En revanche pour les expériences réalisées en conditions réductrices ($fO_2 \leq$ IW –6.8) et donc en creuset en graphite, les charges finales présentent des bulles (Fig. 2.10). L'abondance et la répartition des bulles dans les verres silicatés seront discutées dans le chapitre suivant (Chapitre 3). Les différentes techniques utilisées pour caractériser ces verres et pour les mesures des teneurs en azote sont représentées dans les parties suivantes de ce chapitre.

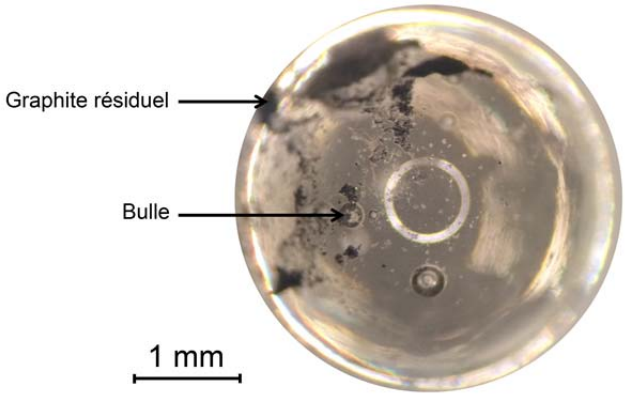

Figure 2.10: *Photographie d'une bille de verre AND1 obtenue après une expérience de 24h à IW –8.*

2.1.2.6 Protocoles expérimentaux pour l'étude de la diffusion de l'azote dans les silicates fondus

Pour étudier la diffusion de l'azote dans les silicates fondus, des expériences hors-équilibre chimique gaz-silicates fondus ont été réalisées (à 1 bar et 1425°C) dans l'objectif de mesurer des profils de diffusion dans les verres. Différents protocoles expérimentaux ont été testés avec différents supports, différentes durées et conditions de fO_2. Toutes les expériences de diffusion de l'azote dans les silicates fondus sont réalisées pour des fO_2 < IW –5.1 afin

d'avoir des teneurs suffisamment importantes pour les analyses par SIMS (cf. partie 2.3.2 et chapitre 4).

Les expériences de diffusion ont été adaptées au protocole expérimental développés pour l'étude de la diffusion uni-axiale (e.g., Amalberti et al., 2018). L'idée étant de faire diffuser de manière unidirectionnelle un élément d'intérêt, ici l'azote, depuis la surface d'un cylindre de silicate fondu pour obtenir un profil de diffusion. Trois différents supports ont été testés, à savoir, i) en tube de platine, ii) en tube de graphite vitreux et iii) en tube de graphite compact. Les dimensions de ces différents types de tube sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 2.3). Pour ces expériences, les compostions AND1 et MO2 ont exclusivement été utilisées afin de discuter un potentiel effet de la composition du silicate fondu sur la diffusion de l'azote et aussi pour proposer des implications sur la diffusion de l'azote à la surface de l'océan magmatique terrestre.

Tableau 2.3: *dimensions des différents tubes utilisés pour l'étude de la diffusion de l'azote dans les silicates fondus.*

Type de tube	Longueur (mm)	Diamètre externe (mm)	Epaisseur (mm)
Platine	13.0	3.0	0.2
Graphite vitreux	12.0	7.0	1.0
Graphite compact	15.0	6.0	1.5

Afin d'obtenir un cylindre de verre sans bulles pour les expériences de diffusion en tube de platine, la poudre de départ (AND1 et MO2 exclusivement) est ajoutée progressivement (en 5 à 10 fois). Les étapes de fusion sont réalisées sur des durées de 30 minutes à 1450°C dans le four vertical GERO avec un flux de CO_2 (300 cc/min) pour minimiser une éventuelle contamination en azote atmosphérique. Une fois rempli, et pour s'assurer que les bulles soient éliminées, le tube de platine contenant le cylindre de verre est exposé à 1550°C sous le même débit de CO_2 durant ~15h. Plusieurs charges expérimentales sont préparées en même temps (Fig. 2.11A) et seulement 2 sont utilisées par expérience de diffusion (une avec AND1 et l'autre avec MO2) (Fig. 2.11B). Les conditions de fO_2 durant cette expérience de diffusion sont fixées à IW –5.1. Le système est suspendu grâce à un fil de platine épais de 0.6 mm (Fig. 2.11B). Le platine s'évaporant à haute température et en conditions réductrices, la durée des expériences de diffusion avec ce support est limitée à 1h. Cette méthode est notamment décrite par Amalberti et al., 2018 pour l'étude de la diffusion des gaz rares (Ar et He) dans les liquides basaltiques.

Concernant les expériences en graphite vitreux et compact, comme pour la préparation des cylindres de verres sans bulles et sans traces d'azote, la quantité de composition de départ est augmentée étape par étape toutes les 30 minutes à 1450°C. Le gaz injecté permettant d'éviter la contamination d'azote atmosphérique correspond ici à l'Ar (à 300 cc/min). Ces mêmes conditions (i.e;, 1450°C sous flux d'Ar) sont imposées durant 15h pour conclure la préparation des cylindres de verre. Les expériences de diffusion sont elles ensuite réalisées à IW –8 durant 3h à 1425°C pour ces deux types de supports en graphite.

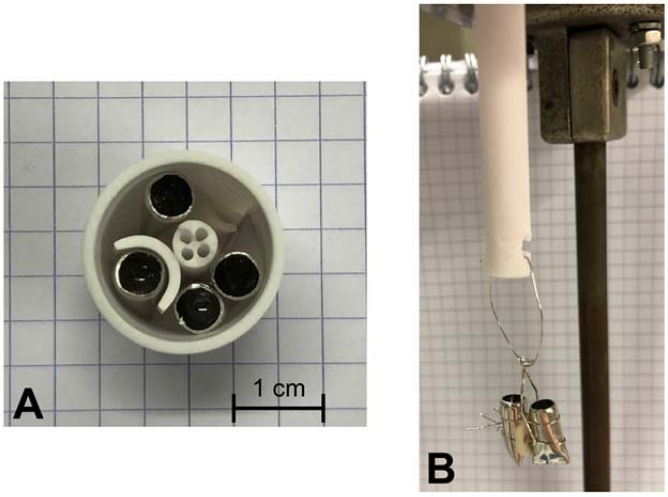

Figure 2.11: *Photos des étapes de préparation (A) et du dispositif (B) utilisé pour l'étude de la diffusion de l'azote dans les silicates fondus avec les tubes de platine. Les deux tubes de platine sont séparés par un rondelle en alumine (B) pour limiter d'éventuels mélanges de composition durant les expériences de diffusion.*

Tout comme les expériences de solubilité, une trempe à l'air est réalisée pour figer le système. Les charges expérimentales obtenues sont ensuite coupées en deux dans le sens de la diffusion (Fig. 2.12) puis préparées pour les analyses par SIMS (cf. partie 2.3.2). Les résultats et la discussion concernant ces expériences de diffusion uni-axiales sont présentés et discutés dans le chapitre 4.

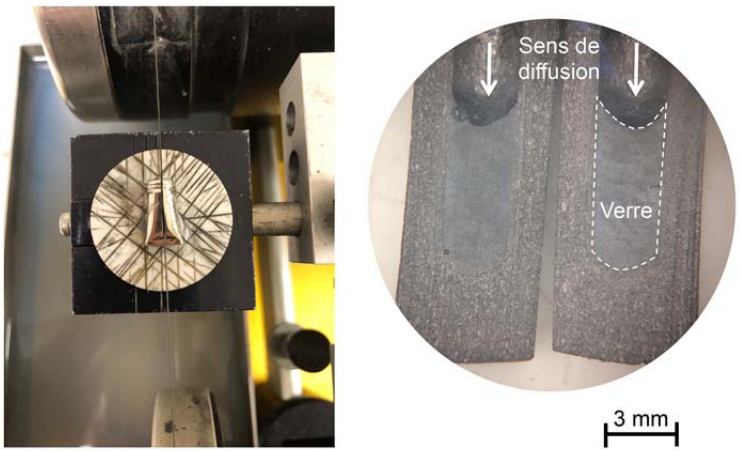

Figure 2.12: *Photo de la découpe d'une capsule de platine à la scie à fil après expérience de diffusion (à gauche) et, photo des deux moitiés d'une charge obtenues avec le support de type graphite compact (à droite).*

2.2 Caractérisation des verres synthétisés

2.2.1 Microscope électronique à balayage (MEB)

Au cours de cette thèse, certaines compositions en oxydes majeurs de verres silicatés ont été déterminées par MEB afin de vérifier de potentielles variations de compositions mais aussi la nature des cristaux apparus sur certaines charges expérimentales.

Le principe de fonctionnement du MEB se décompose en plusieurs étapes. Un flux d'électrons primaires est généré au niveau du canon à électrons par chauffage d'un filament de tungstène. Ce flux est ensuite accéléré et focalisé par des lentilles électromagnétiques pour former un faisceau d'électrons balayant la surface de l'échantillon. Suite à l'interaction électrons-matière au niveau de la poire d'interaction (Fig. 2.13), des électrons secondaires, rétrodiffusés, et Auger ainsi que des rayons X sont émis. Les électrons secondaires, arrachés de la surface de l'échantillon par le flux d'électrons primaire, sont de plus faible énergie, et donnent des informations sur la topographie des échantillons et sont émis principalement au niveau des 10 premiers nanomètres de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés (BSE: Back Scattered Electrons) sont eux plus énergétiques et sont produits suite à l'interaction entre les électrons primaires et le noyau des atomes de l'échantillon, donnant ainsi des informations sur le numéro atomique et par conséquent la nature chimique des éléments balayés. Le mode BSE permet par contraste chimique d'obtenir une image de l'échantillon reflétant le numéro atomique des éléments (plus l'élément est lourd, plus les électrons seront déviés et plus l'image sera claire). L'imagerie BSE est souvent employée pour observer et caractériser les cristaux et les microstructures. Enfin, les rayons X caractéristiques permettent d'obtenir une analyse qualitative et semi-quantitative des phases, ou éléments détectés. Le mode de spectroscopie X à dispersion d'énergie (EDX) permet alors de déterminer la composition et l'abondance des différentes phases dans les charges expérimentales synthétisées. La poire d'interaction s'étend sur quelques micromètres (~1-2 µm) à partir de la surface des échantillons (Fig. 2.13).

Le MEB utilisé dans cette étude, situé au centre de recherches pétrographiques et géochimiques (CRPG, Nancy, Fance), est un JEOL JSM-6510 équipé d'un détecteur à énergie dispersive (détecteur au silicium à diffusion, SDD, Bruker-AXS). Pour l'acquisition des données, le courant du faisceau d'électrons primaire était réglé à 3 nA pour être accéléré à 15 kV. Les échantillons analysés sont préalablement polis puis carbonés afin d'avoir une surface conductrice.

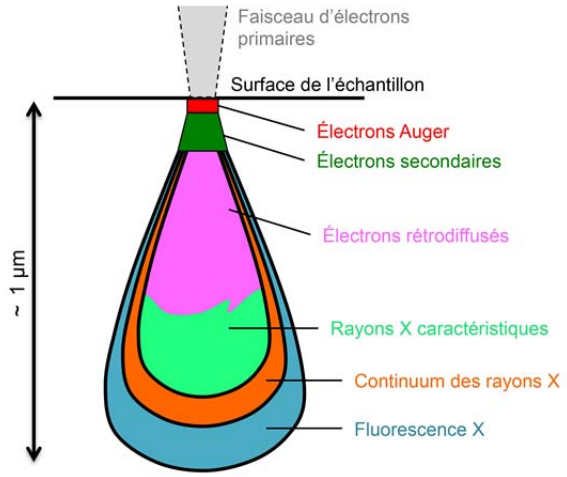

Figure 2.13: *représentation schématique de la poire d'interaction générée lors des analyses MEB.*

2.2.2 Microsonde électronique:

Les compositions en oxydes majeurs des différents verres synthétisés ont été mesurées par microsonde électronique (ou EMPA eletron microprobe analysis):

- au service commun de microscopie électronique et de microanalyses X (SCMEM) à Nancy (France) avec une microsonde CAMECA SX100 et un courant primaire de 6 nA accéléré à 15 kV.
- à l'Université Pierre et Marie Curie, Paris (France) avec une microsonde CAMECA SXFive et un courant primaire de 10 nA accéléré à 15 kV.

Le principe de fonctionnement est comparable à celui du MEB détaillé dans la partie précédente (partie 2.2.1), à l'exception que ce sont des photons X émis par la réaction du faisceau d'électron avec l'échantillon qui seront analysés préférentiellement. Le MEB est plutôt utilisé pour l'imagerie alors que la microsonde électronique est plus adaptée à l'analyse des compositions. En effet, les rayons X émis par l'échantillon sont réfléchis au niveau de cristaux monochromateurs caractérisés par des distances réticulaires différentes permettant de recouvrir l'ensemble des longueurs d'ondes et ainsi toute la gamme des éléments chimiques. Chaque élément est caractérisé par un spectre d'émission X alors que pour les analyses MEB, on analyse tous les spectres sur une gamme relativement large. De plus, une calibration des spectres d'émissions X est réalisée à partir de standards répertoriés dans le tableau suivant (Tableau 2.4). Enfin, sous l'effet du réchauffement et de l'accumulation de charge, les éléments alcalins présentent une certaine mobilité pouvant affecter les mesures (Spray et Rae,

1995) en augmentant ainsi l'intensité des signaux Si, Al, Mg, Ca et diminuant ceux des alcalins (Morgan et London, 2005). Les programmes d'analyses de cette étude consistaient alors à mesurer dans un premier temps les alcalins (Na, K) puis les autres éléments d'intérêt (Si, Al, Mg, Ca). Le temps d'analyse pour chaque élément est de 10 secondes.

Tableau 2.4: *Standards utilisés pour la caractérisation des éléments majeurs constituants les verres silicatés synthétisés au cours de cette thèse.*

Elements	Standards (SCMEM)	Standards (CAMPARIS)
Na	Albite	Albite
Mg	Forsterite	Olivine
Al	Al_2O_3 pur	Feldspath orthose
K	Feldspath orthose	Feldspath orthose
Ca	Andradite	Diopside
Si	Wolastonite	Olivine

2.2.3 Tomographie aux rayons X:

La plupart des verres synthétisés durant cette étude présentaient des bulles (Fig. 2.10). Afin de caractériser la répartition spatiale, la forme, et la taille des bulles dans les charges expérimentales, des analyses par tomographie à rayons X ont été réalisées. En effet, cette technique permet de caractériser l'architecture des échantillons solides en fonction de la densité des composant qu'ils contiennent et ce avec une résolution pouvant être inférieur au micromètre. Cette partie analytique a été réalisée au service commun de microscopie électronique et de microanalyses X (SCMEM) du laboratoire GéoRessources à Nancy (France). Le principe de la tomographie aux rayons X est d'illuminer un échantillon par rayons X puis de collecter le faisceau traversant l'échantillon à l'aide d'un détecteur de photons X. Cette opération est répétée sous différents angles (grâce à un porte échantillon rotatif) de sorte à pouvoir reconstruire les images de l'ensemble de l'échantillon en 3D (Fig. 2.14). Cette technique a l'avantage d'être non-destructive, nécessite aucune préparation particulière de l'échantillon dont la taille peut varier de 1 mm à une dizaine de centimètres.

Ces études ont été réalisées avec un tomographe à rayons X Nanotom Phoenix (GE) avec une tension de 75 kV. La résolution, exprimée en µm/voxel (l'équivalent pour la 3D du pixel pour la 2D) est de 1.5 pour les images présentées dans cette étude. Le logiciel VGStudio a été utilisé pour la reconstruction en 3D des images compilées. Enfin cette méthode permet

aussi de quantifier les volume que représentent les différents composants de l'échantillon, et donc ici, le volume des bulles a pu être quantifié.

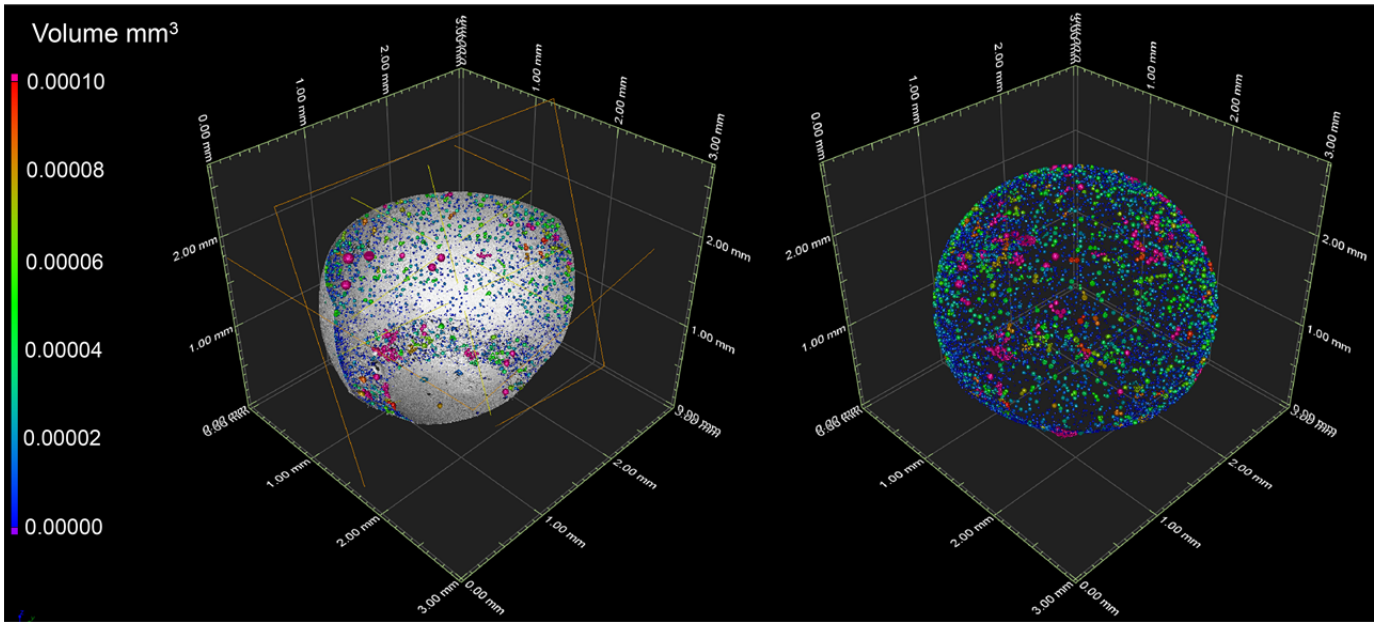

Figure 2.14: *Exemples de reconstruction en 3D par Tomographie à rayons X d'une bille de verre présentant des bulles (AND1 - IW –8 - 1425°C). La couleur des bulles étant liée à leurs volumes. La partie de gauche montre un exemple de coupe dans l'échantillon réalisé avec le logiciel VGStudio, la partie grisée étant la bordure de l'échantillon. La partie de droite met en évidence uniquement les zones de très faible densité, ici les bulles, avec une vue globale de leur disposition dans le verre.*

2.2.4 Spectroscopie Raman:

La spectroscopie Raman est une méthode optique non destructive permettant de déterminer la spéciation ainsi que la structure des espèces chimiques composant la matière liquide, solide ou gazeuse. Cette méthode se base sur l'énergie vibrationnelle et rotationnelle des liaisons moléculaires qui est propre à chaque molécule (comme pour la spectroscopie infrarouge). Un laser permet d'émettre à une certaine longueur d'onde une lumière monochromatique (i.e., bleu à 458 nm; vert à 514 nm et rouge à 660 nm) qui sera ensuite diffusée par l'échantillon à une autre fréquence ou un autre niveau d'énergie (Fig. 2.15). Lorsqu'une partie de la lumière est diffusée à la même fréquence que celle de la radiation incidente, on parle de diffusion de Rayleigh, et lorsqu'elle est modifiée, de diffusion Raman (Fig. 2.15). Ce qu'on appelle l'effet Raman correspond donc à ce changement de fréquence entre la lumière émise par le laser et celle diffusée par l'échantillon. Ainsi, la spectroscopie

Raman consiste à analyser cette lumière diffusée par l'échantillon. La vibration d'une molécule s'exprime par des pics ou raies Raman à certaines longueurs d'onde suivant les molécules. La position des raies Raman est indiquée en nombre d'onde ($\bar{u} = 1/\lambda$) exprimé en cm^{-1}. Une même molécule peut présenter différents modes de vibrations et par conséquent vibrer à différentes longueurs d'onde comme par exemple la molécule d'eau H_2O qui est caractérisée par trois raies principales (Fig. 2.16).

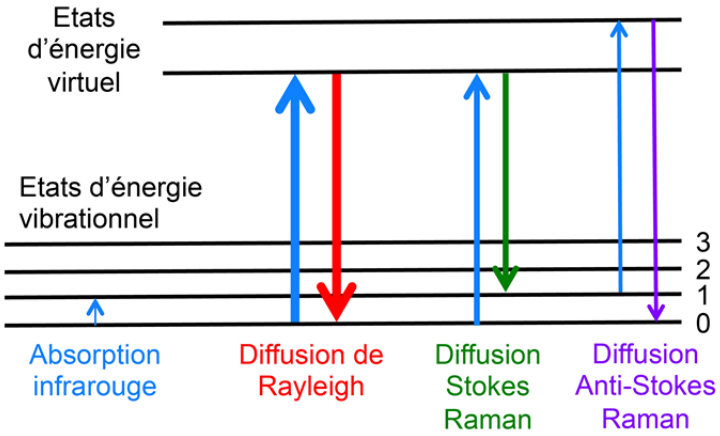

Figure 2.15: *Représentation schématique du processus vibrationnel Raman (d'après Kim et al., 2017).*

La position d'un mode de vibration d'une molécule peut varier de quelques cm^{-1} en fonction du milieu dans lequel la molécule est présente. L'intensité des pics est quant à elle dépendante de la concentration, du volume diffusant, de la polarité de la molécule et des effets instrumentaux. D'un spectromètre Raman à l'autre, la position d'une bande peut aussi être décalée de quelques cm^{-1}. La largeur des raies Raman est fonction de l'agencement des atomes. Par exemple pour un minéral, les atomes sont ordonnés selon une structure cristalline, les raies seront fines, contrairement au verre où le désordre atomique sera caractérisé sous forme de raies Raman plus larges. Les positions des raies de vibrations Raman pour une grande partie des molécules d'azote sont répertoriées dans le tableau suivant (Tableau 2.5). Ces positions sont définies par mesures réalisées sur des verres silicatés.

Au cours de cette thèse, les analyses par spectroscopie Raman sur les différents verres synthétisés ont été réalisées au laboratoire GeoRessources (Nancy, France) avec un microspectromètre Raman LabRAM de la marque Horiba Jobin Yvon® (Fig. 2.17). L'avantage de cette méthode étant qu'elle ne nécessite aucune préparation préalable des échantillons présentés ici et par conséquent, les verres synthétisés pouvaient être directement analysés.

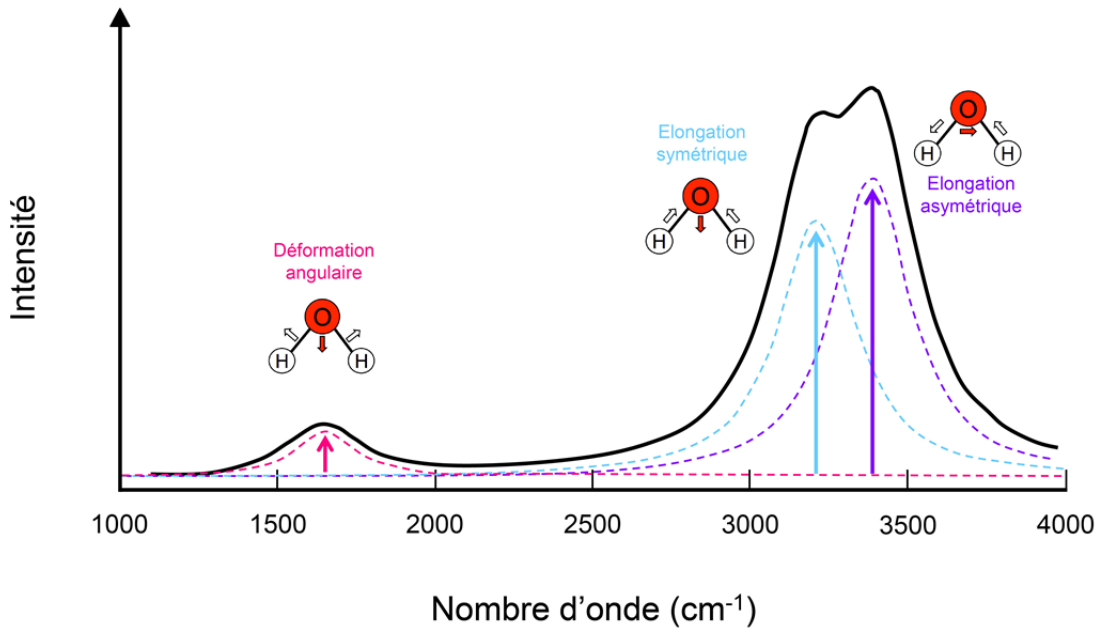

Figure 2.16: Spectre typique de la molécule d'eau avec ses trois modes de vibrations (spectre réalisé sur de l'eau liquide avec un laser vert 514 nm). La raie de vibration angulaire étant située à 1595 cm^{-1}, celle associée à l'élongation symétrique à 3652 cm^{-1} et pour l'élongation asymétrique à 3756 cm^{-1}.

Tableau 2.5: *Récapitulatif des principales molécules azotées et leurs fréquences de vibration Raman associées dans les verres silicatés.*

Molécules N	ν (cm^{-1})	Reference(s)
NO	2053-2085	Roskosz et al., 2006
N_2	2330	Klimm et Botcharnikov, 2010; Li et al., 2015, Roskosz et al., 2006; Dalou et al., 2019b
NH	3180-3250-3280-3350	Mysen et al., 2008; Kadik et al., 2017; Dalou et al., 2019b
SiN	800	Wada et al., 1981; Soignard et McMillan, 2004
CN	2258-2261-2274	Parker et Hope, 2010; Dalou et al., 2019b
TiN	405	Dam et al., 2012

Le spectromètre utilisé est un spectromètre dispersif, i.e. l'analyse des composantes spectrales du rayonnement diffusé est obtenue par diffraction sur un réseau 1800 tr/min. Un système de miroirs prismatiques dirige les photons sur un système dispersif qui permet alors la séparation des photons selon leurs longueurs d'onde. Ce réseau permet de faire varier la résolution spectrale ainsi que la taille de la fenêtre spectrale. Le signal est ensuite collecté sur un détecteur multicanal CCD (Charge Coupled Device) Si.

Un laser à Ar^+ (Stabilite 2017, Spectra Physics, Newport©) vert (λ = 514 nm) et bleu (λ = 458 nm) ont été utilisés durant cette étude avec une puissance de 100 mW et 200 mW respectivement. Ces types de laser sont le plus souvent utilisés pour les analyses d'échantillons inorganiques alors que le laser rouge (λ = 660 nm) est plutôt utilisé pour les composés organiques afin de limiter les problèmes liés à la fluorescence. Le laser bleu est quant à lui le plus adapté pour l'intensité et la définition des positions des pics des molécules vibrant entre 2000 et 4000 cm^{-1} comme les complexes N-H par exemple (Tableau 2.5) car pour cette gamme de vibration, l'efficacité quantique du collecteur CCD est plus intense (Dalou et al., 2019b).

Un microscope de chez Olympus® a permis la mise au point sur les échantillons (les objectifs ×20 et ×50 étant ceux les plus utilisés) et la diffusion du laser vers l'échantillon. Les zones d'analyses sont de 1-3 µm. Une platine connectée à un boitier de contrôle permet un déplacement précis en X-Y-Z du support de l'échantillon (Fig. 2.17). Les paramètres et réglages utilisés pour les analyses sont : une fente d'entrée fixée à 100 µm et un trou confocal à 500 µm. Aucun filtre permettant de limiter l'énergie du laser du laser incident n'a été utilisé. Le temps d'acquisition sur la gamme 100-4000 cm^{-1} était de 10 secondes pour 10 accumulations. Les différents spectres ont été traités avec les logiciels Labspec5 et Labspec6 développés par HORIBA©.

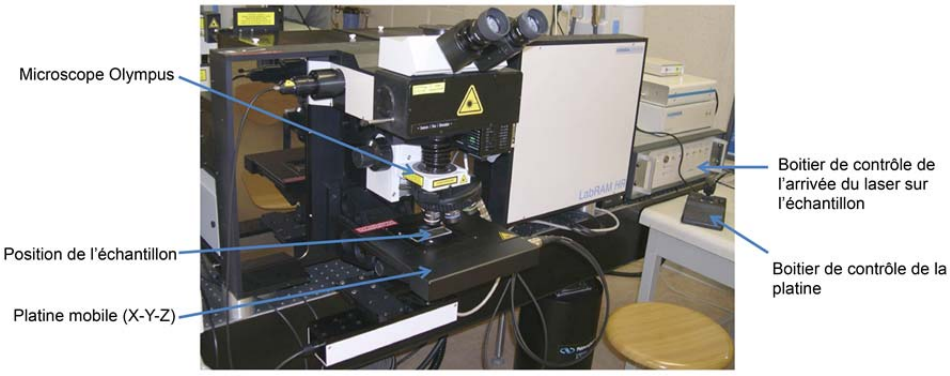

Figure 2.17: *Photo du spectromètre Raman LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) utilisé au cours de cette thèse (photo provenant du site du laboratoire GeoRessources).*

2.3 Analyses quantitatives de l'azote

2.3.1 Spectrométrie de masse gaz rares

Les teneurs en azote des verres synthétisés ont pu être déterminées par spectrométrie de masse gaz rares au CRPG. Ces analyses se décomposent en trois étapes principales, à savoir: (1) l'extraction du gaz piégé dans l'échantillon, (2) la purification du gaz et (3) l'analyse du gaz. Ces différentes étapes sont détaillées dans l'ordre chronologique dans les parties suivantes.

2.3.1.1 Systèmes d'extraction

Deux méthodes différentes d'extraction des gaz par chauffage ont été utilisées: Le chauffage laser CO_2 à haute température pour l'étude de la solubilité de l'azote (Tmax = 1600 +/- 100°C) et le chauffage par palier de température à l'aide d'une lampe halogène (Tmax = 1000°C +/- 1°C) ou de fours résistifs (i.e., avec chauffage d'un tube en quartz et par paniers résistifs, avec Tmax = 1000 +/- 5°C et Tmax ~ 2150°C respectivement) pour étudier la diffusion de l'azote dans les verres silicatés.

2.3.1.1.1 Extraction par chauffage laser CO_2

La principale méthode d'extraction utilisée pour l'étude de la solubilité de l'azote est le chauffage par laser CO_2, associé à une chambre d'extraction munie d'une fenêtre en ZnSe adapté à l'ultravide (Fig. 2.18) (Humbert, 1998; Zimmermann et Marty, 2014). Le laser CO_2 utilisé est un laser de puissance maximale de 30 W et de longueur d'onde 10.6 µm de chez Melles Griot®. Une platine sur laquelle repose l'ensemble du laser permet le déplacement en XY du faisceau laser et de chauffer l'ensemble de l'échantillon situé dans la chambre laser (la zone de focalisation étant comprise entre 100 et 200 µm). La température est augmentée graduellement durant le chauffage d'un échantillon puis maintenue à une intensité maximale durant 2-3 minutes (la température estimée lors de ce dernier palier est 1600°C +/- 100°C). L'ensemble du système est équipé d'une caméra CCD permettant d'observer la fusion des échantillons qui, après fusion, forment des billes de silicate. Le chauffage par laser CO_2 est adapté pour des expériences de chauffage par paliers de température (step heating) grossiers (incertitude de la température à +/- 100°C) pour des échantillons de moins de 10 mg. Au de-là de cette masse, cette technique n'est plus adaptée car la fusion de l'échantillon est

incomplète (Zimmermann et Marty, 2014). Des lasers CO_2 de dernière génération comme le MIR 10 par exemple, permettent en revanche une gestion plus stable de l'intensité sur l'échantillon pouvant permettre de contrôler la température avec plus de précision.

Les échantillons sont placés dans une chambre laser adaptée à ce type de chauffage (Fig. 2.18). Son enceinte est en acier inoxydable 316L. Elle est équipée d'une fenêtre en ZnSe transparente au rayonnement du laser (longueur d'onde 10.6 µm) et collée par une résine époxy E 505 de la société Epotecny® directement sur l'enceinte métallique. Le porte-échantillon se compose de 7 à 21 cupules circulaires (selon le modèle) destinées aux différents échantillons (Fig. 2.18B). Entre chaque série d'analyse, le support à échantillons est nettoyé avec un mélange H_2O(50%)-HNO_3(45%)-HF(5%) puis est rincé à l'eau et à l'acétone avant d'être étuvé à 100°C durant 30 minutes. La propreté de chaque cupule est ensuite vérifiée à la loupe binoculaire.

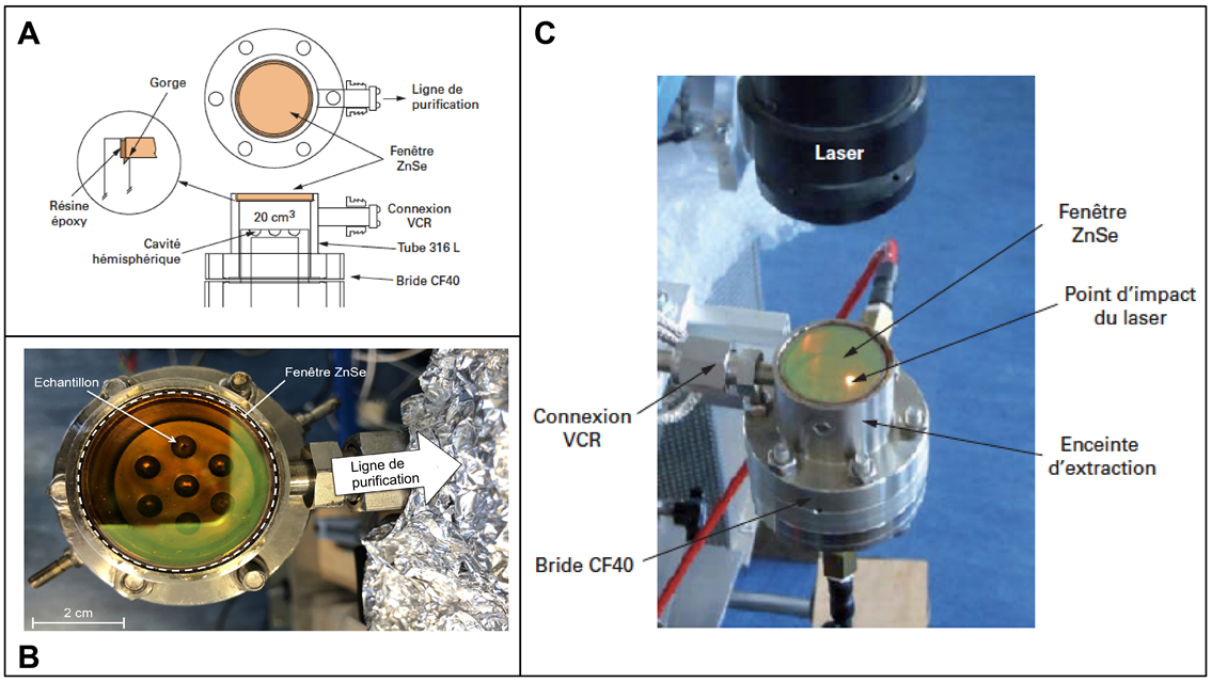

Figure 2.18: *Schéma (A) et photos de l'enceinte d'extraction par chauffage laser CO_2 (B et C) avec en (C) une photo représentant le chauffage d'un échantillon.*

2.3.1.1.2 Extraction par chauffage par palier

L'extraction des gaz par palier de température permet d'étudier la diffusion de l'azote dans des billes de verres silicatés. En connaissant la masse, la taille (rayon de la sphère silicatée), et les teneurs extraites à chaque palier, il est possible de déterminer les coefficients

de diffusion à partir des équations (Eq. 2.4, 2.5 et 2.6) dérivant des travaux de Reichenberg (1953); Fechtig et Kalbitzer (1966); Crank, 1975 et McDougall et Harrison (1999).

$$D = \frac{F^{2}\pi a^{2}}{36\,t} \quad \text{pour } F < 0.10 \quad \text{(Equation 2.4)}$$

$$D = \frac{a^{2}}{\pi t}\left(2\pi - \frac{\pi}{3}F - 2\pi\sqrt{1 - \frac{\pi}{3}F}\right) \quad \text{pour } 0.10 < F < 0.85 \quad \text{(Equation 2.5)}$$

$$D = -\frac{a^{2}}{\pi^{2} t}\ln\left(\frac{\pi^{2}}{6}(1 - F)\right) \quad \text{pour } F > 0.85 \quad \text{(Equation 2.6)}$$

Avec D, le coefficient de diffusion en $m^2.s^{-1}$, a le rayon du domaine de diffusion (en m), t la durée du palier d'extraction (en s) et F la fraction de gaz extraite.

La technique de chauffage utilisée doit permettre de couvrir une large gamme de température (500-1500°C si possible) avec une précision sur chaque palier ≤ 50°C. Différentes méthodes de chauffage par palier de température ont été testées au cours de cette thèse.

2.3.1.1.2.1 Extraction par chauffage externe par lampe halogène

La première méthode testée durant cette thèse est celle du chauffage par lampe halogène développée par Farley et al. (1999) et utilisée par exemple, pour l'étude de la diffusion de certains gaz rares (i.e., He, Ne, Ar) par Amalberti et al. (2016). Le système présenté dans la figure suivante (Fig. 2.19) permet d'atteindre des températures comprises entre 500 et 1000°C avec une faible incertitude sur la température (~1°C) grâce au thermocouple placé au niveau de l'échantillon. Pour atteindre cette gamme de température, Amalberti et al. (2016) propose un système avec une ampoule de 250 W permettant une montée en température rapide de 50°C/s. Malgré l'installation d'un protocole similaire à celui de Amaberti et al. (2016), la limitation de la température maximale autour de 800°C n'a pas permis de retenir ce four pour les expériences d'extraction de l'azote par palier de température.

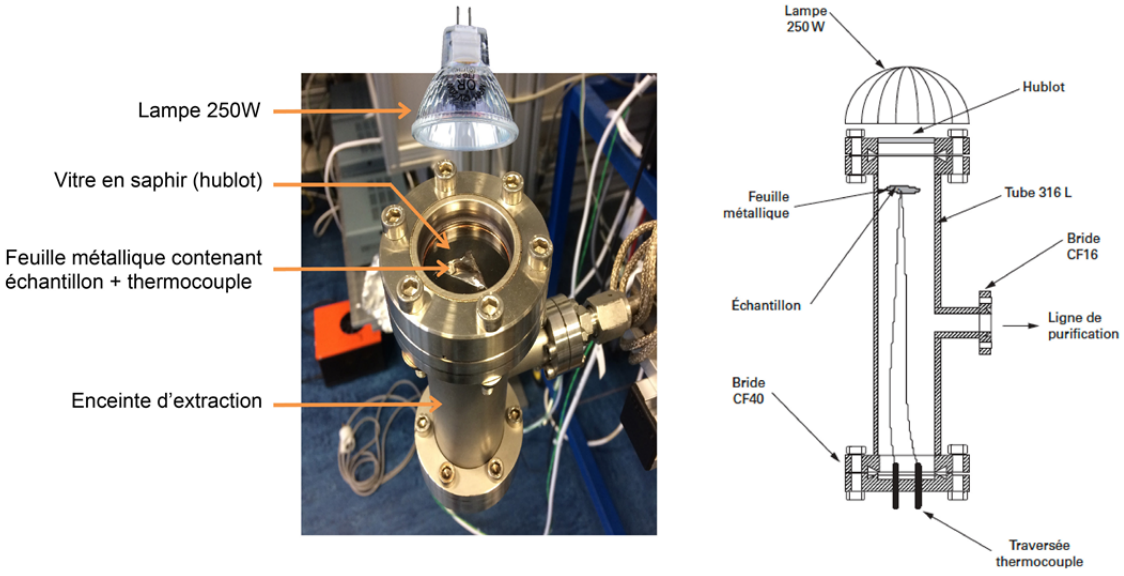

Figure 2.19: *Photo et schéma du système de four à ampoule halogène. L'échantillon est placé avec le thermocouple dans une feuille de tantale. Le schéma provient des travaux de Zimmermann et Marty (2014).*

2.3.1.1.2.2 Extraction par chauffage externe d'une enceinte en quartz

Un second système permettant d'atteindre des températures relativement élevées (~1000°C) a été testé durant cette thèse. Ce système présenté dans la thèse de Humbert (1998) et dans les travaux de Zimmermann et Marty (2014), consiste à chauffer un tube en quartz avec un four résistif (Fig. 2.20). Le thermocouple situé au niveau de la zone de l'échantillon permet un contrôle précis de la température (+/- 5°C) tout au long des expériences. Le ramollissement de l'enceinte en quartz (à partir de 1300°C) et la température limitée à ~1000°C du four résistif, constituent les principales limites de cette méthode d'extraction. Des tests ont néanmoins pu être réalisés avec ce système sur une bille de verre (CC3) présentant une concentration homogène de 2039 ± 54 ppm d'azote. Les résultats sont présentés dans la deuxième partie du chapitre 4 (partie 4.2).

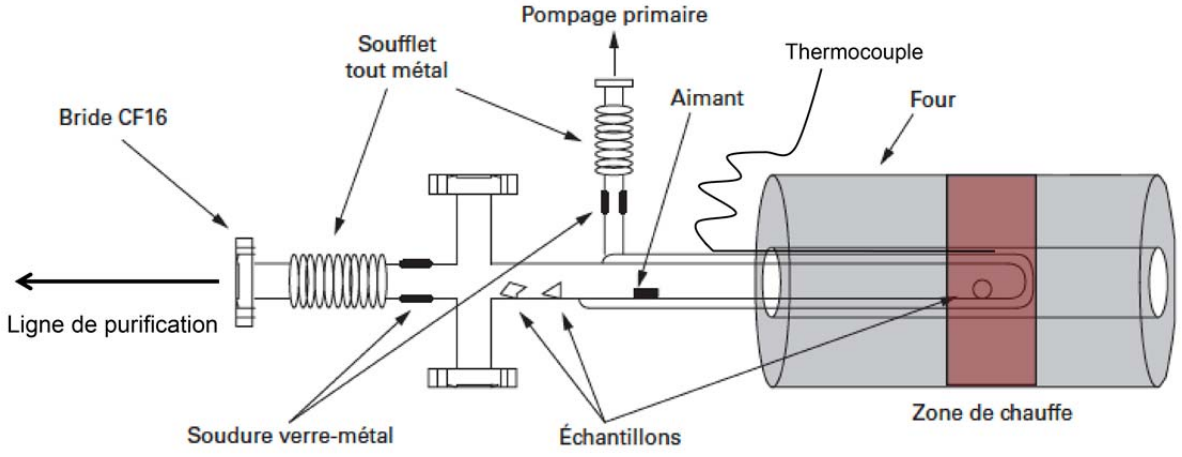

Figure 2.20: *Schéma du système de chauffage externe d'une enceinte en quartz par four résistif (d'après Zimmermann et Marty, 2014).*

2.3.1.1.2.3 Extraction par chauffage interne - paniers résistifs

Un dernier protocole avec des paniers résistifs a été testé dans l'objectif d'atteindre des températures supérieures à 1000°C. Ce dispositif, présenté par Burgess et al. (2009) et Bekaert et al. (2018), consiste à chauffer les échantillons au niveau de résistances chauffantes agencées sous forme de paniers (Fig. 2.21). La température des paniers est augmentée progressivement à l'aide d'un courant électrique. Une calibration de la température du panier en fonction de l'intensité électrique est réalisée à partir de la température de fusion de métaux purs (i.e., Au, Ag, Al, Sn, Ni, Pd) (Fig. 2.22). En complément, une lecture pyrométrique du rayonnement du panier a été faite à l'aide d'un pyromètre préalablement calibré en fonction du type de métal constituant les paniers (documents provenant de MIKRON®). Les paniers utilisés dans les études de Burgess et al. (2009) et Bekaert et al. (2018) sont constitués d'un filament de tungstène entouré d'une gaine en alumine (W-alumine). Des blancs analytiques ont été réalisés avec ce type de paniers résistifs (cf. partie 2.3.1.3.4) mais pour des raisons d'interactions potentielles de l'azote avec le support chauffé, un autre type de panier a été élaboré. Des nacelles en platine (Fig. 2.21) ont été conçues pour s'affranchir d'une chimisorption de N_2 déjà observée sur des métaux réfractaires comme le molybdène (Yokochi et Marty 2016). En revanche, durant l'établissement de la courbe de calibration des paniers en platine, des difficultés ont été rencontrées pour les paliers de température au-delà de 1100°C. En effet, à haute température et en conditions réductrices (imposées par les conditions d'ultravide), le platine est instable et s'évapore au niveau de la soudure du panier sur le

support d'alimentation (zone la plus fragile du système) empêchant ainsi toute alimentation électrique. Ces nacelles en platine ne sont alors pas adaptées aux conditions souhaitées pour l'étude de la diffusion de l'azote dans les verres silicatés au-delà de 1100°C. Par conséquent, aucun test de blancs analytiques n'a été réalisé avec les paniers en platine.

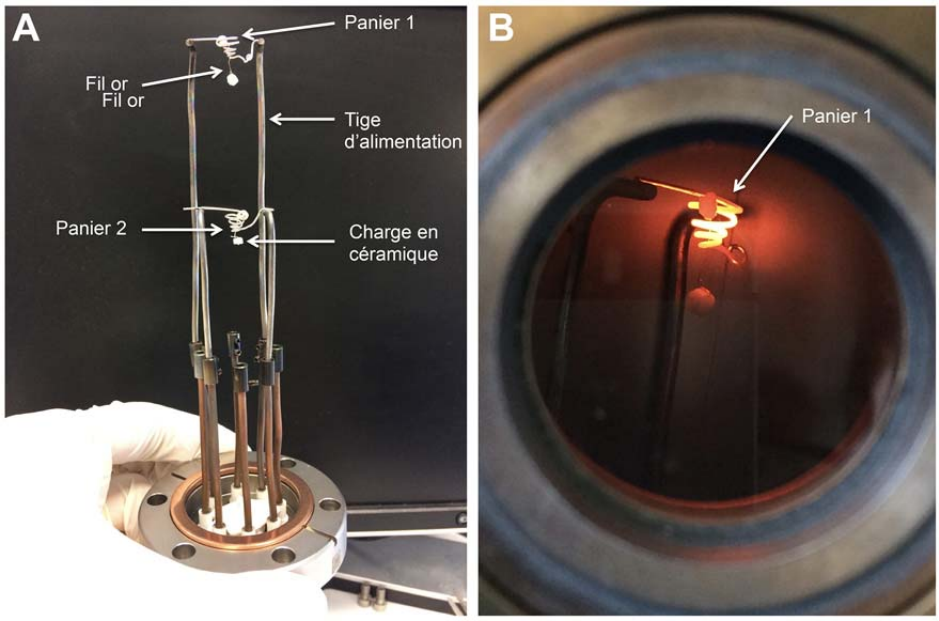

Figure 2.21: *Photos du dispositif de chauffage par panier résistifs. (A) Configuration des paniers pour la calibration de la température. (B) Système en cours de chauffage (panier 1 avec le fil d'or).*

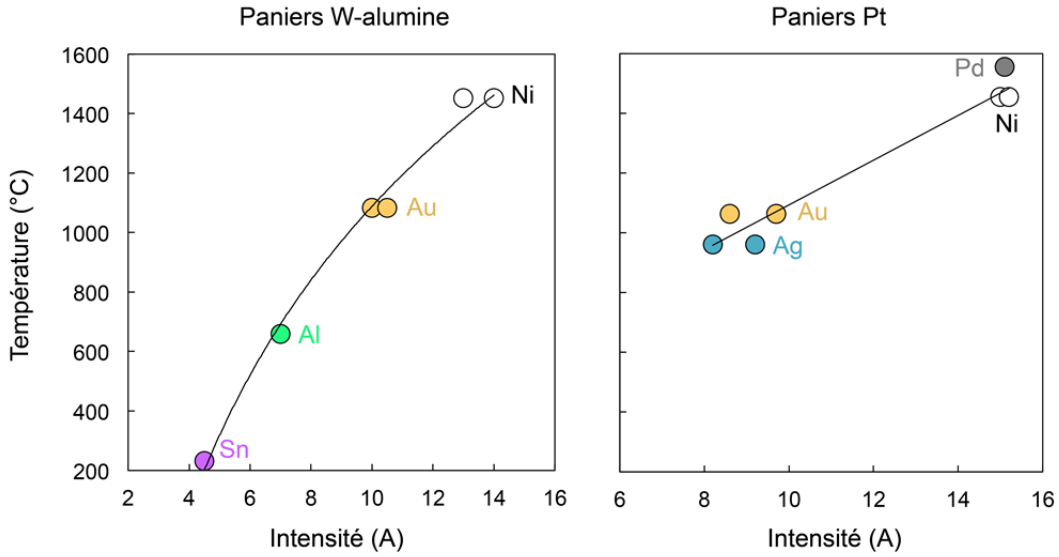

Figure 2.22: *Courbe et droite de calibration de la température en fonction de l'intensité électrique pour les paniers W-alumine (Bekaert et al., 2018) (à gauche) et ceux en platine (à droite).*

2.3.1.2 Purification de l'azote

Après extraction, les gaz sont détendus dans une ligne en verre dédiée à la purification de l'azote appelée ici "ligne azote" ou "ligne de purification" (Fig. 2.23). La purification du gaz est essentielle pour (Zimmermann et al., 2015):

- contrôler les effets de pression (introduire une pression compatible avec le spectromètre de masse, i.e., ~6×10^{-6} mbar, afin d'éviter de saturer et d'endommager les collecteurs).
- minimiser les interférences isobariques susceptibles d'affecter la détection de l'azote: $^{12}C^{16}O$, $^{13}C^{16}O$, $^{12}C_2{}^{1}H_4$, $^{12}C^{1}H^{16}O$ et $^{12}C_2{}^{1}H_5$. La purification contribue de ce fait à améliorer le rendement d'ionisation.

Le principe de purification de l'azote est basé sur la dissociation et l'oxydation des impuretés CO et C_xH_y en CO_2, H_2O (pour l'hydrogène), SO_2 pour le soufre et NO_x pour l'azote (Zimmermann et al., 2009). Cette réaction se fait à partir d'O_2 produit par la réaction réversible du CuO qui en chauffant (jusqu'à 800°C) libère de l'oxygène. Son refroidissement permet la réadsoprtion de l'oxygène n'ayant pas interagit avec les gaz de l'échantillon, selon la réaction réversible suivante (Eq. 2.7):

$$2CuO \Leftrightarrow Cu_2O + 1/2\ O_2 \qquad \text{(Equation 2.7)}$$

En conditions oxydantes, le platine (présent comme contenant de la poudre CuO, Fig. 2.23) permet de catalyser ces réactions d'oxydation et de dissociation (Boyd et al., 1988). Les différents composés oxydés sont piégés par physisorption autour de –180°C au niveau des deux doigts froid (Fig. 2.23) dont l'un contient des filaments en Ti (au niveau du doigt froid 2) pour augmenter la surface d'adsorption et favoriser ainsi l'efficacité du piégeage des espèces cryosorbées. Ensuite, le refroidissement du CuO de 800°C à 300°C doit se faire progressivement pour une réadsoption complète et optimale de l'O_2 non utilisé dans la réaction d'oxydation.

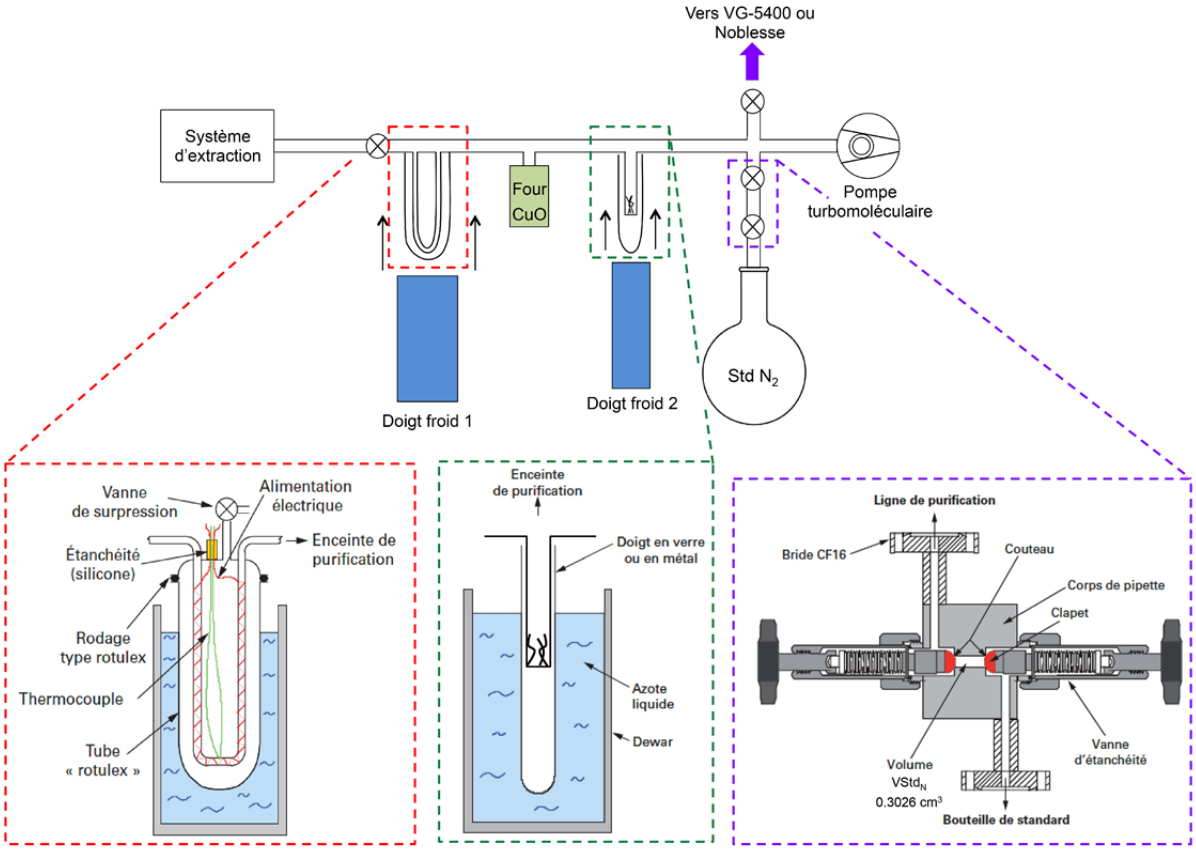

Figure 2.23: *Schéma simplifié de la ligne azote permettant de purifier l'azote extrait des échantillons (à partir de Zimmermann et al., 2015). Les doigts froids correspondent à des pièges d'azote liquide régulés à des températures de ~ –180°C. Le four permet de réaliser des cycles de température (ici de 800 à 300°C) au niveau de la capsule en platine contenant la poudre de CuO. La partie "Std N_2" représente un ballon en verre contenant le standard d'azote, ici de l'air atmosphérique sec.*

Une fois l'oxygène réincorporé, les conditions réductrices dans la ligne de purification permettent la transformation des composés NO_x en N_2 (Boyd et al., 1988). Cette ligne de purification montée en 2004 est en verre (Pyrex® et Quartz) contrairement à la ligne de purification des gaz rares en métal, car l'état de surface du verre permet de minimiser l'adsorption de N_2. La partie chauffée (four CuO, Fig. 2.23) est composée d'un tube de quartz tandis que le restant de l'enceinte est en Pyrex®.

Le protocole de purification de l'azote avec les différentes durées et températures de paliers, est le suivant:

- Isolement du gaz dans la ligne de purification puis chauffage du CuO à 800 °C durant 20 min. Le doigt froid 1 est régulé à –180°C (Fig. 2.23).
- Diminution de la température du CuO à 700°C (15 min).
- Diminution de la température du CuO à 600°C (15 min). Le doigt froid 2 est refroidit entre –160 et –175°C.

- Diminution de la température du CuO à 500°C (15 min) puis 300°C (15 min).

Ces différentes étapes de purification de l'azote sont détaillées par Humbert et al. (2000) et Zimmermann et al. (2009). Une fois purifié, le gaz est prêt à être analysé par spectrométrie de masse gaz rares.

2.3.1.3 Spectrométrie de masse gaz rares

2.3.1.3.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse à source Nier consiste à ioniser un gaz, si possible le plus pur possible, de séparer ses isotopes en fonction de leurs rapport m/q (m = masse et q = charge) dans un secteur magnétique et de mesurer les signaux au niveau d'un collecteur permettant de transformer les flux ioniques en courants électriques (Fig. 2.24). Les spectromètres de masse gaz rares permettent d'analyser les gaz rares mais aussi N_2. La principale source utilisée pour ioniser les gaz est la source de type Nier (Fig. 2.24, 2.25 et 2.26). Cette source permet, à partir d'un filament (Fig. 2.25), de générer un flux d'électrons venant arracher, suite à la collision électron-atome, un à plusieurs électrons de l'atome cible. La trajectoire des électrons produits est optimisée par des aimants permanents situés à l'extérieur de l'enceinte pour permettre de maximiser l'ionisation du gaz. Les ions sont ensuite extraits du bloc source à l'aide d'une tension appliquée sur le repousseur. Après avoir traversé la fente d'extraction, les ions sont focalisés et accélérés à l'aide de différentes plaques et demi-plaques (selon le géométrie de la source) pour aboutir à un faisceau ionique intense et stable en aval de la fente de définition (Figures 2.25 et 2.26) (Botter et Bouchoux, 1995). Les ions sont ensuite déviés par un champ magnétique et séparés les uns des autres en fonction du rapport m/q (Fig. 2.24). Le rayon de courbure des isotopes lourds qui en découlera sera plus important que celui des plus légers. Les détecteurs collectent (par collision sur une plaque métallique) le faisceau ionique et le transforment en signal électrique. Les détecteurs utilisés sont principalement des cages de Faraday (FC) de résistance ohmique variant entre 10^{11} et 10^{12} Ω, et des multiplicateurs d'électrons à dynodes discrètes (CDD). Tous les spectromètres modernes possèdent les deux types de collecteurs (e.g. Helix MC, SFT, Argus VI, NGX-600, Noblesse).

Le principe de fonctionnement d'une cage de Faraday consiste à recueillir le flux d'ions dans une cage métallique (Fig. 2.24), où chaque particule chargée impactant la cage va charger sa surface et générer un courant permettant de mesurer le nombre d'ions impactant la cage. Le courant généré est ensuite amplifié par un amplificateur électronique (de forte

résistance ohmique, e.g., $10^{11}\Omega$ dans l'exemple de la figure 2.24) pour ensuite être mesuré. Les collecteurs de type CDD sont eux utilisés pour des analyses de plus faibles teneurs grâce à un système d'amplification électronique à partir de dynodes secondaires (Fig. 2.24). Le système consiste à convertir les ions en électrons primaires (au niveau de la dynode de conversion) puis secondaires grâce à une série de dynodes (Zimmermann et Bekaert, 2020a). Enfin, comme pour la cage de Faraday, le signal est ensuite amplifié puis mesuré. Les collecteurs de type CDD permettent d'analyser des quantités de gaz plus faibles (~ 10^{-20} à 10^{-13} moles) que les FC (≥ 10^{-14} moles).

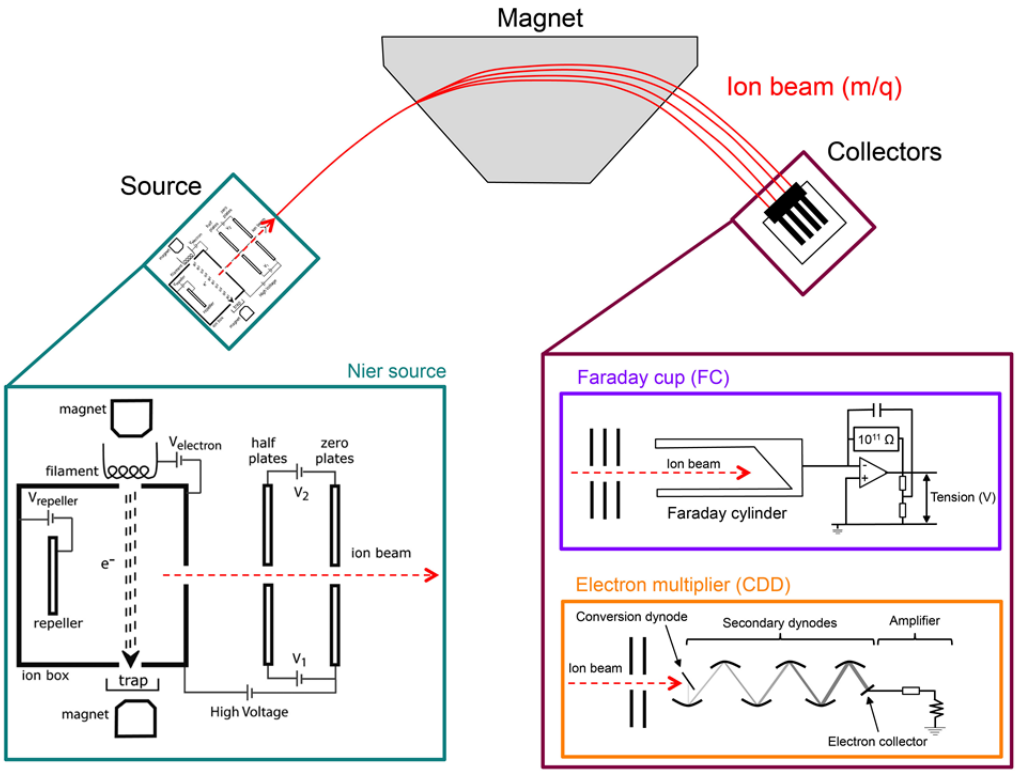

Figure 2.24: *représentation schématique du principe de fonctionnement d'un spectromètre de masse. Le schéma de la source de type Nier provient des travaux de Mabry et al. (2012) et celui de la cage de Faraday (exemple pour une cage de résistance 10^{11} Ω) est inspiré des travaux de Barthelemy (2009).*

Les différentes analyses par spectrométrie de masse gaz rares se déroulent sous conditions d'ultravide (UHV) (~10^{-9} mbar) obtenues à l'aide d'une pompe ionique et/ou d'un groupe de pompage turbo-moléculaires (Zimmerman et Marty, 2014). Ces conditions d'ultravide sont très importantes car elles permettent d'optimiser la transmission des ions entre le bloc source et les collecteurs. L'UHV rend possible l'utilisation de haute tension dans la source permettant de focaliser le faisceau d'ions. Enfin, l'un des aspects les plus importants en spectrométrie de masse est la résolution de masse propre à chaque type de spectromètre. Ce

paramètre est défini par le rapport $m/\Delta m$ où m est la masse de l'ion d'intérêt et Δm la différence de masse entre la masse d'intérêt et celle de la masse d'une espèce interférente. Nous verrons dans la partie suivante 2.2.1.3.3 que plusieurs pics peuvent être présents à une masse proche (pics interférents). Ces signaux interférents peuvent être séparés grâce à la résolution de masse du spectromètre. Par exemple, si l'on veut distinguer un ion de masse 30.000 ($^{15}N^{15}N$) d'un ion de la masse 30.047 ($^{12}C_2{}^{1}H_6^{+}$) alors une résolution de masse de minimum 639 est nécessaire (30.000/(30.047–30.000) = 639).

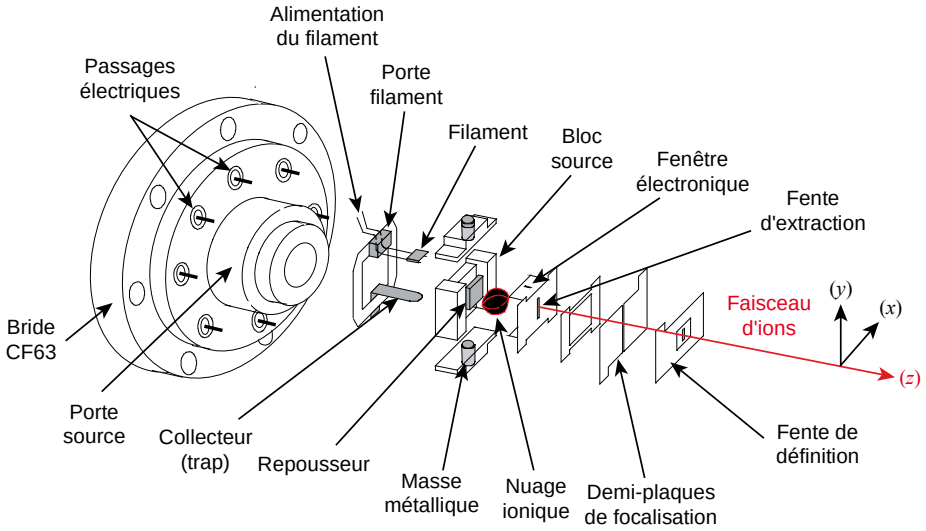

Figure 2.25: *vue éclatée d'une source par impact électronique de type Nier (exemple de la source du VG-5400 de Fisons Instruments®) (Zimmermann et Bekaert 2020a).*

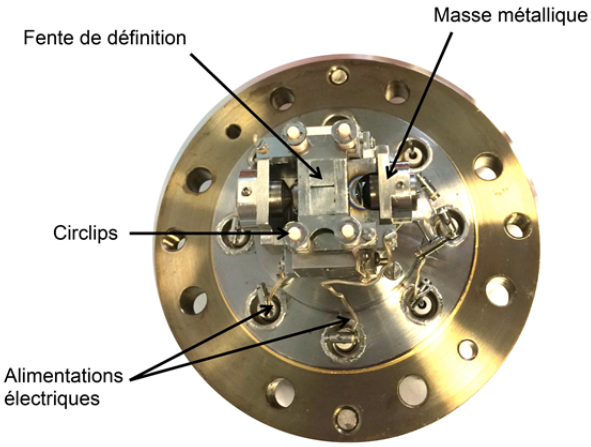

Figure 2.26: *photo du dessus d'une source de type Nier (exemple de celle du VG-5400) dont le filament, situé sous la fente de définition (cf. Fig. 2.25), a été remplacé durant cette thèse.*

2.3.1.3.2 Spectromètres de masse gaz rares VG-5400 et Noblesse HR

Durant cette thèse, deux spectromètres de masse ont été utilisés, le VG-5400 et le Noblesse HR (Fig. 2.27). Les deux spectromètres de masse sont équipés d'une source de type

Nier (comme décrit ci-dessus). Le spectromètre VG-5400, permet de travailler en mode statique et d'obtenir des résultats d'une haute sensibilité pour les gaz rares mais aussi, et surtout, pour l'azote (e.g. Libourel et al., 2003; Füri et al., 2013). Le VG-5400 est arrivé en 1989 au CRPG mais suite à une contamination trop importante en hydrocarbures interne au spectromètre (discuté dans la partie 2.3.1.3.7.1), il a dû être retiré de la plateforme gaz rare en juin 2019. Le Noblesse HR est quant à lui arrivé en juin 2018 au CRPG et permet tout comme le VG-5400 d'analyser les gaz rares et l'azote avec une excellente sensibilité (Tableau 2.6).

Figure 2.27: *Photos des deux spectromètres de masses gaz rares utilisés durant cette thèse avec (A) le VG-5400 et (B) le Noblesse HR.*

Tableau 2.6*: Résumé des principaux paramètres des deux spectromètres de masse utilisés durant cette thèse:*

Paramètres	VG-5400	Noblesse HR
Rayon de courbure (cm)	54	24
Source	Nier	Nier
Mode analytique	Mono-collection	Multi-collection
Résolution de masse sur CDD	600	600
Résolution de masse sur FC	200	600
MRP	200	5280
Sensibilité $^{14}N^{14}N$ (A/Torr)	3.7×10^{-5}	1.7×10^{-4}
Courant de Trap (µA)	70	150

Les masses 28 ($^{14}N^{14}N$), 29 ($^{14}N^{15}N$) et 30 ($^{15}N^{15}N$) sont les masses d'intérêt pour les analyses des teneurs et des rapports isotopiques en azote. Les signaux pouvant interférer aux

masses cibles sont répertoriés dans le tableau suivant (Tableau 2.7) ainsi que les résolutions de masse nécessaires pour s'affranchir des signaux interférant. L'étape de purification (cf. partie 2.3.1.2) permet notamment de réduire l'abondance des ces complexes CO et C_xH_y.

Tableau 2.7: *Récapitulatif des isotopes d'intérêt et espèces interférentes pour les analyses de l'azote par spectrométrie de masse gaz rares ainsi que la résolution de masse nécessaire pour s'affranchir des signaux interférant aux masses 28, 29 et 30 (d'après Zimmermann et al., 2015).*

Isotopes mesurés	Masse/charge (uma)	Espèces interférentes	Masse/charge (uma)	Resolution de masse
$^{14}N^{14}N$	28.006	$^{12}C^{16}O^+$	27.995	2493
		$^{12}C_2{}^1H_4^+$	28.031	1114
$^{14}N^{15}N$	29.003	$^{12}C^{17}O^+$	28.999	7160
		$^{12}C_2{}^1H_5^+$	29.039	807
$^{15}N^{15}N$	30	$^{12}C_2{}^1H_6^+$	30.047	639

2.3.1.3.2.1 VG-5400

Au début de cette thèse, les analyses quantitatives d'azote des échantillons ont été réalisées avec le VG-5400 (provenant de Fisons Instruments®). Ce spectromètre de masse est équipé d'un important rayon de courbure (i.e., 54 cm; Tableau 2.6) permettant de couvrir une large gamme de masse (de 1 à 200). Ce spectromètre est équipé au niveau des collecteurs d'une cage de Faraday de résistance 10^{11} Ω et d'un multiplicateur d'électrons de résistance 10^{13} Ω dont les résolutions de masse sont présentées dans le tableau 2.6 ci-dessus. Les masses 28 et 29 de l'azote sont collectées sur la cage de Faraday en mode "peak-jumping". Les masses 29 et 30 sont mesurées sur un CDD pour apporter des corrections vis à vis du signal du CO. Le courant de trap (ou courant électronique) est fixé à 70 µA et la sensibilité (cf. partie 2.3.1.3.3) est de $3.7 \pm 0.3 \times 10^{-5}$ A/Torr.

2.3.1.3.2.2 Noblesse HR

Au cours de cette thèse, j'ai pu participer en juin 2018 à l'installation, la mise en fonction et la calibration d'un nouveau spectromètre de masse, le Noblesse HR de chez Nu Instrument®. Le spectromètre de masse est équipé de 3 cages de Faraday (F0, F1 et F2) et de 4 multiplicateurs d'électrons (ICO, IC1, IC2 et IC3) (Fig. 2.28). Les masses 28, 29 et 30 de

l'azote sont respectivement mesurées sur deux cages de Faraday (F1 et F2) et un CDD (ICO) (Fig. 2.28).

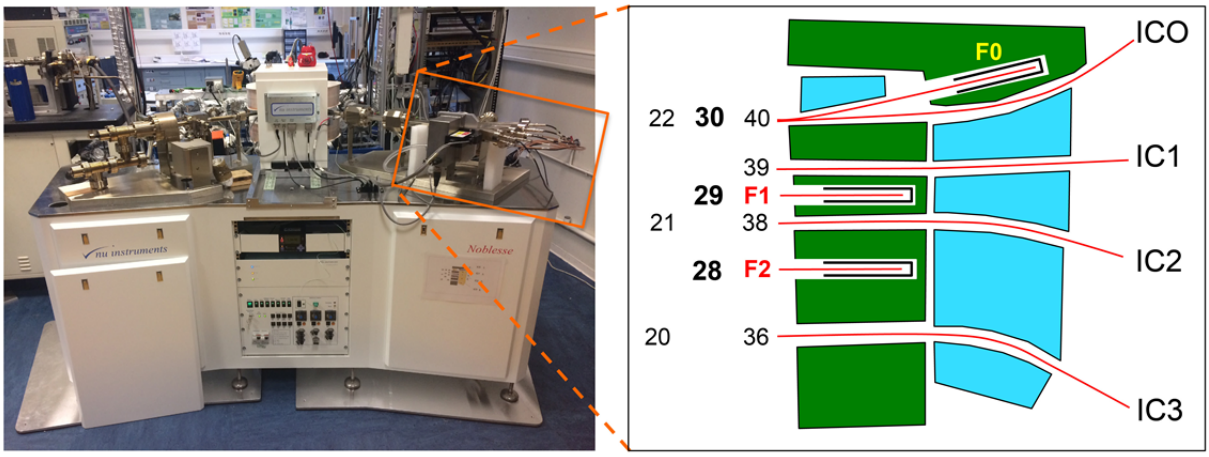

Figure 2.28: *photo du Noblesse HR (à gauche) et schéma de la disposition des collecteurs (à droite) avec "F" correspondant aux cages de Faraday et "IC" correspondant aux multiplicateurs d'électrons (CDD).*

L'une des différences majeures entre le Noblesse HR et le VG-5400 réside dans le mode d'acquisition pour les isotopes de l'azote (i.e., mono-collection pour le VG-5400 et multi-collection pour le Noblesse HR). La seconde différence étant la résolution de masse sur les cages de Faraday qui est 3 fois plus importante que pour celle du VG-5400 (Tableau 2.6). Les analyses des différents isotopes de l'azote avec le Noblesse HR peuvent être séparées en plusieurs étapes (Fig. 2.29), l'ensemble de ce celles-ci représentant un cycle de mesure:

- Etape 1: mesure du ^{28}CO ($^{12}C^{16}O$) permettant de corriger la contribution du CO au signal total à la masse 28. La proportion de ^{29}CO et ^{30}CO étant ensuite déterminée de par la relation de proportionnalité connue entre le ^{28}CO, le ^{29}CO et le ^{30}CO (i.e., $^{29}CO = {}^{12}C^{16}O/98.893 \times 1.107$ et $^{30}CO = {}^{12}C^{16}O/99.759 \times 0.204$).
- Etape 2 : mesure en multi-collection de $^{28}N+^{28}CO$ sur Fa2, $^{29}N+^{29}CO$ sur Fa1 et $^{30}N+^{30}CO$ sur IC0 (Fig. 2.28 et 2.29). Les contributions de $^{28,29,30}CO$ étant connues, il suffit de les retrancher au signal total mesuré sur les collecteurs pour en déduire l'abondance de chaque isotope de l'azote.
- Etape 3 : mesure du flanc du pic $^{28}N+^{28}CO$ permettant de vérifier la stabilité du spectromètre de masse (HT, Champ magnétique). Cette position est importante pour vérifier si le spectromètre est stable tout au long de l'analyse, car si l'erreur interne sur les mesures de la position du flanc de pic est > 10% cela prouverait une certaine instabilité du signal pouvant être liée à un effet d'hystérèse du champ magnétique.

- Etape 4: Mesure des hydrures permettant de contrôler la qualité de la purification.

Le protocole d'acquisition comprend dans son ensemble 25 cycles et dure environ 20 minutes. Les signaux recueillis sont ensuite convertis en mole (cf. partie 2.3.1.3.6).

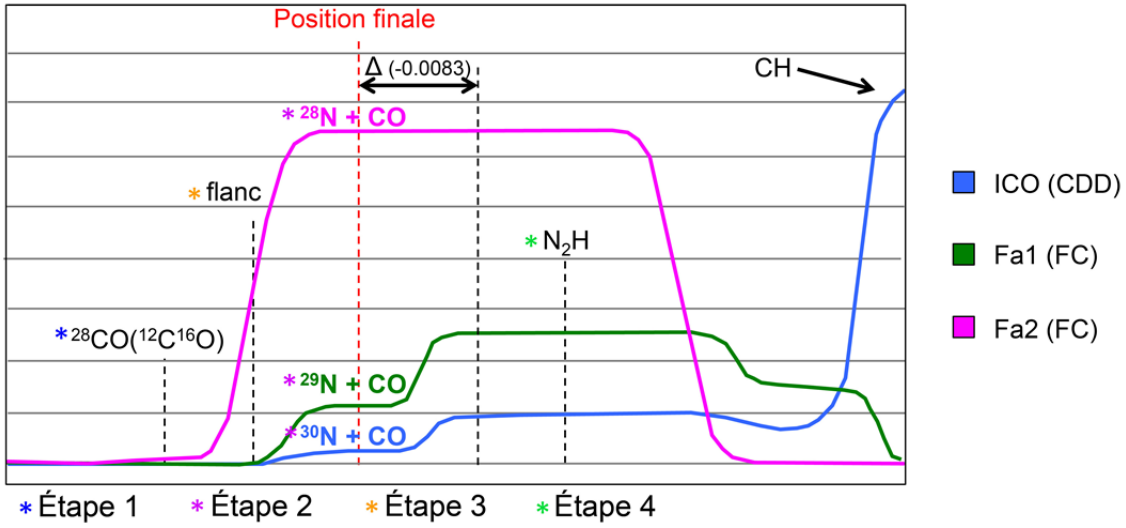

Figure 2.29: *Exemple d'acquisition et de procédure analytique d'un cycle pour une analyse des masses 28, 29 et 30 de l'azote dont la description est présentée dans le texte ci-dessus.*

2.3.1.3.3 Sensibilité

La sensibilité d'un spectromètre de masse se définit par la capacité de l'analyseur à donner un signal électrique (A) à partir d'une quantité de gaz connue (Torr). Elle doit être la plus élevée possible de manière à abaisser la limite de détection. L'optimisation de la sensibilité correspond à la maximisation d'un courant mesuré pour un flux d'ions donné. Il est préconisé de la déterminer tous les jours, et l'ensemble des données permet de connaître la reproductibilité externe des mesures. La sensibilité est déterminée à partir de l'injection d'un gaz standard, de pression et de composition connue. Le gaz standard pour l'azote correspond à de l'air sec piégé dans un ballon de verre de 2350 cm^3 connecté sur la ligne de purification des gaz (Fig. 2.23 et 2.30). Un volume de 0.3026 cm^3 au niveau de $VStd_N$ (Fig. 2.23, et 2.30) permet de prélever une fraction du gaz et de le détendre ensuite dans la ligne de purification. (Fig. 2.23). Il est ensuite purifié selon un protocole développé au laboratoire (cf. partie 2.3.1.2) puis analysé par spectrométrie de masse. La sensibilité du spectromètre est calculée à partir de l'équation (Eq. 2.8) suivante. Les sensibilités déterminées pour le VG-5400 et le Noblesse HR sont données dans le tableau 2.6.

$$S = \frac{U \times T_{Labo}}{R' \times P \times d} \qquad \text{(Equation 2.8)}$$

avec, *S*: la sensibilité en Ampère/Torr ; *U*: la tension mesurée par le collecteur en Volt (V); T_{Labo}, la température moyenne du laboratoire en K; R' la résistance électrique du collecteur (Ω) *P*: la pression en Torr (1 mbar = 0.75 Torr); *d :* le coefficient de dilution.

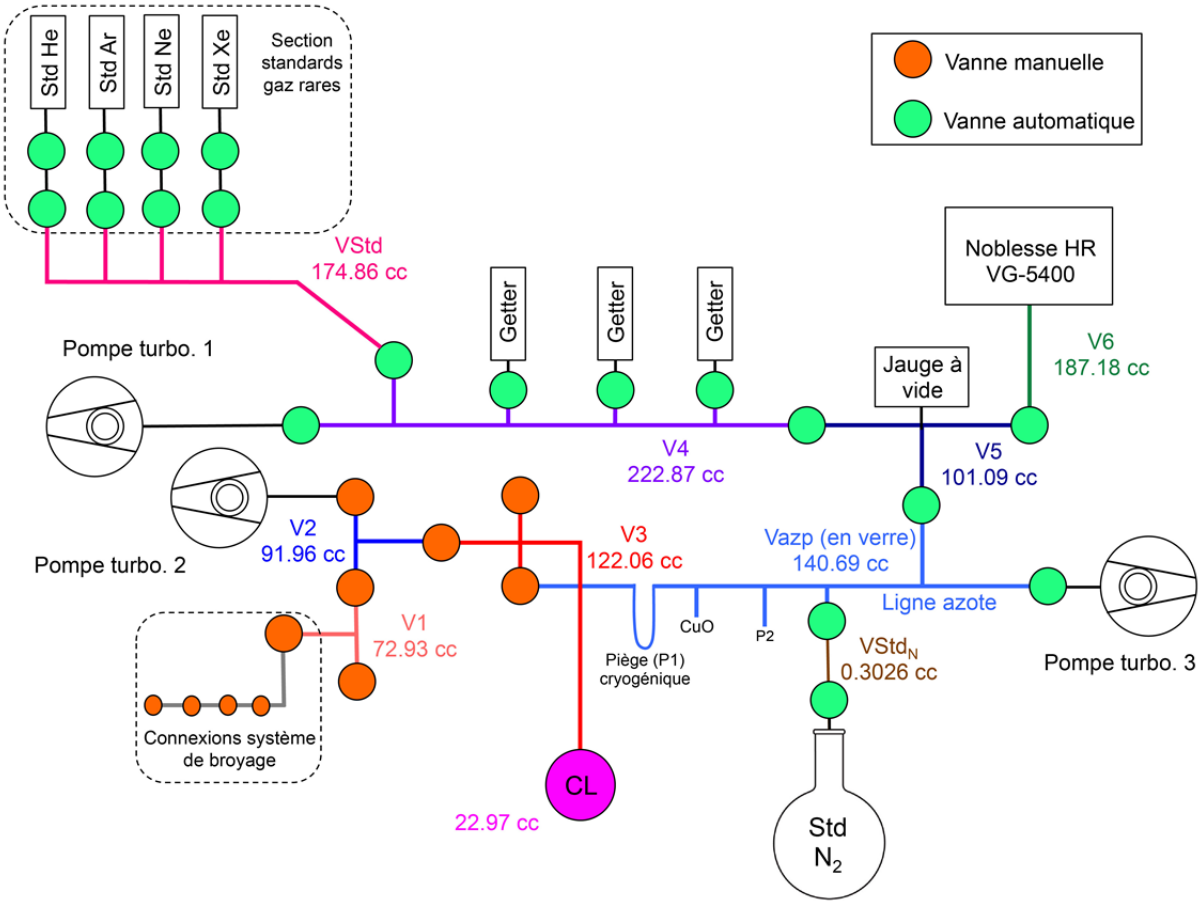

Figure 2.30: *Schéma simplifié de l'ensemble de la ligne d'extraction et de purification utilisée au cours de cette thèse. La ligne Vazp (ou ligne azote) étant représentée en détails dans la figure 2.23.*

2.3.1.3.4 Blancs analytiques

La seconde étape avant d'extraire les gaz des échantillons, est de réaliser des blancs des différents systèmes d'extractions et de la ligne de purification. Le blanc ou blanc analytique consiste à déterminer la quantité de gaz résiduel (e.g., $^{28}N_2$) dans une enceinte d'analyse (système d'extraction, ligne de purification et spectromètre de masse) de manière à la soustraire de celle issue des échantillons. Il est réalisé dans les mêmes conditions

d'extraction (durée-température), même protocole de purification et de séquence analytique que pour l'analyse d'un échantillon.

Chaque système d'extraction utilisé au cours de cette thèse (i.e., chambre laser CO_2, systèmes de chauffage externe) a été étuvé sous pompage afin de dégazer au mieux les parois internes de l'enceinte et ainsi, réduire par définition le niveau d'azote résiduel.

La chambre laser est le système d'extraction présentant les blancs analytiques les plus bas (Tableau 2.8) pour les températures d'extractions les plus élevées (i.e., 1500-1600°C). Ce système a été utilisé pour l'étude de la solubilité de l'azote dans les verres silicatés (cf. Chapitre 3) et permet de limiter la contribution du signal du blanc sur les analyses à faibles teneurs d'azote (de l'ordre du ppm). Les blancs du système avec le tube de quartz chauffé sont eux globalement plus importants que ceux obtenus pour la chambre laser (Tableau 2.8) mais suffisamment bas pour réaliser des tests d'extraction (voir chapitre 4). De plus, on remarque que lorsque la température augmente, la contribution du blanc augmente et à partir de 900°C, cette contribution commence à être significative pour des analyses de teneurs en azote (< 100 ppm). Enfin les blancs des systèmes de chauffage par panier sont quant à eux relativement élevés pour des analyses des teneurs faibles (< 100 ppm) mais à 1000°C tout de même plus bas que pour le système avec le tube de quartz chauffé (Tableau 2.8).

Tableau 2.8: *Récapitulatif des blancs d'azote des différents systèmes d'extractions présentés dans la partie précédente. Les abréviations VG et N correspondantes respectivement au VG-5400 et au Noblesse HR.*

Système d'extraction	**Température (°C)**	**Blanc (moles de N_2)**
Chambre laser (VG)	25	5.3×10^{-12}
Chambre laser (N)	25	$1.7\text{-}3.3 \times 10^{-12}$
Tube de quartz (VG)	600	3.7×10^{-12}
Tube de quartz (VG)	700	5.3×10^{-12}
Tube de quartz (VG)	800	7.0×10^{-12}
Tube de quartz (VG)	900	3.2×10^{-11}
Tube de quartz (VG)	1000	5.8×10^{-11}
Paniers W-alumine (N)	1000	6.3×10^{-12}
Paniers W-alumine (N)	1100	8.3×10^{-12}
Paniers W-alumine (N)	1200	2.1×10^{-11}
Paniers W-alumine (N)	1300	4.3×10^{-11}

2.3.1.3.5 Analyse des échantillons

Les analyses des concentrations d'azote dans les verres synthétisés pour l'étude de sa solubilité dans les silicates fondus, ont été réalisées sur des fragments de verres de masses variées allant de 2.19 à 0.15 mg. Ces fragments ont été triés au microscope optique, pour sélectionner ceux qui ne présentent pas de bulles, puis nettoyés à l'acétone et aux ultrasons durant 5 minutes avant d'être séchés à l'étuve (60°C) durant 10 minutes. Les échantillons sont ensuite pesés à l'aide d'une balance METTLER TOLEDO Excellence plus XP6 (précise à ± 1 µg) puis placés dans les différentes cupules de la chambre laser (Figure 2.18). Avant l'étuvage, la chambre laser est mise sous ultravide. Une fois l'étuvage terminé (12 h à 90°C) et que la chambre laser est à nouveau à la température de la pièce (22°C), plusieurs blancs sont effectués. Un niveau de blanc analytique < 8.10^{-12} moles de N_2 était nécessaire avant toute analyse d'échantillon. La contribution des blancs étant > 10% pour les échantillons présentant des teneurs ≤ 1 ppm d'azote. Après purification du gaz, la pression est vérifiée à l'aide d'une jauge (type "hot cathode controller" de chez mks®) afin d'ajuster la quantité de gaz de l'échantillon introduite dans l'analyseur à celle du gaz standard. Si la pression est > 6×10^{-6} mbar (pression moyenne du standard), les gaz est détendu dans d'autres parties de la ligne (i.e., V_4 ou V_4 et V_{std}; Fig. 2.30) pour diminuer la pression.

2.3.1.3.6 Calculs des teneurs et des incertitudes

L'abondance en mole de N_2 est déterminée à partir du signal en volt mesuré par une cage de Faraday à partir de l'équation suivante (Eq. 2.9):

$$^{14}N_2 = \left(\frac{\frac{U \times V}{R}}{\frac{S \times D \times 760}{V_M}} \right) \quad \text{(Equation 2.9)}$$

Avec $^{14}N_2$ l'abondance de $^{14}N_2$ en mole, U le signal à la masse 28 en volt, V le volume du système d'extraction en cm^3, R la résistance en Ohm, S la sensibilité en A/Torr, D le coefficient de dilution calculé à partir des volumes dans lesquels le gaz a été dilué, et V_M le volume molaire du gaz à 25°C et 1 bar.

L'abondance de $^{14}N^{14}N$ corrigée de celle du blanc est calculée à partir de l'équation 2.10 :

$$C_{Echantillon} = \frac{A_{^{14}N_{2\,(mesuré)}} - A_{^{14}N_{2\,(blanc)}}}{m} \qquad \text{(Equation 2.10)}$$

Avec
$C_{Echantillon}$: la concentration de N_2 (mol.g^{-1})
$A_{^{14}N_{2\,(mesuré)}}$: l'abondance de N_2 ($^{14}N^{14}N$) mesurée;
$A_{^{14}N_{2\,(blanc)}}$: l'abondance de $^{14}N^{14}N$ du blanc analytique.
m : la masse de l'échantillon (g)

L'incertitude sur la concentration en azote déterminée à partir de l'équation 2.10, est calculée à partir de l'équation suivante (Eq. 2.11). Cette équation prend en compte, l'erreur associée à la masse de l'échantillon, la reproductibilité des standards, ainsi que les blancs analytiques (Zimmermann et Bekaert, 2020b).

$$\sigma_C^2 = \left(\frac{1}{m}\right)^2 \times (\sigma_{A_T})^2 + \left(\frac{A_{blk}}{A_T}\right)\left(\frac{-1}{m}\right)^2 \times (\sigma_{A_{blk}})^2 + \left(\frac{-(A_T - A_{blk})}{m^2}\right)^2 \times (\sigma_m)^2 \qquad \text{(Equation 2.11)}$$

Avec:

- σ_C^2 : l'incertitude sur la teneur finale de l'échantillon à 1σ (degrés de confiance = 67%). Les teneurs en azote présentées dans cette étude sont données à 2σ (intervalle de confiance = 95%).
- σ_{A_T} : l'incertitude sur l'abondance de $^{14}N^{14}N$ mesurée. Ce paramètre correspond à la reproductibilité du spectromètre de masse (%) correspondant à l'écart-type sur un ensemble d'analyse du standard N_2. Etant donné que la pression des échantillons est rapportée à celle des standards, la reproductibilité du standard (%) reflète la reproductibilité pour un ensemble d'échantillons. Pa exemple, pour le Noblesse HR, la reproductibilité sur un mois d'analyse est de 1.38%.
- $\sigma_{A_{blk}}$: l'incertitude sur l'abondance des blancs. Ce paramètre correspond à la reproductibilité externe des blancs analytiques déterminés par la mesure de plusieurs blancs du système d'extraction.
- σ_m : l'incertitude sur la pesée (0.04%).
- m : la masse de l'échantillon.
- $A_t = A_{^{14}N_{2\,(mesuré)}}$: l'abondance totale de $^{14}N_2$ (mole).
- A_{blk} : l'abondance du blanc (mole).

2.3.1.3.7 Problèmes rencontrés

Au cours de cette thèse, de nombreuses limitations ont retardé et empêché des tests de développement analytique ainsi que des analyses de teneurs en azote. Ces limitations sont résumées dans la figure ci-dessous (Fig. 2.31) et détaillées dans les deux parties suivantes.

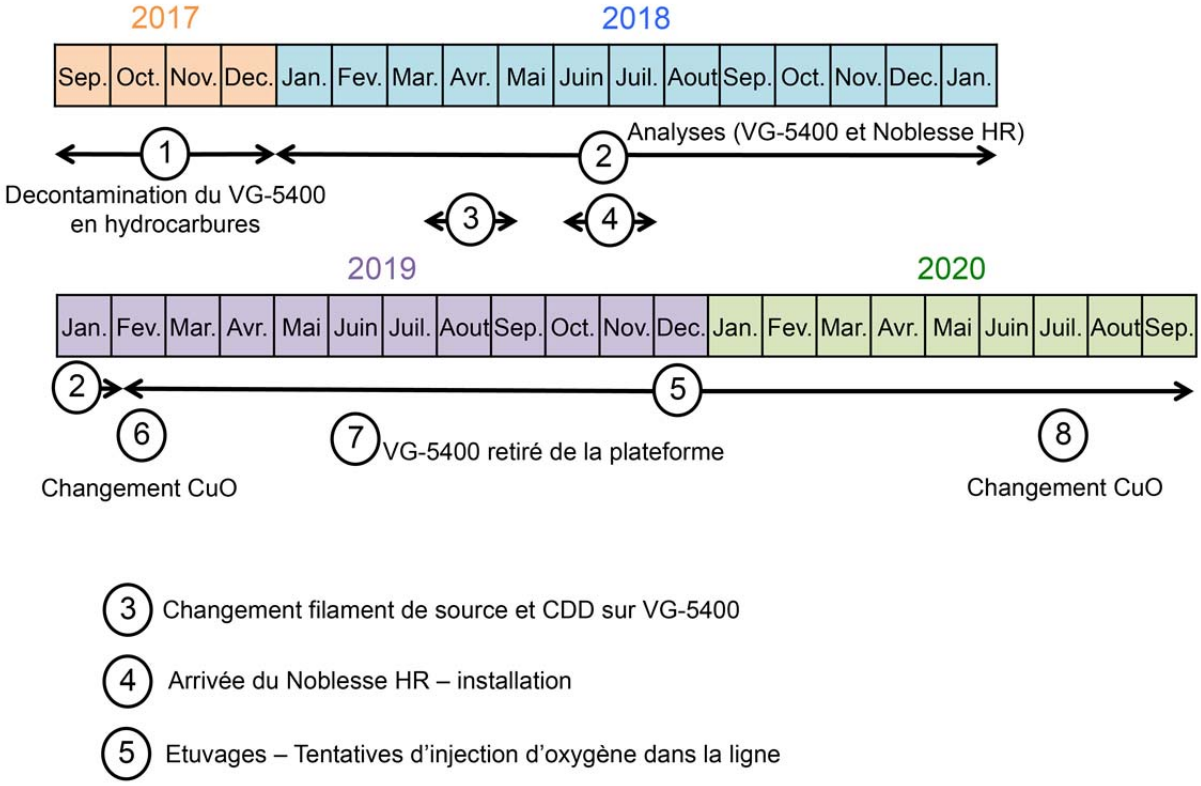

Figure 2.31: *récapitulatif des limitations et problèmes rencontrés durant cette thèse en lien avec les analyses de l'azote par spectrométrie de masse gaz rares.*

2.3.1.3.7.1 Contamination aux hydrocarbures (VG 5400)

Au début de la thèse, le VG 5400 présentait une importante contamination aux hydrocarbures (cf. masses interférentes; tableau 2.2), perturbant les analyses quantitatives et empêchant la détermination des rapports isotopiques de l'azote. En effet, ces hydrocarbures présentant des signaux de forte intensité avoisinaient les masses d'intérêt de l'azote (28, 29 et 30; correspondant respectivement à $^{14}N^{14}N$, $^{14}N^{15}N$ et $^{15}N^{15}N$). L'étuvage du spectromètre sous pompage n'étant pas efficace, le début de la thèse consistait alors à diminuer l'intensité des signaux en hydrocarbures en passant de nombreux standards. Au bout de quelques mois, les signaux d'hydrocarbures n'influençaient plus les analyses à la masse 28 (d'intérêt pour

déterminer les teneurs en azote). Les analyses quantitatives de l'azote pouvaient alors être réalisées. Cependant, après plusieurs analyses qui sont représentées dans le chapitre suivant (Chapitre 3), le filament au niveau de la source (permettant de générer les électrons; Fig. 2.25 et 2.26) et le multiplicateur d'électron au niveau des collecteurs devaient être changés. Après un étuvage à 300°C durant 3 jours consécutifs, le signal de l'azote à la masse 28, sans doute lié aux hydrocarbures, augmentait lorsque le spectromètre était en mode statique. Cette anomalie avait tendance à diminuer au cours du temps après le passage de nombreux standards mais était tout de même toujours significative, empêchant toute analyse possible. L'arrivée du nouveau spectromètre de masse (i.e., le Noblesse HR), a permis de réaliser la suite des analyses prévues.

2.3.1.3.7.2 Changement de la capsule contentant le CuO

Pour rappel, une capsule en platine contenant du CuO est chauffée dans le but de libérer de l'oxygène pour oxyder les molécules non désirables et les piéger au niveau des doigts froids (Figure 2.23 et partie 2.3.1.2). Au cours de ma thèse, le chauffage de la capsule contenant le CuO ne libérait plus assez d'oxygène pour la purification des gaz injectés (i.e., tests réalisés sur des MORB). Un rechargement en oxygène était alors nécessaire. Cependant, après une tentative d'injection d'oxygène pur (à 99,99%) dans la ligne, la capacité du CuO à réaliser la réaction réversible d'absorption et de désorption d'oxygène n'était plus efficace et la capsule devait alors être remplacée pour la première fois depuis l'installation de la ligne (Fig. 2.31). La ligne de purification devait alors être exposée à l'air durant le remplacement de la capsule durant l'intervention d'un verrier. Une fois remplacée, la ligne ainsi que la capsule de platine ont été étuvées sous pompage jusqu'à atteindre des blancs à chaud $< 2.10^{-12}$ mole de N_2, environ 2 mois après avoir changé la capsule en platine (Fig. 2.32). Une fois que les blancs analytiques d'azote étaient raisonnablement bas, l'oxygène a été injecté directement dans la ligne pour charger la poudre de CuO. Les blancs de la ligne de purification après injection de l'oxygène présentaient des pressions autour de 10^{-3} mbar au lieu de 10^{-7} mbar. Cette pression de 10^{-3} mbar était maintenue même après plusieurs semaines de cycle et de pompage. L'oxygène injecté était alors suspecté de contenir des hydrocarbures, et une nouvelle bouteille d'oxygène d'une pureté plus importante (à 99.9999%) et un nouveau système d'injection ont été commandés pour éviter tout problèmes liés à l'injection de l'oxygène. Cependant, malgré ces changements, le blanc à chaud (750°C) après 2 semaines d'étuvages présentait toujours des pressions excessives autour de 10^{-3} mbar. Le tube de verre contenant la capsule présentait quant à lui un dépôt cuivré (Fig. 2.33) et était ensuite suspecté

de contribuer à ce signal. Après 3 tentatives d'incorporation d'oxygène il a été décidé de remplacer le tube en quartz entier, et une nouvelle fois la capsule en platine en y mettant des bâtonnets de CuO plutôt que de la poudre comme utilisé par exemple à l'institut de physique du globe (IPGP; Paris, France). Les blancs mesurés très récemment après un mois de pompage à 800°C sont bas (9×10^{-13} mole) et par conséquent de l'oxygène pur a pu de nouveau être injecté. Les blancs de la ligne avec l'oxygène sont depuis le 16 septembre 2020 relativement bas ($< 5 \times 10^{-12}$ mole). Des tests sur échantillons naturels ont récemment été réalisés, et montrent que la purification est désormais efficace. Ce problème de purification a en parti retardé de nombreuses analyses et tests de systèmes d'extractions en lien avec cette thèse, l'écriture d'un article technique sur le Noblesse mais aussi des collaborations établies avec d'autres laboratoires pour des analyses Ne-Ar-N sur échantillons extraterrestres.

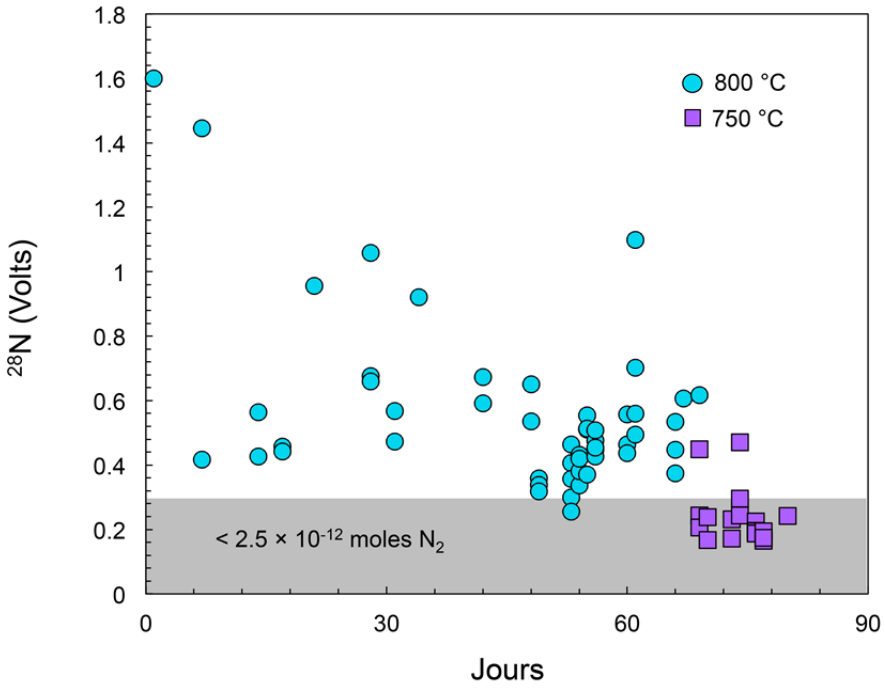

Figure 2.32: *Evolution des blancs après le premier changement de la capsule CuO en fonction des jours d'étuvage. Deux types de blancs sont présentés ici, ceux avec une température à 800°C et ceux à 750°C pendant 80 minutes (le temps d'une purification).*

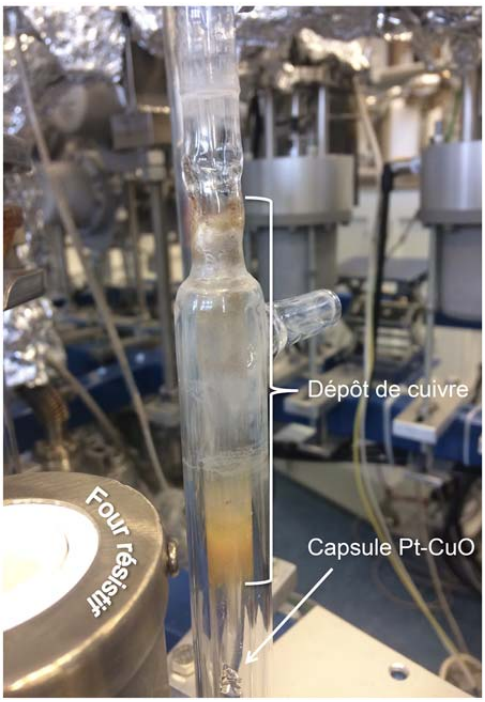

Figure 2.33: Photo du tube de quartz contenant la capsule en platine avec le CuO après 1 mois d'étuvage et remplacement de la capsule. Un dépôt de cuivre orangé semble s'être déposé sur les parois et aurait sans doute une influence sur les blancs de la ligne azote.

2.3.2 Analyse par SIMS (secondary ion mass spectrometry) - CAMECA 1280 HR2

2.3.2.1 Principe de fonctionnement

Les teneurs en azote ont aussi été obtenues de manière *in-situ* par SIMS 1280 HR2 (CAMECA®; installée au CRPG en 2009). Le développement des microsondes ioniques a commencé en 1962 avec la mise en fonction du premier microscope ionique grâce aux travaux de George Slodzian, et la première sonde ionique (SMI 300) a été commercialisée par CAMECA® en 1968. Le principe général de la spectrométrie de masse des ions secondaires peut être décrit en plusieurs étapes, avec en illustration, un schéma de la sonde ionique 1280 HR2 (Fig. 2.34).

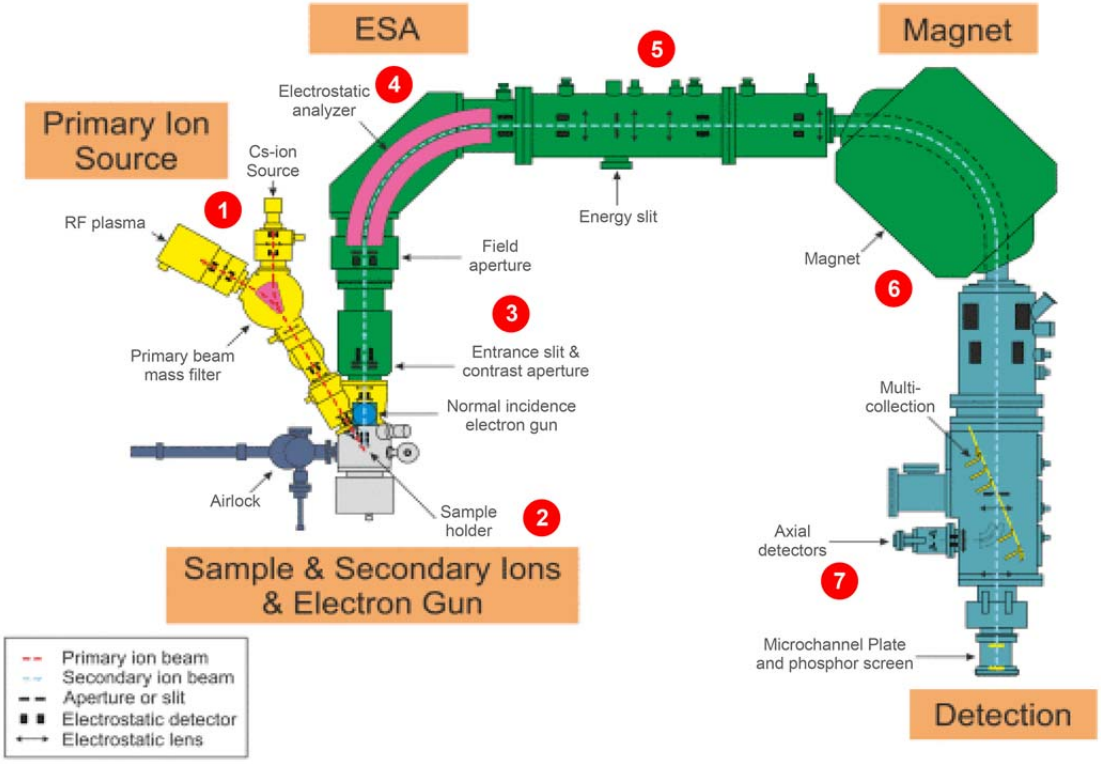

Figure 2.34: *représentation schématique de la SIMS 1280 HR2 (modifiée à partir du journal n°1386 de l'université d'Heidelberg). Les étapes numérotées de 1 à 9 sont décrites dans le texte ci-dessous.*

Les numéros représentés en rouge (Fig. 2.34) permettent de suivre les étapes et les parties de la sonde impliquées dans le fonctionnement de la sonde. Le principe de la SIMS consiste à (1) focaliser une source primaire d'ions (Cs^+, O^-, O_2^- ou O^+) concentrée en un

faisceau (Fig. 2.34). Un zoom sur la partie source est proposé au niveau de la figure 2.35 avec le "Cs gun" permettant de générer du Cs^+ et le "RF Plasma" permettant l'émission d'ions d'oxygène négatifs ou positifs (O^-, O_2^- ou O^+). Dans la source de césium, un réservoir de carbonate de césium (Cs_2CO_3) est chauffé pour libérer de la vapeur de césium qui est ensuite ionisée au niveau d'une plaque de tungstène chauffée à 1100°C (Storms et al., 1977). Ce type de source est adapté à la mesure d'ions secondaires chargés négativement (e.g., OH^-, C^-, NO^-). La source RF plasma remplace depuis 2016 la source duoplasmatron (développée par Von Ardenne, 1956), car celle-ci se trouve être plus stable et plus brillante. Cette source utilisée pour l'analyse d'ions secondaires positifs (e.g., Mg^+, Ca^+), libère à partir d'une bobine chauffante un plasma chaud d'oxygène de haute densité (voir Malherbe et al., 2016 pour plus de détails). Grâce aux lentilles électrostatiques, diaphragmes et déflecteurs (Fig. 2.35), le courant primaire est optimisé et surtout focalisé. Lors de la deuxième étape (2), la zone d'intérêt de l'échantillon est pulvérisée suite à l'impact du faisceau primaire à sa surface, émettant une partie des éléments sous forme d'ions secondaires (atomes + molécules) (Fig. 2.34 et 2.36). Les ions secondaires formés sont concentrés pour former un faisceau d'ions secondaires. La trajectoire de ce second faisceau est ensuite contrôlée par des lentilles et des déflecteurs électrostatiques à travers un champ électrique (3). Ces ions secondaires sont triés en fonction de leur énergie cinétique entre deux plaques inversement chargées (4). Le faisceau composé des ions triés en fonction de leurs énergies est filtré par un réseau de lentilles et déviateurs électrostatiques (5). Les ions secondaires sont ensuite triés en fonction de leurs rapports masse/charge grâce à un champ magnétique imposé par un aimant (6). Les ions secondaires séparés par leurs charges et leurs masses sont ensuite analysés soit simultanément, soit séquentiellement en faisant varier le champ magnétique, puis détectés au niveau de collecteurs (cages de Faraday ou multiplicateur d'électrons) (7). Les signaux sont ensuite traités en fonction des intensités des signaux obtenus aux différentes masses mesurées.

Les analyses en azote dans les verres silicatés par sonde ionique n'étaient pas réalisables avant les années 2000. En effet, des tests avaient été réalisés en amont de la thèse de Humbert (1998) mais la sonde ionique utilisée à cette époque (CAMECA ims 3f, arrivée en 1986 au CRPG) avait un rendement d'ionisation trop faible pour analyser l'azote. En revanche, les analyses en azote pour des échantillons riches en carbone (sous la forme $^{12}C^{15}N^-$/$^{12}C^{14}N^-$) sont possibles depuis Zinner et al., 1989 (sur des échantillons SiC) et pour d'autres échantillons comme par exemple les diamants et la matière organique (Lhuisser et al., 2000; Hauri et al., 2002; Aléon et al., 2003; Busemann et al., 2006). Aujourd'hui les nouvelles améliorations apportées au rendement d'ionisation et à la résolution de masse beaucoup plus

élevée, couplés à la possibilité d'analyser des matériaux de référence présentant différentes teneurs en azote permettent l'analyse d'autres types d'échantillons. Récemment, Füri et al. (2018) ont proposé un nouveau protocole analytique pour l'azote dans les verres basaltiques valables pour des échantillons riches ou pauvres en carbone. Ce protocole, adapté à notre étude, sera développé dans les parties suivantes.

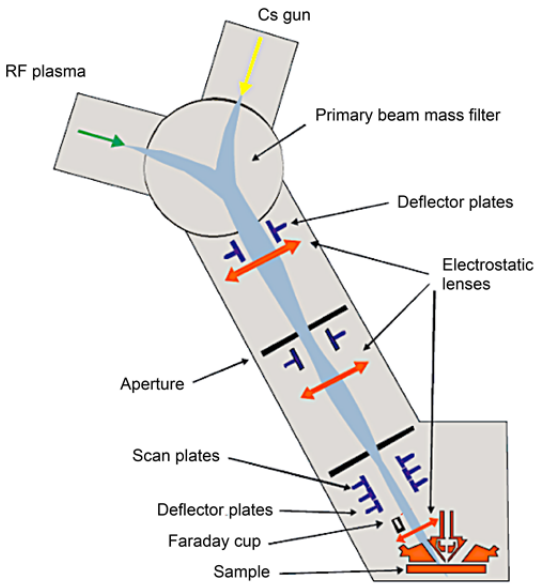

Figure 2.35: *représentation schématique de la source de la SIMS 1280 HR2 avec les principaux composants permettant d'optimiser le courant primaire et pouvant être paramétrés (source: présentation Deloule et al., 2018).*

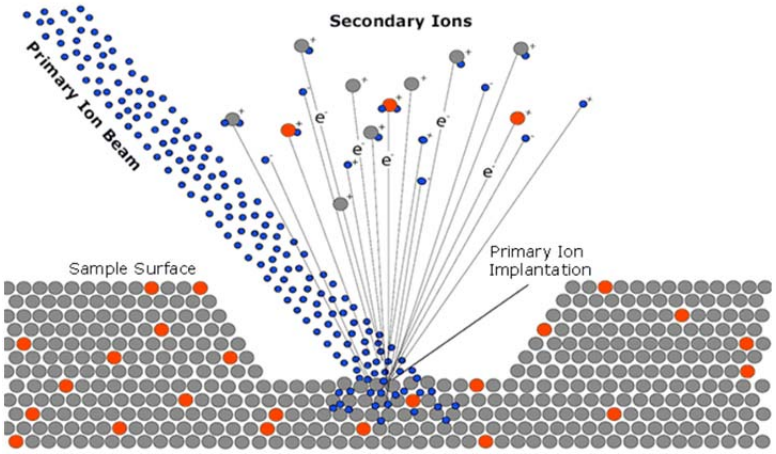

Figure 2.36: *schéma représentant l'impact du faisceau primaire sur la surface d'un échantillon avec émission des ions secondaires (source: site internet Cameca®).*

2.3.2.2 Procédure d'analyse de l'azote dans les verres silicatés

2.3.2.2.1 Préparation des échantillons

Pour les analyses par SIMS, des fragments de verre silicatés synthétisés sont nettoyés à l'acétone et aux ultrasons puis étuvés avant d'être pressés dans une matrice d'indium, au sein

d'une bague en aluminium (Fig. 2.37). Une presse est utilisée pour appliquer l'équivalent d'une tonne de pression afin que les échantillons soient correctement imprégnés et imbriqués avec une surface parfaitement plane. L'indium est préalablement chauffé (à ~60°C) avant le pressage de sorte à ce que le métal soit malléable. Une fois pressés, les échantillons sont polis à différentes granulométries (i.e., grain 1200; grain 2400 puis une finition à la pâte diamantée 6 µm puis 1 µm de taille de grain) afin d'obtenir un état de surface sans rayures sur les verres. La surface de la bague est ensuite métallisée à l'or (Fig. 2.37). Cette métallisation de ~4-5 nm permet d'avoir une surface conductrice et d'augmenter le rendement ionique. Avant d'être analysée, la bague contenant les échantillons est mise dans un sas, sous vide (i.e. $< 5 \times 10^{-8}$ mbar), afin d'éliminer une potentielle contamination de gaz atmosphérique absorbé à la surface de l'échantillon.

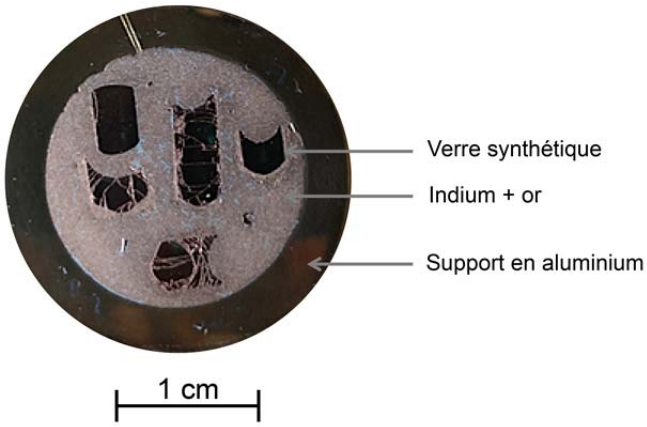

Figure 2.37: *photo d'une bague prête à être analysée. L'ensemble de la surface de la bague après polissage est recouvert d'une fine couche d'or (~ 4-5 nm). Les traits sur les verres représentent des fissures et fractures suite au pressage des échantillons dans l'indium.*

2.3.2.2.2 Paramètres et procédure analytique

Concernant les paramètres d'analyse, des tests ont été réalisés sur différentes molécules ioniques secondaires azotées tels que CN^-, SiN^-, AlN^- et NO^-, et les résultats sont présentés et discutés par Füri et al. (2018). Les mesures ont été réalisées sur des matériaux de référence de teneur en azote connue, qui ont été synthétisés à basse et haute pression (tableau 2.9; Füri et al., 2018). Les matériaux de référence synthétisés basse pression ont été réalisés dans des conditions comparables à celles de cette étude (i.e., 1425°C et 1 bar). Les teneurs de ces matériaux de références ont été mesurées avant les analyses SIMS par spectrométrie de masse gaz rares (Humbert, 1998; Humbert et al., 2000; Füri et al., 2018). L'ion moléculaire NO^- a été choisi pour cette étude car il permet des analyses avec une bonne précision et reproductibilité analytique valable pour les teneurs comme pour le rapport isotopique $^{15}N/^{14}N$ (Füri et al., 2018). Une relation entre les signaux $^{14}N^{16}O^-$ normalisés à $^{16}O_2^{2-}$ établie par la SIMS et les teneurs en azote établies par spectrométrie de masse gaz rare permet d'établir une

courbe de calibration pour définir les teneurs des verres silicatés synthétisés dans cette étude (Fig. 2.38). Cette normalisation aux ions moléculaires $^{16}O_2^{2-}$ permet de vérifier au cours d'une analyse si un problème analytique est rencontré ou non (ce rapport ne devant pas varier au cours d'une acquisition).

La source Cs^+ est par conséquent utilisée pour l'étude des signaux NO^- avec un courant ionique primaire de 10 nA. Füri et al. (2018) démontrent que pour les analyses des masses 30 ($^{14}N^{16}O^-$) une résolution de masse de minimum 5550 est suffisamment importante pour s'affranchir de l'interférence $^{28}SiH_2^-$ (masse voisine de $^{14}N^{16}O^-$). Pour rappel, la résolution de masse (MRP = m/Δm) correspond à la faculté d'un spectromètre de masse à séparer deux ions de masse proche. En revanche, pour séparer le pic $^{15}N^{16}O^-$ de celui du $^{29}SiH_2^-$, une résolution de masse ≥ 10725 est nécessaire (Füri et al., 2018). Cette résolution de masse élevée est d'autant plus importante pour la séparation entre ces deux pics lorsque l'échantillon contient de l'eau, comme par exemple, les matériaux de référence synthétisés à haute pression présentés par Füri et al. (2018) qui contiennent jusqu'à 1.9 wt% d'H_2O. En effet, l'hydrogène contribue à l'augmentation de l'intensité des pics Si-H et ainsi son interférence sur le signal $^{15}N^{16}O^-$ comme illustré ci-dessous (Fig. 2.39). Une résolution de masse de ~14000 est alors généralement utilisée pour les analyses des échantillons synthétisés dans cette étude. Enfin, avant d'analyser les masses d'intérêt, 180s d'ablation pré-analyse a été programmé sur une surface de 10 ×10 µm pour minimiser la contamination à la surface de la zone d'analyse. Le spot d'analyse mesure quant à lui ~20 µm sur une profondeur de ~10 µm.

Tableau 2.9: *Teneur en azote et composition en oxydes des différents matériaux de référence (mat. ref.) synthétisés à basse pression par Humbert (1998) et présentés dans les travaux de Füri et al. (2018). L'abréviation "s.d." signifiant "sous la limite de détection" et le chiffre entre parenthèses représentant l'incertitude sur le dernier chiffre significatif.*

Nom mat. ref.	N (ppm)	CO_2 (ppm)	SiO_2 (wt%)	Al_2O_3 (wt%)	MgO (wt%)	CaO (wt%)	Na_2O (wt%)	TiO2 (wt%)
CM-1#13	0.022 ± 0.034	s.d.	56.5(4)	17.0(2)	9.0(2)	12.7(3)	2.7(1)	1.9(1)
CM-1#10	1.4 ± 0.5	s.d.	56.9(4)	17.5(2)	9.4(2)	13.4(2)	1.8(1)	0.9(2)
CM-1#3H	1.7 ± 0.3	s.d.	46.3(3)	22.4(2)	12.7(2)	18.6(3)	0.1(1)	s.d.
CM-1#9	136 ± 7	s.d.	57.0(4)	17.7(2)	9.3(1)	13.5(2)	0.3(1)	1.9(1)
CB-2#3A	162 ± 8	s.d..	44.0(2)	18.0(2)	11.0(2)	25.8(3)	s.d.	1.5(1)
CM-1#4A	1334 ± 118	s.d.	58.3(3)	16.5(2)	8.9(2)	13.8(3)	s.d.	1.5(1)
CM-1#1H	1511 ± 149	s.d.	56.7(4)	18.3(2)	9.5(1)	13.9(3)	0.1(1)	1.8(1)
CB-2#1	3906 ± 188	122	42.9(4)	19.5(2)	10.2(2)	27.7(3)	s.d.	0.2(1)

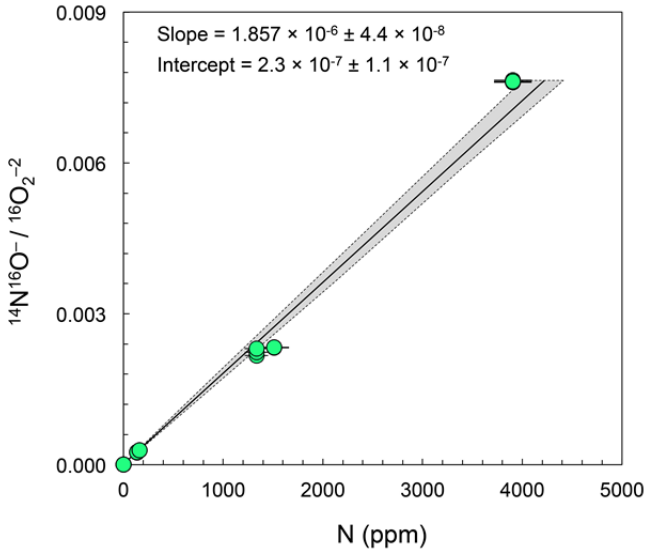

Figure 2.38: *Relation entre l'intensité du rapport $^{14}N^{16}O_2^-/^{16}O_2^-$ avec les teneurs connues en azote des différents verres de référence présentés dans le tableau 2.2. La pente permettant de déterminer à partir de l'intensité du rapport des signaux la teneur en azote des verres silicatés de cette étude. La régression linéaire sur les données étant réalisée avec IsoplotR (Vermeesch, 2018).*

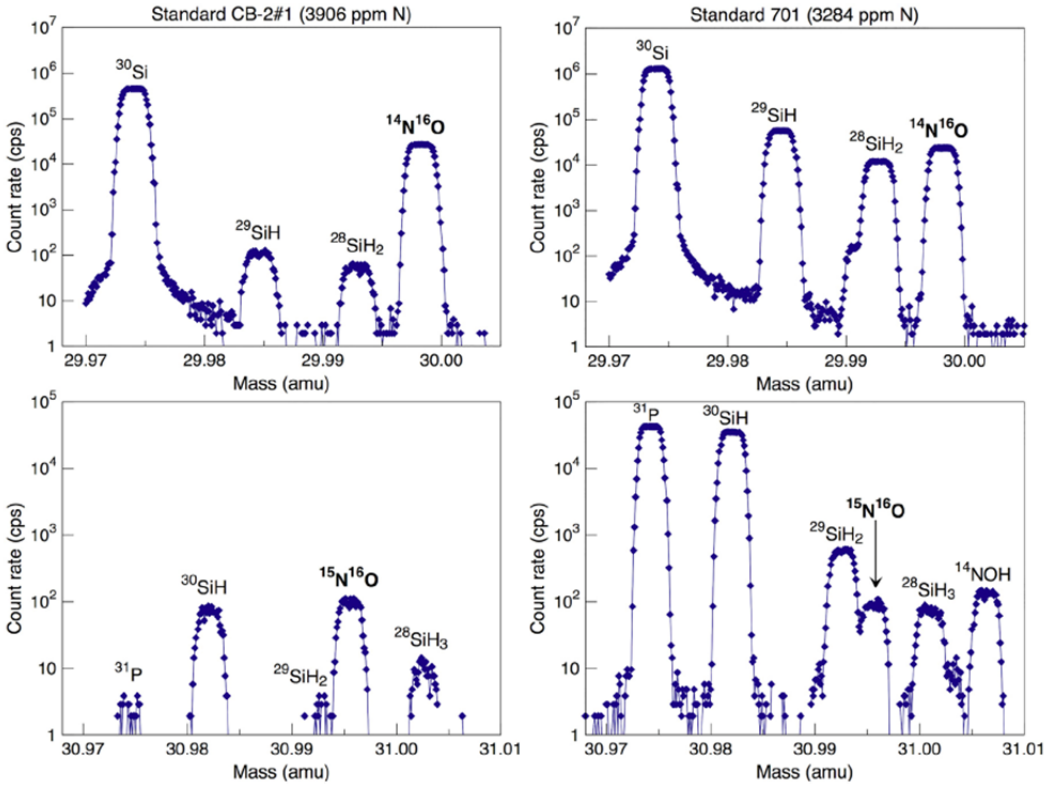

Figure 2.39: *Spectres de masse à haute résolution obtenus aux masses 30 et 31 pour deux types de matériaux de référence présentant des teneurs en azote du même ordre de grandeur (i.e., CB-2#1 = 3906 ppm et le "standard 701" = 3284 ppm) mais des teneurs en H_2O différentes (i.e., teneur du matériel de référence CB-2#1 étant sous la limite de détection et "Standard 701" ~ 8000 ppm). Ces spectres ont été obtenus avec une résolution de masse (m/Δm) de ~11000 (Füri et al., 2018).*

Les différentes masses analysées durant un cycle, ainsi que leurs durées d'acquisition, sont $^{27}Al^-$ (4s), $^{30}Si^-$ (4s), $^{14}N^{16}O^-$ (8s), $^{15}N^{16}O^-$ (12s) et $^{16}O_2^-$ (4s). Les masses différentes de celles de l'azote (e.g., $^{30}Si^-$ et $^{16}O_2^-$) permettent notamment de vérifier si le signal a évolué durant une analyse de 20 à 25 cycles (avec une durée totale de 30 à 40 minutes) et donc si l'intensité du faisceau primaire et des ions secondaires reste stable (la composition chimique des verres synthétisés étant homogène). Les signaux sont mesurés en mono-collection avec $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$ mesurées sur un multiplicateur d'électrons et $^{27}Al^-$, $^{30}Si^-$ et $^{16}O_2^-$ sur une cage de Faraday. La corrélation entre les teneurs en azote des matériaux de référence et le rapport $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ permet d'avoir une reproductibilité ≤4% pour les verres contenant ≥162 ppm d'azote (Füri et al., 2018), ce qui est comparable à l'incertitude sur les mesures par spectrométrie de masse gaz rare. En ce qui concerne les incertitudes sur les teneurs, celles-ci sont déterminées à partir des erreurs internes sur les signaux mesurés ainsi que sur les erreurs associées à la pente de la droite de calibration (Fig. 2.38). La reproductibilité des standards sur l'intensité du rapport des ions secondaire ($^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$) est ≤4% pour les teneurs supérieures à 100 ppm; ≤30% pour les teneurs 10 à 100 ppm et entre 60 et 100% pour les teneurs les plus faibles.

2.3.2.3 Comparaison avec d'autres groupes de recherche

Li et al. (2013) et Fukuyama et al. (2020) ont réalisé des expériences de solubilité de l'azote à haute pression avec de l'azote principalement présent sous la forme ^{15}N. En effet, ces deux groupes de recherche utilisent la décomposition par chaleur de $^{15}NH_4{}^{15}NO_3$ en $^{15}N_2O$ + H_2O comme source d'azote pour leurs expériences. La présence d'hydrogène augmente notamment la contribution du signal $^{29}SiH_2^-$ interférant avec celui de $^{15}N^{16}O^-$. Leur méthode de quantification de l'azote dans les minéraux synthétisés consiste aussi à analyser les molécules ioniques secondaires NO^-. Mais la résolution de masse de leurs appareils est trop basse pour séparer le pic de $^{15}N^{16}O^-$ du pic de $^{29}SiH_2^-$ (i.e., MRP = 3800 pour l'ims 6*f* de CAMECA utilisée par Li et al., 2013 et MRP = 4000 pour la NanoSIMS 50 de CAMECA utilisée par Fukuyama et al., 2020; Fig. 2.40). Leur méthode consiste alors à calculer le nombre de coup de $^{29}SiH_2^-$ (à partir de la mesure du $^{28}SiH_2^-$, et en connaissant le rapport 28/29) et de le soustraire au signal total obtenu pour $^{15}N^{16}O^-$ (Li et al., 2013). Cette correction implique une source importante de l'incertitude sur le signal $^{15}N^{16}O^-$ final et par conséquent sur les teneurs en azote calculées. La résolution de masse est suffisamment importante (i.e.,

14000) avec la SIMS 1280 HR2 utilisée durant cette étude, pour s'affranchir des signaux pouvant interférer avec ceux d'intérêt (i.e., $^{14}N^{16}O^{-}$ et $^{15}N^{16}O^{-}$).

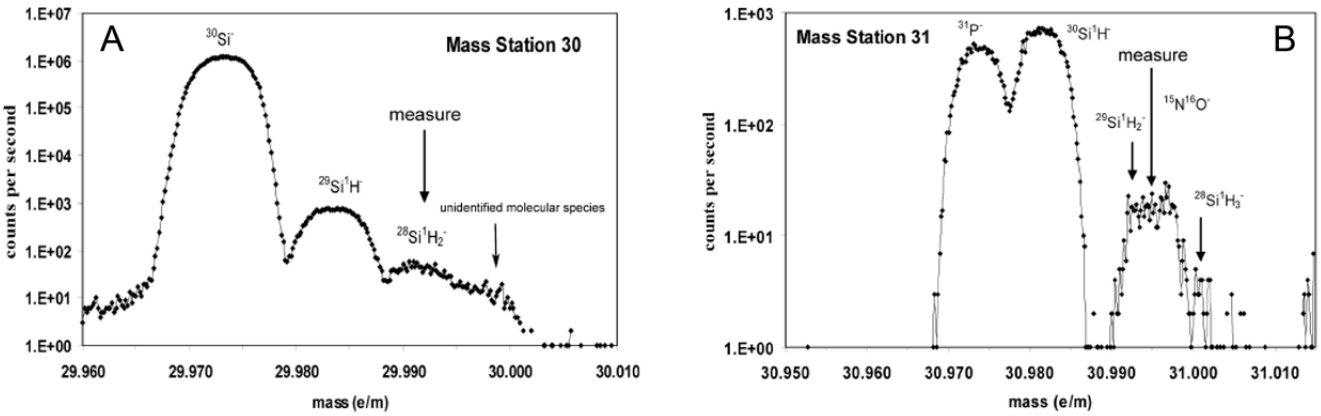

Figure 2.40: *Spectres de masse obtenus par l'imf 6f de CAMECA pour les mesures d'azote sur des minéraux synthétiques aux masses 30 (A) et 31 (B) (Li et al., 2013).*

Chapitre 3

Solubilité et spéciation de l'azote dans les silicates fondus

Pour ce chapitre, un article accepté dans le journal GCA permet de discuter l'ensemble des données obtenues au cours de cette thèse sur l'effet de la fO_2 et de la composition des silicates fondus sur la solubilité de l'azote.

Titre de l'article en français: ***Contrôle de la fugacité en oxygène et de la composition du silicate sur la solubilité de l'azote dans les silicates fondus.***

Résumé de l'article (version française):

Peu de données sur la solubilité de l'azote dans les silicates fondus sont aujourd'hui disponibles. Pourtant, l'étude du comportement de l'azote dans ces matériaux est essentielle à la compréhension de son origine sur Terre, ainsi que de sa distribution entre les différents réservoirs terrestres depuis son accrétion jusqu'à aujourd'hui. Nous avons vu dans l'introduction de ce manuscrit que la Terre a connu un à plusieurs épisode(s) d'océan magmatique total et/ou partiel. L'idée de ce chapitre 3 est de comprendre comment la solubilité de l''azote évolue en fonction de la fO_2 et de la composition des silicates fondus pour proposer des mécanismes d'incorporation de l'azote à la surface de l'océan magmatique terrestre. Pour se faire, des expériences de solubilité de l'azote dans les silicates fondus ont été réalisées sous différentes conditions de fO_2 (de IW –8 à IW+4.1) et pour différentes compositions de silicate fondus présentant des degrés de polymérisation variés (avec des NBO/T allant de 0 à ~2). Les teneurs en azote dans les verres ont été déterminées par spectrométrie de masse gaz rare couplée au principe d'extraction par laser CO_2 (cf. partie 2.3.1) et par SIMS (cf. partie 2.3.2). Les données obtenues montrent une influence majeure de la fO_2 et de la composition des silicates fondus sur la solubilité de l'azote. En effet, la solubilité de l'azote augmente avec la diminution de la fO_2 de moins de 2 ppm.atm$^{-1/2}$ (pour des fO_2 > IW –3.4) à 6710 ppm.atm$^{-1/2}$ (fO_2 = IW –8). Pour les conditions les plus réductrices (i.e., < IW –3.4), la solubilité de l'azote augmente avec le NBO/T contrairement aux conditions plus oxydantes (i.e., > IW –3.4), pour lesquelles, la solubilité de l'azote ne montre pas de corrélation entre ces deux paramètres. Ces nouvelles données permettent d'estimer les teneurs en azote dans des silicates fondus de composition typique des chondrites à enstatites et montrent des variations de 60 à 6000 ppm pour des fO_2 allant de IW –5.1 à IW –8. Enfin, ces résultats permettent aussi de préciser la solubilité de l'azote à la surface de l'océan magmatique terrestre. Pour des fO_2 comprises entre IW –5 et IW, l'océan magmatique pourrait incorporer 0.3 à 35 ppm d'azote. Pour des conditions de fO_2 comprises entre IW –3.4 et IW, la

teneur en azote serait inférieure à 1 ppm (ce qui est comparable avec les teneurs en azote estimées dans le manteau actuel). Néanmoins, ces données montrent que pour des conditions fortement réductrices (i.e., < IW –4), l'océan magmatique pourrait incorporer efficacement l'azote (jusqu'à ~35 ppm), rejoignant l'hypothèse que la Terre aurait soit perdu de l'azote vers l'atmosphère/espace durant son accrétion ou alors que l'azote aurait été transporté et stocké dans le manteau et/ou le noyau terrestre.

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Geochimica et Cosmochimica Acta 284 (2020) 120–133

Geochimica et Cosmochimica Acta

www.elsevier.com/locate/gca

Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts

Julien Boulliung, Evelyn Füri, Célia Dalou, Laurent Tissandier, Laurent Zimmermann, Yves Marrocchi

Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France

Received 2 March 2020; accepted in revised form 16 June 2020; Available online 29 June 2020

Abstract

Knowledge of N solubility in silicate melts is key for understanding the origin of terrestrial N and the distribution and exchanges of N between the atmosphere, the silicate magma ocean, and the core forming metal. To place constraints on the incorporation mechanism(s) of N in silicate melts, we investigated the effect of the oxygen fugacity (fO_2) and melt composition on the N solubility through N equilibration experiments at atmospheric pressure and high temperature (1425 °C). Oxygen fugacity (expressed in log units relative to the iron-wüstite buffer, IW) was varied from IW –8 to IW + 4.1, and melt compositions covered a wide range of polymerization degrees, defined by the NBO/T ratio (the number of non-bridging oxygen atoms per tetrahedrally coordinated cations). The N contents of the quenched run products (silicate glasses) were analyzed by in-situ secondary ion mass spectrometry and bulk CO_2 laser extraction static mass spectrometry, yielding results that are in excellent agreement even for N concentrations at the (sub-)ppm level. The data obtained here highlight the fundamental control of fO_2 and the degree of polymerization of the silicate melt on N solubility. Under highly reduced conditions (fO_2 = IW –8), the N solubility increased with increasing NBO/T from 17.4 ± 0.4 ppm·atm$^{-1/2}$ in highly polymerized melts (NBO/T = 0) to 6710 ± 102 ppm·atm$^{-1/2}$ in depolymerized melts (NBO/T ~ 2.0). In contrast, under less reducing conditions (fO_2 > IW –3.4), N solubility is very low (≤2 ppm·atm$^{-1/2}$), irrespective of the NBO/T value. Our results provide constraints on N solubility in enstatite chondrite melts and in the shallow part of a planetary magma ocean. The nitrogen storage capacity of an enstatite chondrite melt, which may approximate that of planetesimals that accreted and melted early in the inner Solar System, varies between ~60 and ~6000 ppm at IW –5.1 and IW –8, respectively. In contrast, a mafic to ultra-mafic magma ocean could have incorporated ~0.3 ppm to ~35 ppm N under the fO_2 conditions inferred for the young Earth (i.e., IW –5 to IW). The N storage capacity of a reduced magma ocean (i.e., IW –3.4 to IW) in equilibrium with a N-rich atmosphere is ≤1 ppm, comparable to the N content of the present-day mantle. However under more reducing conditions (i.e., IW –5 to IW –4), the N storage capacity is significantly higher (~35 ppm); in this case, Earth would have lost N to the atmosphere and/or N would have been transported into and stored within its deep interior (i.e., deep mantle, core).
© 2020 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: Nitrogen; Solubility; Silicate melts; Oxygen fugacity; Magma ocean

1. INTRODUCTION

The origin of nitrogen on Earth, the timing of N accretion, and the mechanisms controlling N exchange between terrestrial reservoirs (atmosphere, crust, mantle, core) during Earth's evolution remain a matter of debate. For

Corresponding author.
E-mail address: julienb@crpg.cnrs-nancy.fr (J. Boulliung).

https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.06.020
0016-7037/© 2020 The Author(s). Published by Elsevier Ltd.
This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

various elements with different geochemical properties (e.g., O, Ti, Cr, Mo, Ru), the isotopic composition of the bulk Earth is nearly identical to those of enstatite chondrites (ECs, the most reduced chondritic meteorites) (Dauphas et al., 2002; Dauphas, 2017), indicating that Earth presumably accreted inside the snow line from EC-type materials depleted in water compared to CI carbonaceous chondrites (Javoy, 1997; Morbidelli et al., 2015). ECs have also been invoked as the source of terrestrial nitrogen (Javoy et al., 1986; Dalou et al., 2019a). In contrast, the H isotopic composition indicates a carbonaceous chondrite origin of water on Earth (Alexander, 2017). However, bulk Earth C/N and H/N elemental ratios are distinct from these primitive objects, indicating that elemental fractionation occurred during planetary accretion processes, core formation, magma ocean degassing, and/or giant impacts (e.g., Marty, 2012; Bergin et al., 2015; Hirschmann, 2016; Dasgupta and Grewal, 2019; Grewal et al., 2019a,b). Interactions between the magma ocean and the overlying atmosphere must have therefore controlled the initial abundance and distribution of nitrogen on Earth. Thus, knowledge of nitrogen solubility in silicate melts is key for understanding the variation and evolution of volatile element ratios in the terrestrial mantle.

To date, few studies have experimentally investigated the solubility and incorporation mechanism(s) of N in silicate melts at variable oxygen fugacities (fO_2) and over a range of pressures. At high pressure, N speciation and dissolution in silicate melts strongly depend on the redox conditions (e.g., Dalou et al., 2019b; Grewal et al., 2020): (i) under relatively oxidizing conditions ($fO_2 > \mathrm{IW}\ -1.5$; reported in log units relative to the iron-wüstite oxygen buffer, IW), nitrogen dissolves principally as N_2 with minor contributions from N—O and C—N species (Roskosz et al., 2006; Li et al., 2015; Grewal et al., 2020); (ii) between IW –3 and IW –1.5, N—H species dominate (Mysen and Fogel, 2010; Kadik et al., 2015; Li et al., 2015; Mosenfelder et al., 2019; Dalou et al., 2017, 2019b; Grewal et al., 2020); and (iii) under highly reducing conditions ($fO_2 < \mathrm{IW}\ -3$), nitrogen is mainly present in the form of N^{3-} (Roskosz et al., 2006; Grewal et al., 2020). At 1 atm, the efficiency of N incorporation into silicate melts is also highly sensitive to redox conditions (Mulfinger, 1966; Fogel, 1994; Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004). Under oxidizing conditions, i.e., for fO_2 values between IW –1.3 and IW +8.7, N is physically incorporated into the silicate network as N_2 molecules in very low concentrations (≤1 ppm). Under reducing conditions, i.e., for fO_2 values between IW –9.2 and IW –1.3, nitrogen dissolves in much higher concentrations (up to 1767 ppm in basaltic melts at IW –8, 1 atm, and 1425 °C; Libourel et al., 2003) because nitrogen chemically bonds into the silicate network (Mulfinger, 1966; Ito and Fruehan, 1988; Fogel, 1994; Libourel et al., 2003). Nitride ions are inferred to substitute for O^{2-} ions based on their similar atomic radii of 1.46 and 1.37 Å, respectively (Baur, 1972). Thus, nitrogen dissolves as X—N^{3-} complexes (Thiemens and Clayton, 1983; Eloy and Sano, 1990), predominantly forming Si-N bonds in both very basic (Davies and Meherali, 1971; Fogel, 1994) and acidic melts (Brow et al., 1984; Fogel, 1994). The formation of nitride complexes under reducing conditions may also be favored by the presence of specific cations, such as Ti^{3+} (Libourel et al., 2003). These observations indicate that, in addition to oxygen fugacity, the degree of melt polymerization is an important parameter controlling nitrogen solubility at atmospheric (Miyazaki, 1996; Humbert, 1998) and higher pressures (Roskosz et al., 2006). It is notable that most available data were obtained for basalt-like compositions. Hence, improving our understanding of the effect of the major element composition of the melt on the N incorporation mechanism(s) requires experiments covering a broader range of silicate melt compositions.

In this study, we investigated N solubility in silicate melts through nitrogen equilibration experiments with starting materials of various chemical compositions at atmospheric pressure, high temperature (1425 °C), and under oxygen fugacities ranging from IW –8 to IW +4.1 ($-17.4 < \log fO_2 < -5.3$). Nitrogen concentrations in the quenched run products were determined by *in-situ* secondary ion mass spectrometry (SIMS) and bulk noble gas mass spectrometry. This study highlights the fundamental control of the chemical composition (i.e., the degree of polymerization) of the melt on N solubility under reducing conditions. Our results provide constraints on the potential N storage capacity of the shallow part of a magma ocean in equilibrium with a N-rich atmosphere by accounting for the redox conditions and chemical properties of the silicate melt.

2. EXPERIMENTAL AND ANALYTICAL METHODS

2.1. Synthesis of N-bearing glasses

To determine the effect of chemical composition on N solubility in silicate melts, we synthesized six starting compositions with different proportions of major (SiO_2, Al_2O_3, CaO, and MgO) and alkaline (Na_2O and K_2O) elements (Table 1). KH/C3 and KH/C4 resemble the major element compositions of mesostases in type I PO/POP (porphyritic olivine/porphyritic olivine-pyroxene) and PP (porphyritic pyroxene) chondrules, respectively (Soulié et al., 2017). CC3 (from Soulié et al., 2017) is similar in composition to KH/C3 but contains slightly more SiO_2. MCE1 is analogous to the chondrule mesostasis in the enstatite chondrite Sahara 97096 (Piani et al., 2016), and was synthetized to obtain a highly polymerized silicate melt. AND1 corresponds to a basaltic andesite-like composition. MO2, which has low Al_2O_3 and high MgO contents, has a polymerization degree similar to that of the terrestrial magma ocean. The CaO/MgO ratio of MO2 was set to 1.3, which is much higher than expected for the terrestrial magma ocean (i.e., CaO/MgO ≈ 0.1–0.2; e.g., Rubie et al., 2011); however, it allowed to lower the liquidus temperature to ~1425 °C. The different mixtures cover a wide range of melt polymerization degrees (Table 1), defined here by the NBO/T ratio (i.e., the number of non-bridging oxygen atoms, NBO, per tetrahedrally coordinated cations, T; Mysen and Richet, 2005).

The starting materials were prepared by mixing reagent grade oxides and carbonates, and the mixtures were finely

Table 1
Nominal compositions (wt.%) of the starting materials determined by electron microprobe analysis before the nitrogen equilibration experiments. Reported values are the average of five measurements per sample. Numbers in parentheses represent 1σ uncertainties on the last digit. b.d.l.: below detection limit. The reported degree of melt polymerization, $(NBO/T)_0$, was calculated from these initial compositions, and does not reflect that after the equilibration experiments (reported in Supplementary Table A1).

Sample	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total (%)	$(NBO/T)_0$
KH/C3	49.1(4)	25.1(1)	2.6(1)	21.3(2)	0.71(3)	0.92(3)	99.7	0.3
KH/C4	67.0(3)	14.9(2)	1.5(1)	12.5(3)	1.12(7)	1.13(5)	98.2	0.2
CC3	52.0(4)	22.8(2)	5.2(1)	19.6(2)	0.47(6)	0.16(2)	100.2	0.4
MCE1	61.9(9)	23.5(8)	2.1(1)	1.8(2)	9.30(1)	b.d.l.	98.6	0.0
AND1	53.6(2)	20.7(2)	9.9(1)	15.0(1)	0.45(7)	0.16(2)	99.8	0.5
MO2	47.4(7)	4.6(3)	19.8(3)	26.1(4)	b.d.l.	b.d.l.	97.9	2.1

ground for 1 hour in an agate mortar. After the mixtures were decarbonated at 1000 °C in a muffle furnace for 12 hours, they were fused in a platinum crucible at 1400 °C in a muffle furnace for 4 hours and quenched in air. The fused starting materials were reground for 1 hour for use in nitrogen equilibration experiments.

The equilibration experiments were performed in a Nabertherm RHTV 120–300/18 vertical drop-quench furnace at atmospheric pressure in a controlled N_2-CO-CO_2 atmosphere. The temperature in the furnace was controlled by using a TypeB thermocouple, calibrated against the melting points of gold (1064 °C) and palladium (1554 °C), and all experiments were performed at 1425 ± 1 °C. The gas flux in all experiments was maintained at 300 cm^3/min using TYLAN mass flow controllers. All N equilibration experiments lasted 24 hours and were quenched in air.

We investigated nitrogen solubility as a function of chemical composition over a wide range of oxygen fugacities from IW –8 to IW +4.1 (–17.4 < log fO_2 < –5.3; Table 2). Experiments at IW –3.4 to IW +4.1 (log fO_2 = –12.8 to –5.3) were performed using a platinum wire (0.2 mm in diameter) to support 4–5 mg of starting material. Because platinum is not stable below IW –4, a rhenium ribbon (1 mm × 0.3 mm) was used for experiments at IW –4.1 and IW –5.3. For all experiments performed at conditions more reducing than IW –5.3, between 17 and 25 mg of starting material were placed into a small graphite crucible 9 mm high and 7 mm in diameter. The graphite crucible enabled us to reach oxygen fugacities at/or more reduced than the C/CO buffer (i.e., IW –6.6 at 1 atm and 1425 °C) according to the reaction:

$$C_{(graphite)} + 1/2O_{2(gas)} = CO_{(gas)} \quad (1)$$

Between IW –4.1 and IW +4.1, fO_2 was controlled using a zirconia oxygen probe (SIRO$_2$ C700 + Solid Zirconia Electrolyte Oxygen Sensor) with an uncertainty of ±0.1 log units. The fO_2 determined with the zirconia oxygen probe is in excellent agreement with that calculated using Thermodata and the JANAF database (Supplementary Fig. A1). Below IW –4.1, such measurements were not feasible because the platinum wire on the zirconia oxygen probe would not have been stable. Thus, at such reducing conditions, we followed the fO_2 calculations of Libourel et al. (2003). Since measurements showed that fO_2 equilibration was achieved within 5–10 minutes (Supplementary Fig. A2), the gas mixture flux was maintained for 15 minutes prior to the start of each experiment. The experimental charge was then lowered into the hottest area of the furnace.

2.2. Nitrogen abundance analyses

We analyzed the bulk nitrogen abundances of the glasses by CO_2 laser extraction static mass spectrometry, and verified the abundance and homogeneity of the N contents in the glasses by SIMS analyses. CO_2 laser extraction static mass spectrometry was performed at the CRPG noble gas analytical facility (Nancy, France; Humbert et al., 2000; Hashizume and Marty, 2004). Glass fragments (0.4–2 mg) were cleaned in an ultrasonic acetone bath for 5 minutes, and placed into different pits of a laser chamber with a ZnSe window transparent to the CO_2 laser (λ = 10.6 μm). After sample introduction, the sample chamber was baked at

Table 2
Run conditions and gas mixtures of nitrogen equilibration experiments at P = 1 atm, T = 1425 °C, and t = 24 h.

fO_2 (IW)	log fO_2	Sample holder	CO	CO_2	N_2
IW –8	–17.4	Graphite crucible	0.2000	–	0.8000
IW –6.8	–16.2	Graphite crucible	0.8000	–	0.2000
IW –5.3	–14.7	Rhenium ribbon	0.4995	0.0005	0.5000
IW –5.1	–14.5	Rhenium ribbon	0.4994	0.0006	0.5000
IW –4.1	–13.5	Rhenium ribbon	0.4990	0.0010	0.5000
IW –3.4	–12.8	Platinum wire	0.4920	0.0080	0.5000
IW –2.9	–12.3	Platinum wire	0.4860	0.0140	0.5000
IW –1.5	–10.9	Platinum wire	0.4300	0.0700	0.5000
IW	–9.4	Platinum wire	0.3850	0.1150	0.5000
IW +4.1	–5.3	Platinum wire	–	–	1.0000

100 °C overnight under ultra-high vacuum to remove any terrestrial adsorbed gases. Laser heating was controlled with a CCD camera. Each glass sample was heated individually for 4 to 7 minutes until melted in a first step, and for an additional 5 minutes in a second step to ensure complete gas extraction. More than 99% of the total nitrogen content was extracted during the first heating step. The extracted gas fraction was purified in a Pyrex and quartz-glass line using a CuO furnace cycled between 723 and 1073 K and a U-shaped cold trap held at 93 K (see Humbert et al., 2000 for details). Prior to expanding the purified gas into the VG5400 or Noblesse HR noble gas mass spectrometer, the amount of molecular nitrogen was adjusted by volume dilution in a volume-calibrated purification line to match the pressure of an air standard, which was purified using the same procedure. Similarly, the pressure of air standards was decreased by volume dilution to match that of low-concentration samples.

Nitrogen abundances measured on the Micromass© VG5400 mass spectrometer were determined at mass 28 ($^{14}N^{14}N$) using a Faraday cup ($R = 10^{11}$ Ω). Laser chamber blank measurements (i.e., with the laser off) averaged 5.3×10^{-12} mol N_2. We used a trap current of 70 μA, and the N_2 sensitivity, determined using calibrated aliquots of atmospheric nitrogen, was $3.7 \pm 0.3 \times 10^{-5}$ A/Torr. The reported 2σ uncertainties include both internal (i.e., analytical precision) and external (i.e., standard reproducibility) uncertainties, but mainly depend on the reproducibility of air standard abundance measurements.

The Noblesse HR noble gas mass spectrometer at CRPG is equipped with three Faraday cups and four ion counter collectors, thus allowing nitrogen isotope data to be acquired in multi-collection mode (mass 28 ($^{14}N^{14}N$) on Fa2, mass 29 ($^{14}N^{15}N$) on Fa1, and mass 30 ($^{15}N^{15}N$) on IC0). The VG5400 and Noblesse HR have the same mass resolution on their electron multipliers ($m/\Delta m \approx 600$), whereas the mass resolution on the Faraday collector is ~200 on the VG5400 (Niedermann et al., 1997) and ~600 on the Noblesse HR. Given the improved mass resolution and high mass resolving power (~5280) of the Noblesse HR, the $^{12}C^{16}O$ and $^{12}C_2H_4$ peaks are partially separated from that of $^{14}N_2$. Thus, our analytical procedure consisted of measuring the $^{12}C^{16}O$ and the $^{12}C^{16}O + {}^{14}N_2$ signals in peak-jumping mode with a sensitivity of $1.70 \pm 0.02 \times 10^{-4}$ A/Torr at a trap current of 150 μA. Following data acquisition, which comprised 25 measurement cycles, the $^{14}N_2$ signal was obtained by correcting for the $^{12}C^{16}O$ contribution. Laser chamber blanks measured on the Noblesse HR averaged 1.7 to 3.3×10^{-12} mol N_2. All nitrogen data reported herein were corrected for blank contributions; the blank values were negligible for most of our samples, but for low-concentration samples (≤1 ppm N), blank contributions represented up to 10 % of the measured nitrogen content.

For SIMS analyses, selected glass chips were cleaned, mounted in high-purity indium, polished, and gold coated. *In-situ* measurements of $^{14}N^{16}O^-$ secondary ions were performed using the CAMECA 1280 HR2 ion microprobe at CRPG with a 10 kV Cs^+ primary ion beam with a current of ~10 nA and a nominal mass resolution of 14,000 (see Füri et al., 2018, for details). Synthetic basaltic glasses from Humbert (1998), containing between <1 and 3906 ± 188 ppm N, were used as reference materials to calibrate the secondary ion intensity ratio $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ to the nitrogen contents of the glasses. Uncertainties on SIMS nitrogen content measurements are 2σ. For each glass sample, we performed two to three spot analyses to verify the homogeneity of the nitrogen distribution. Uncertainties on nitrogen abundances are ≤4% for samples with nitrogen concentrations greater than 100 ppm, ≤30% for samples containing 10 to 100 ppm N, and between 60 and 100% for samples containing less than 2 ppm N.

2.3. Characterization of the glasses

The major element compositions of the glasses were determined by electron microprobe analysis at the Université de Lorraine (Service Commun de Microscopie Electronique et de Microanalyses X, Nancy, France) using a Cameca SX100 operating at 6 nA and 15 kV, or at CAMPARIS service (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France) with a Cameca SXFive operating at 10 nA and 15 kV. Both the fused starting materials (Table 1) and the N-saturated glasses after the equilibration experiments (Supplementary Table A1) were analyzed. It is important to note that nitrogen equilibration at high temperature resulted in important losses of alkali elements (Na_2O and K_2O), particularly during experiments at very low fO_2 (IW –8 to IW –6.8), consistent with previous studies (Tsuchiyama et al., 1981; Tissandier et al., 1998). The loss of alkali elements (~50% in MCE1 at IW –8) affects the chemical and physical properties of the melt, such as the NBO/T ratio, by decreasing the proportion of network modifiers and thus increasing the degree of melt polymerization.

We investigated nitrogen speciation in a subset of the glasses by Raman spectroscopy. However, we were unable to detect nitrogen species (as N_2, N—H, or Si—N) in any of the glasses or bubbles, even at high N concentrations in the glass (e.g., 6002 ± 91 ppm in MO2 at IW –8); Raman analyses and results are discussed in detail in the Supplementary Material.

We analyzed the distribution and abundance of bubbles in four samples (AND1 at IW –8 and IW –6.8, and KH/C4 at IW –8 and IW –6.8) by X-ray tomography at GeoRessources (Nancy, France) with a Phoenix Nanotom S Scanner at a tension of 75 kV. The voxel (3D pixel) resolution is a function of the sample size, and was ~1.5 μm/voxel for the images presented herein. Cross sectional slices were segmented and reconstructed into 3D images of the samples using VGStudio software. Bubble volumes in the glasses were calculated from the 3D reconstructions.

3. RESULTS

3.1. Evidence of bubbles in some N-bearing glasses

The experimental run products are transparent, colorless glass spherules, some of which contain gas bubbles. In contrast, Fogel (1994) and Libourel et al. (2003) obtained pink

and yellow-green to mauve colored glasses during similar N equilibration experiments due to the presence of iron and titanium, respectively. The glasses synthesized at IW –5.3 to IW +4.1 in this study do not contain any bubbles, whereas bubbles 2–100 µm in diameter are present in those synthesized in graphite capsules under more reducing conditions (IW –8 to IW –6.8) (Fig. 1a). More than 90% of the bubbles occur within a thin 200-µm-thick layer near the rim of the glass spherules (Fig. 1b). The bubble volume in KH/C4 synthesized at IW –6.8 and IW –8 represented 0.4% and 1.4% of the glass spherule volume, respectively. Thus, both the bubble volume and the nitrogen content (Table 3) differ by a factor of about four between these different run conditions, suggesting that bubble nucleation was promoted by nitrogen saturation upon quenching.

3.2. Nitrogen abundances of the glasses

We performed SIMS spot analyses ($n = 7$) of the nitrogen concentration in AND1 (IW –8) along a cross section to examine the nitrogen distribution in the glass. The results reveal that, within error, the nitrogen concentration is homogeneous across the glass spherule (Fig. 2), with abundances varying from 2637 ± 35 to 2703 ± 38 ppm. On all other samples, we performed two to three SIMS spot analyses, and the N contents agreed within error. We therefore conclude that all glass fragments analyzed by noble gas mass spectrometry were homogeneous, and that the measured nitrogen concentrations are representative of their corresponding samples in bulk.

Nitrogen abundances obtained by CO_2 laser extraction static mass spectrometry (VG5400 and Noblesse HR) and SIMS analyses are summarized in Table 3 and compared in Fig. 3. The results are in good agreement ($R^2 = 0.99$), though some samples plot below the 1:1 line, suggesting that their nitrogen contents were either underestimated by SIMS or overestimated by noble gas mass spectrometry (NGMS). This slight difference may be due to the presence of bubbles in the glasses (Fig. 1). If the bubbles contained some gaseous nitrogen, it would contribute to the apparent bulk abundance measured by noble gas mass spectrometry. Given that the bubbles most likely formed by exsolution during quenching, the apparent bulk nitrogen abundances of bubble-bearing samples measured by noble gas mass spectrometry are likely more representative of true N solubility values. Abnormal nitrogen adsorption (Libourel et al., 2003) onto the glass is unlikely to have contributed to the measured nitrogen abundances because we analyzed relatively large fragments (i.e., ~1 mm) with small surface/volume ratios, whereas such surface area-related contaminations preferentially affect grains smaller than 125 µm in size (Protin et al., 2016). Alternatively, the small discrepancies between the two datasets could be explained by a matrix effect on the secondary ion yield during SIMS analyses (Regier et al., 2016; Mosenfelder et al., 2019). The reference materials used are basalt-like glasses with major element compositions that are distinct from those of the samples analyzed here (Füri et al., 2018). Because the overall $^{14}N^{16}O^-$ ion yield likely depends on the sample matrix (e.g., the degree of polymerization) and nitrogen speciation, the calibration of Füri et al. (2018) might underestimate the nitrogen concentration for glasses synthesized from distinct starting materials and under different redox conditions. Given that noble gas mass spectrometry measurements yield more precise results than SIMS analyses (particularly for low concentration samples), in the following discussion, we use the nitrogen concentrations determined by "NGMS" to evaluate nitrogen solubility in silicate melts (Table 3).

3.3. Nitrogen solubility as a function of fO_2

Our N solubility results between IW –8 and IW +4.1 are compared with previous data in Fig. 4 (Miyazaki, 1996; Miyazaki et al., 1995, 2004; Humbert, 1998; Libourel et al., 2003). Nitrogen solubility is expressed for physical solubility in ppm·atm^{-1} above IW –1.5 (Eq. (2)) and for

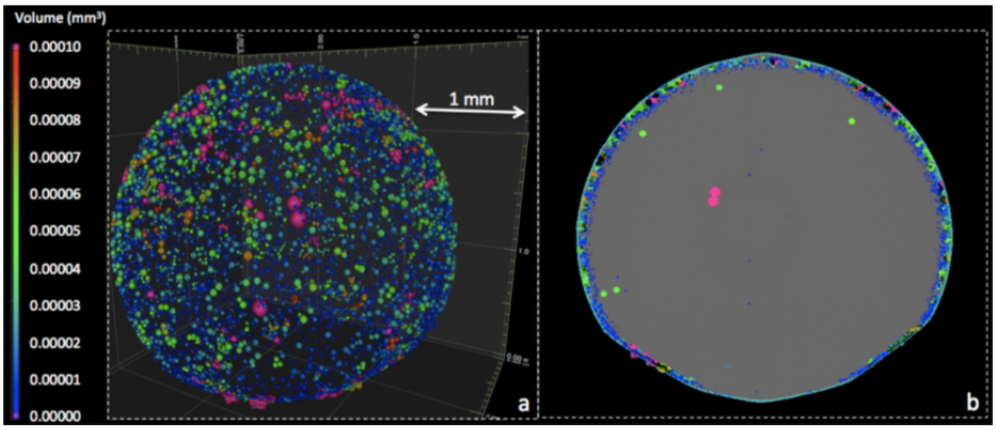

Fig. 1. (a) 3D X-ray tomography image highlighting the distribution of bubbles in sample AND1 (IW –8). (b) X-ray tomography cross-section of the same glass spherule, with the glass matrix shown in grey. The bubbles are colored based on their volume (color scale at left, mm^3). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3
Average nitrogen contents of the synthetic glasses after the equilibration experiments, as determined by noble gas mass spectrometry (NGMS), i.e., using the VG5400 (v) and/or Noblesse HR (n), and SIMS analyses. N solubility is calculated based on the concentrations determined by NGMS (see Section 3.2 for details).

Sample	fO_2 (IW)	log fO_2	N (ppm, NGMS)	N (ppm, SIMS)	N (ppm/atm)
KH/C4	IW +4.1	–5.3	0.25 ± 0.20 (n)	≤0.2	0.25 ± 0.20 (n)
CC3			0.21 ± 0.16 (n)	≤0.3	0.21 ± 0.16 (n)
AND1			0.28 ± 0.26 (n)	≤0.2	0.28 ± 0.26 (n)
MO2			0.20 ± 0.18 (n)	≤0.1	0.20 ± 0.18 (n)
KH/C4	IW	–9.4	0.36 ± 0.29 (n)	≤0.1	0.72 ± 0.58 (n)
CC3			0.18 ± 0.16 (n)	≤0.2	0.36 ± 0.32 (n)
AND1			0.11 ± 0.09 (n)	≤0.1	0.22 ± 0.18 (n)
MO2			0.44 ± 0.08 (n)	≤0.2	0.88 ± 0.16 (n)
KH/C4	IW –1.5	–10.6	0.24 ± 0.21 (n)	≤0.2	0.48 ± 0.42 (n)
CC3			0.15 ± 0.12 (n)	≤0.5	0.30 ± 0.24 (n)
AND1			≤0.25 (n)	≤0.1	≤0.50 (n)
MO2			0.26 ± 0.22 (n)	≤0.4	0.52 ± 0.44 (n)
KH/C4	IW –2.9	–12.3	1.44 ± 0.11 (n)	1.1 ± 0.8	2.04 ± 0.16 (n)
CC3			1.42 ± 0.10 (n)	0.9 ± 0.6	2.01 ± 0.14 (n)
AND1			0.99 ± 0.15 (n)	0.9 ± 0.6	1.40 ± 0.21 (n)
MO2			0.59 ± 0.09 (n)	0.7 ± 0.5	0.83 ± 0.13 (n)
KH/C4	IW –3.4	–12.8	1.38 ± 0.10 (n)	1.3 ± 0.9	1.95 ± 0.14 (n)
CC3			1.27 ± 0.09 (n)	1.0 ± 0.7	1.80 ± 0.13 (n)
AND1			1.76 ± 0.12 (n)	1.2 ± 0.8	2.49 ± 0.17 (n)
MO2			1.06 ± 0.16 (n)	0.9 ± 0.6	1.50 ± 0.23 (n)
MO2	IW –4.1	–13.5	32.2 ± 0.5 (n)	37.6 ± 11.3	45.7 ± 0.1 (n)
KH/C3	IW –5.1	–14.5	37.3 ± 0.9 (n)	54.1 ± 6.0	52.7 ± 1.3 (n)
KH/C4			43.5 ± 1.3 (n)	45.6 ± 5.8	61.5 ± 1.8 (n)
CC3			60.6 ± 1.6 (n)	64.3 ± 5.9	85.7 ± 2.3 (n)
AND1			64.8 ± 1.6 (n)	68.1 ± 6.0	91.6 ± 2.3 (n)
MO2			34.6 ± 0.6 (n)	35.6 ± 10.7	48.9 ± 0.8 (n)
KH/C4	IW –5.3	–14.7	55.3 ± 1.3 (n)	64.8 ± 6.0	78.2 ± 1.8 (n)
AND1			65.6 ± 1.7 (n)	70.6 ± 6.0	92.8 ± 2.4 (n)
KH/C3	IW –6.8	–16.2	464 ± 12 (v)	368 ± 12	1037 ± 27 (v)
KH/C4			266 ± 7 (v)	202 ± 8	595 ± 16 (v)
CC3			490 ± 13 (v)	389 ± 12	1096 ± 29 (v)
AND1			806 ± 12 (n)	859 ± 22	1802 ± 49 (n)
MO2			650 ± 11 (n)	1053 ± 37	1453 ± 25 (n)
KH/C3	IW –8	–17.4	2039 ± 54 (v + n)	2079 ± 39	2280 ± 60 (v + n)
KH/C4			1177 ± 17 (v)	1041 ± 27	1316 ± 19 (v)
CC3			2427 ± 33 (v)	1895 ± 36	2713 ± 37 (v)
MCE1			15.6 ± 0.4 (n)	68.9 ± 6.3	17.4 ± 0.4 (n)
AND1			3076 ± 71 (v + n)	2672 ± 40	3439 ± 79 (v + n)
MO2			6002 ± 91 (n)	5987 ± 63	6710 ± 102 (n)

chemical solubility in ppm·atm$^{-1/2}$ at more reducing conditions (Eq. (3)) according to Libourel et al. (2003):

$$N\left(\mathrm{ppm}\cdot\mathrm{atm}^{-1}\right) = [N_2]/pN_2, \quad (2)$$

$$N\left(\mathrm{ppm}\cdot\mathrm{atm}^{-1/2}\right) = [N] \,/\, (pN_2)^{1/2}, \quad (3)$$

where $[N_2]$ and $[N]$ are nitrogen content in ppm and pN_2 is the partial pressure of N_2 in atm.

The results obtained in this study define a clear negative relationship between nitrogen solubility in silicate melts and oxygen fugacity (Table 3, Fig. 4), i.e., the nitrogen concentration in silicate melts increases with decreasing fO_2. For example, between IW +4.1 and IW –8, the nitrogen solubility for MO2 increases from 0.20 ± 0.18 ppm·atm^{-1} to 6710 ± 102 ppm·atm$^{-1/2}$.

The data are in good agreement with the nitrogen solubilities in basaltic melts measured by Humbert (1998) (including data used in Libourel et al., 2003), who observed that nitrogen solubility increases by several orders of magnitude from IW +8.7 to IW –8 (Fig. 4). Our new data at IW –2.9, IW –3.4, IW –5.1, and IW –5.3 fill important gaps in the previous data set and complete the trend defined by the other samples. Nonetheless, a few differences between this data set and previous measurements (Miyazaki, 1996;

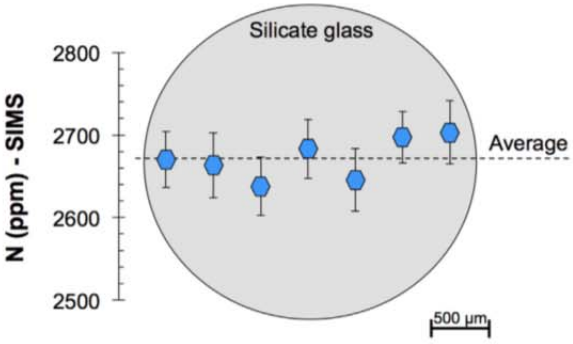

Fig. 2. Schematic cross-sectional profile of the nitrogen concentration in AND1 (IW –8), as measured by SIMS.

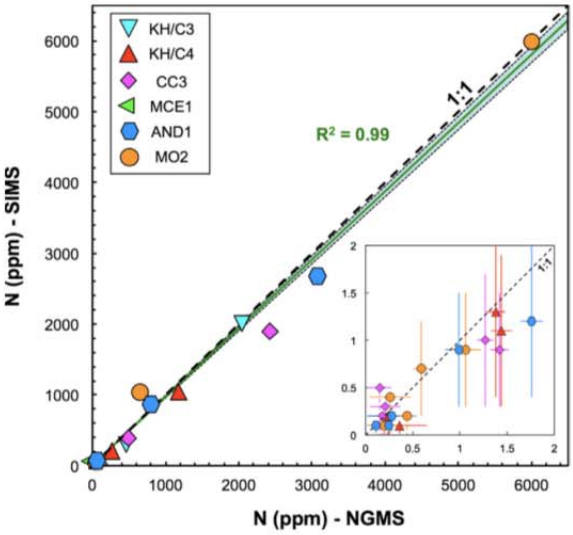

Fig. 3. Comparison of the nitrogen abundances measured by *in-situ* SIMS and bulk noble gas mass spectrometry (NGMS) for the synthetic glasses (Table 3). The black dashed line represents the 1:1 correlation, whereas the green line represents the best-fit linear regression with 2σ uncertainties shown in light blue and delimited by the thin dotted lines (produced using IsoplotR; Vermeesch, 2018). Low concentration data (<2 ppm N) are shown on an enlarged scale in the inset. For concentrations ≤ 0.5 ppm, SIMS data are shown as maximum values. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Miyazaki et al., 1995; Miyazaki et al., 2004; Humbert, 1998) exist: (i) at IW –4.1, the nitrogen solubility observed for MO2 is ~10 times higher than that for basaltic compositions, and (ii) between IW –1.5 and IW +4.1, the nitrogen solubility seems to be slightly higher than that determined previously for basaltic compositions (Fig. 4).

3.4. Nitrogen solubility as a function of melt composition

Fig. 4 shows that at a given fO_2, different melt compositions record different N solubilities. At IW –8, for example, the N solubility varies between 17.4 ± 0.4 for MCE1 and

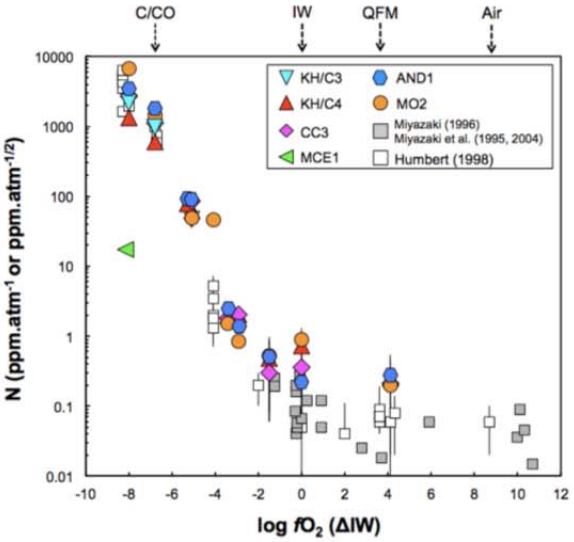

Fig. 4. Nitrogen solubility as a function of oxygen fugacity (log fO_2 relative to the iron-wüstite buffer, IW) for different melt compositions at $P = 1$ atm and $T = 1425$ °C. Results and literature data are expressed for physical solubility in ppm·atm^{-1} above IW –1.5 and for chemical solubility in ppm·atm$^{-1/2}$ below IW –1.5 (see Section 3.3 for details). Different redox buffers (Air, QFM, IW, C/CO) are indicated. Data from Humbert (1998), reported in Supplementary Tables A2 (including data used in Libourel et al., 2003), for basaltic compositions (Table A3) at 1425 °C, are shown for comparison. Data from Miyazaki (1996) and Miyazaki et al. (1995, 2004) are for basaltic compositions at 1300 °C.

6710 ± 102 ppm·atm$^{-1/2}$ for MO2. These observations reveal that melt composition exerts a fundamental control on N solubility.

A key parameter linking melt composition to melt structure is the NBO/T ratio, i.e., the molar ratio of non-bridging oxygen atoms to tetrahedrally coordinated cations (e.g., T = Si^{4+} or Al^{3+}), which describes the degree of melt polymerization. It is calculated using the formal charge of T-cations (4+) and oxygen (2–) as (2O – 4T)/T (Mysen and Richet, 2005), and can vary from zero (fully polymerized) to four (if all Si and Al atoms are tetrahedrally coordinated to O). The presence of network-modifying cations such as Na^+ and K^+ increases the NBO/T ratio. In this study, the NBO/T values of the final equilibrated run products were slightly lower than those of the starting compositions (Fig. 5a) due to the loss of alkali elements (Na_2O and K_2O) during the high temperature experiments (see Section 2.3). Therefore, two different NBO/T values are shown for each silicate melt composition in Fig. 5a: $(NBO/T)_0$ is calculated from the melt composition before the nitrogen equilibration experiments (Table 1), whereas $(NBO/T)_{final}$ corresponds to the composition after the experiments (Supplementary Table A1). For most glass compositions, the change in NBO/T during the nitrogen equilibration experiments was negligible. In the following discussion, only $(NBO/T)_{final}$ is considered.

Fig. 5b shows results at IW –8 (log $fO_2 = -17.4$), highlighting that nitrogen solubility increases significantly with increasing NBO/T, i.e., from 17.4 ± 0.4 ppm·atm$^{-1/2}$

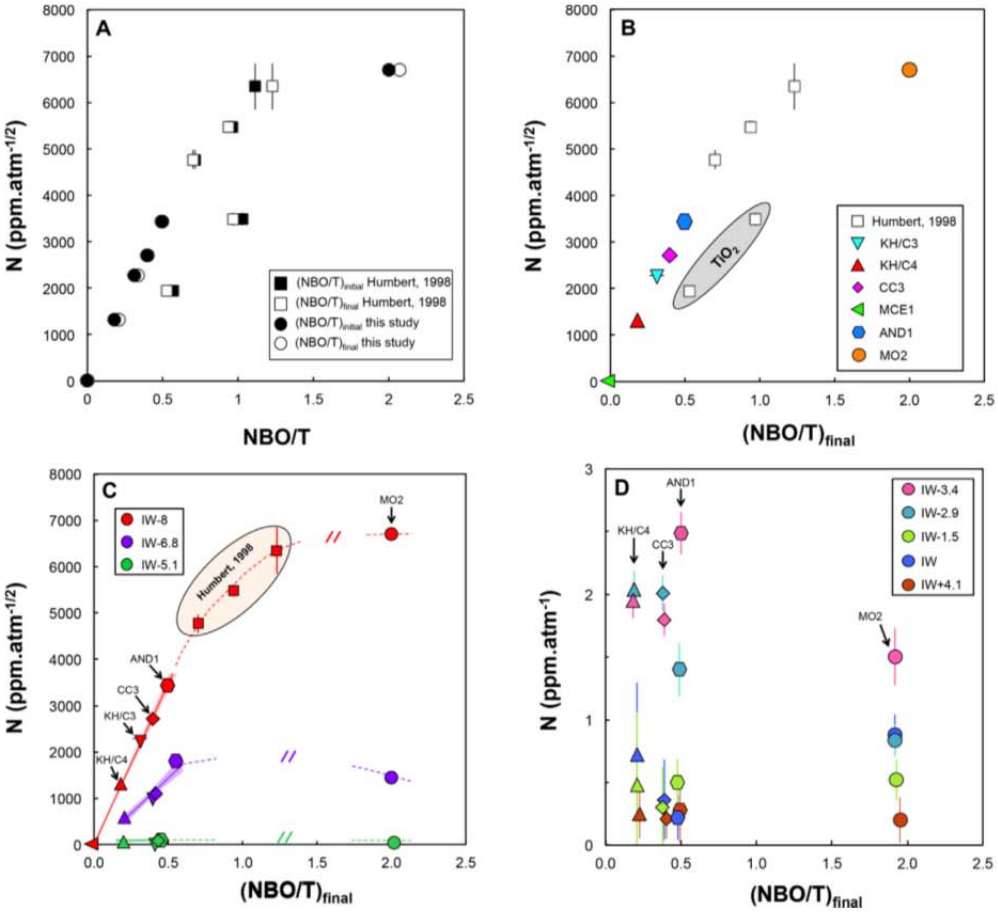

Fig. 5. Nitrogen solubility as a function of the degree of melt polymerization, NBO/T, at $T = 1425$ °C and $P = 1$ atm. Data are from this study (determined by NGMS) and Humbert (1998) (available in Supplementary Tables A2 and A3). (a) The loss of alkalis during nitrogen equilibration experiments results in slightly different degrees of polymerization in the final melts, $(NBO/T)_{final}$, than in the starting materials, $(NBO/T)_0$. (b) N solubility at IW –8. The two samples containing TiO_2 (1.5–1.8 wt.%, gray shaded area; Humbert, 1998) plot below the trend defined by the other run products. (c) N solubility for the three most reduced conditions of this study (IW –8; IW –6.8; IW –5.1). Best-fit linear regressions at $0 < NBO/T < 0.5$ are shown by solid lines for experiments at IW –8 (red), IW –6.8 (purple), and IW –5.1 (green). Data regressions were performed using IsoplotR (Vermeesch, 2018). The dashed lines indicate the change in slope as a guide for the eyes. Different symbols refer to the different compositions presented in (a) and (b), whereas the color code refers to different fO_2 conditions. The squares at IW –8 correspond to the data of Humbert (1998). (d) N solubility for the five most oxidizing conditions of this study (IW –3.4; IW –2.9; IW –1.5; IW; IW +4.1). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

($NBO/T \approx 0$) to 6710 ± 102 ppm·atm$^{-1/2}$ ($NBO/T \sim 2.0$). Highly polymerized melts ($NBO/T \approx 0$; e.g., MCE1) are characterized by low nitrogen solubility ($[N] = 17.4 \pm 0.4$ ppm·atm$^{-1/2}$) even under very reducing fO_2 conditions. For 'moderately' polymerized melts with $0 < NBO/T \leq 0.5$, there is a near-linear increase of N solubility with NBO/T. N solubility attains a plateau for depolymerized melts and increases only slightly from 5475 ± 127 ppm·atm$^{-1/2}$ at $NBO/T = 0.9$ (Humbert, 1998) to 6710 ± 102 ppm·atm$^{-1/2}$ at $NBO/T \sim 2.0$ (MO2, this study). Melts containing TiO_2 (1.5–1.8 wt.%; Humbert, 1998) plot below the trend defined by the other samples (Fig. 5b), and are thus excluded from the following discussion. For less reducing conditions (IW –6.8 and IW –5.1), despite the lack of data for NBO/T between 0.6 and 2.0, N solubility seems to plateau at lower NBO/T ($NBO/T \sim 0.5$, Fig. 5c). These results demonstrate that, in addition to oxygen fugacity, melt composition (i.e., the degree of polymerization) controls nitrogen incorporation in silicate melts at atmospheric pressure.

In contrast, for more oxidizing conditions ($fO_2 \geq$ IW –3.4, Fig. 5d), N solubility does not seem to be correlated with NBO/T. The N solubility at IW –3.4 and IW –2.9 varies only slightly between ~0.8 and 2.5 ppm·atm$^{-1/2}$ for the different melt compositions (Figs. 4 and 5d). At the highest oxygen fugacities of this study (i.e., IW –1.5, IW and IW +4.1), the N solubility is very low (<1 ppm·atm^{-1}), irrespective of the NBO/T value.

4. DISCUSSION

4.1. Nitrogen incorporation in silicate melts

Under highly reducing (IW –8) to moderately reducing (IW –5.1) conditions, N solubility in silicate melts increases with increasing NBO/T (Fig. 5b and c). The relationship between N solubility and NBO/T suggests interactions between nitrogen and oxygen of the silicate network, but the specifics of these interactions remain a matter of debate. Mulfinger (1966) proposed that under anhydrous conditions, such as in this study, nitrogen dissolves in silicate melts as nitrides, coupled with the release of oxygen. Loehman (1980) suggested that one N^{3-} ion substitutes for one O^{2-} ion, thereby forming Si—N bonds, as confirmed by further experiments (i.e., Hampshire et al., 1985; Hampshire et al., 1994; Sakka, 1995; Sun et al., 1996; Hampshire and Pomeroy, 2008). These mechanisms imply that, below IW –1.5, nitrogen chemically dissolves into and bonds with the silicate network. Although, for our experiments at atmospheric pressure, N solubility shows a non-linear correlation with NBO/T, it increases linearly with the number (or activity) of non-bridging oxygen atoms, NBO, thus implying that the structural sites favorable to O^{2-} substitution by N^{3-} are the non-bridging oxygen atoms (Fig. 6). At IW –6.8 and IW –5.1 (Fig. 6), the linear relationship between N solubility and NBO is less obvious, which implies that the efficiency of this substitution decreases as fO_2 increases.

In contrast to the results shown in Figs. 5c and 6, Davies and Meherali (1971) observed a decrease of N solubility with an increase of both the NBO/T value and the number of NBO atoms in depolymerized (NBO/T > 2.0) aluminosilicate melts. For these particular melts, it was proposed that a two-coordinated bridging oxygen (O^{2-}) can be replaced by a three-coordinated nitrogen (N^{3-}), forming NSi_3 groups (Davies and Meherali, 1971; Fogel, 1994; Hampshire, 2003). However, these observations were established for extremely depolymerized melt compositions (i.e., with NBO/T up to 3.4) with high CaO contents (≥32.1 wt. %) and at higher temperatures (1500–1600 °C).

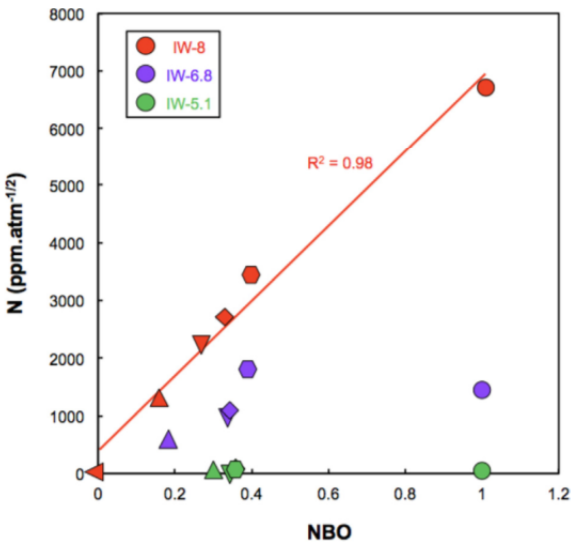

Fig. 6. Nitrogen solubility as a function of the number of non-bridging oxygen (NBO) atoms for three different fO_2 conditions (IW –8; IW –6.8 and IW –5.1).

Melts containing TiO_2 have a significantly lower N solubility than TiO_2-free melts at a given NBO/T (Fig. 5b). This reveals a distinct N incorporation mechanism; as Ti^{3+} can bond with N^{3-}, TiN (osbornite) crystals can precipitate from such melts under reducing conditions (Libourel et al., 2003; Speelmanns et al., 2019). Under reducing conditions (i.e., below IW), the proportions of Ti^{3+} (relative to Ti^{4+}) and N^{3-} increase with decreasing fO_2, until TiN saturation is reached at ~IW –7 (Libourel et al., 2003). At even lower fO_2, Libourel et al. (2003) proposed that only the modal proportion of TiN increases, whereas the nitride proportion remains constant in the melt. This indicates that TiN crystallization buffers nitrogen solubility at fO_2 < IW –7. Consequently, the crystal-free glass fragments analyzed by Humbert (1998) yield a lower N solubility than the bulk samples.

At fO_2 ≥ IW –3.4, very little nitrogen can be incorporated into silicate melts, and there is no clear relationship between N solubility and NBO/T (Fig. 5d). This implies that, under more oxidizing conditions, N solubility is no longer (purely) chemical; instead, the solubility is predominantly physical or molecular, as N is incorporated into the melt in the form of molecular N_2 (Miyazaki et al., 1995; Miyazaki et al., 2004; Libourel et al, 2003). There likely exists a fO_2 domain where N can be both chemically and physically incorporated into the melt. In this case, the results suggest that the O^{2-} substitution by N^{3-} is less efficient in this range of fO_2.

Nitrogen solubility at fO_2 > IW –1.5 is assumed to be exclusively molecular in the form of N_2 according to:

$$N_{2(gas)} = N_{2(melt)}, \quad (4)$$

as previously proposed by Miyazaki et al. (1995) and Libourel et al. (2003). Under these conditions, nitrogen incorporation resembles that of the noble gases, i.e., N_2 occupies vacant interstices in the silicate network (Libourel et al., 2003). For example, Miyazaki et al. (2004) proposed that the solubility of N_2 molecules (~0.11 ppm·atm^{-1}) is comparable to that of argon (~0.12 ppm·atm^{-1}) in silicate melts under oxidizing conditions (i.e., ~IW to ~IW +10). The solubility of noble gases increases with the ionic porosity, which is a proxy of the available space that can be filled by neutral gas molecules in the melt (Shibata et al., 1998; Marrocchi and Toplis, 2005). Given that the ionic porosity increases with decreasing NBO/T, the solubility of molecular N_2 is expected to be higher in highly polymerized melts. However, our results indicate that N solubility at fO_2 > IW –3.4 is very low (≤2 ppm·atm$^{-1/2}$), irrespective of the NBO/T value (Fig. 5c). Additional experiments and high-precision analyses are needed over this range of low N contents in melts

presenting lower degrees of polymerization (e.g., NBO/T > 0.5) to better constrain the effect of melt composition on the molecular solubility of nitrogen under oxidizing conditions (i.e., fO_2 > IW –1.5).

4.2. Nitrogen solubility in enstatite chondrite melts and chondrule mesostases

Enstatite chondrites (ECs), the most reduced chondritic meteorites (formed at IW –8 to IW –6; e.g., Fogel et al., 1989), represent the best analog of Earth's building blocks, based on the striking oxygen, titanium, chromium, molybdenum, and ruthenium isotopic similarities between Earth's mantle and ECs (see review by Dauphas, 2017). In addition, ECs have been inferred to represent the source of Earth's nitrogen (Javoy et al., 1986; Javoy and Pineau, 1991; Cartigny et al., 1997; Dalou et al. 2019a). The average bulk N content of ECs varies between ~100 and 1000 ppm (Moore et al., 1969; Grady et al., 1986), and the major N-bearing phases include nitrides (i.e., osbornite (TiN) and nierite (Si_3N_4)) and sinoite (Si_2N_2O), as well as graphite, organic matter, metal, and sulfides (Keil and Andersen, 1965; Grady et al., 1986; Muenow and Wilson, 1992; Rubin and Choi, 2009). The isostructural substitution of N^{3-} for O^{2-} in silicates may represent an additional means for incorporating nitrogen into ECs (Baur, 1972). Chondrules—millimeter-sized igneous spherules consisting of silicates, metal, and sulfide surrounded by a fine-grained or glassy mesostasis—in enstatite chondrites also contain a significant amount of nitrogen (up to 140 ppm; Das and Murty, 2009), consistent with the notion that chondrules formed within a volatile-rich environment (e.g., Piani et al., 2016). However, the nature of the N carrier phase in chondrules is still debated (Das and Murty, 2009; Füri et al., 2018).

In this study, sample MCE1 (Table 1) represents a compositional analog to the volatile-rich chondrule mesostasis in the enstatite chondrite Sahara 97096 (Piani et al., 2016). Our N solubility results reveal that even under highly reduced conditions (IW –8) and a high partial pressure of N_2, EC chondrule mesostases can incorporate very little nitrogen (i.e., 15.6 ± 0.4 ppm; Table 3) compared to bulk ECs. These findings indicate that, as a consequence of their high degrees of polymerization (i.e., NBO/T ~0), chondrule mesostases are unlikely to represent an important N-bearing phase in enstatite chondrites. In contrast, under the same experimental conditions, a much higher proportion of N (≥2000 ppm; Table 3) can be dissolved into melt compositions analogous to the chondrule mesostases of ordinary chondrites (e.g., CC3 and KH/C3). However, the formation environment of these porphyritic chondrules was likely more oxidizing (IW –4 to IW +1; Villeneuve et al., 2015). Under these conditions, and based on the composition of nebular gas (i.e., $pH_2 = 10^{-3}$ atm and $N_2/H_2 \approx 1 \times 10^{-4}$; Anders and Grevesse, 1989), a negligible amount of (nebular) nitrogen should have been physically or chemically incorporated into the mesostasis melt. Thus, chondrule mesostasis N contents up to 1099 ± 168 ppm in the ordinary chondrite Semarkona (measured by *in-situ* SIMS analyses; Füri et al., 2018) require either increased nitrogen partial pressures compared to canonical conditions during chondrule formation, or, alternatively, the incorporation of N-rich precursors.

The nitrogen storage capacity of an enstatite chondrite melt may approximate that of planetesimals that accreted and melted early in the inner Solar System. Fogel (1994) proposed that an enstatite chondrite melt can incorporate up to ~5000 ppm N based on high-temperature experiments (1500–1600 °C) under very reducing conditions (i.e., ~IW –10) using a synthetic silicate melt similar in composition to a Kilauea basalt with NBO/T ≈ 1.0. Using the data shown in Fig. 5c, the N content of a melt generated from ECs is estimated to range from ~60 to ~6000 ppm at IW –5.1 and IW –8, respectively, for an average EC composition with 55 wt.% SiO_2, 10 wt.% Al_2O_3, 23 wt.% MgO, 9 wt.% CaO, 2.5 wt.% Na_2O, and 0.6 wt.% K_2O (McCoy and Bullock, 2017), and a slightly higher NBO/T of ~1.2. Although these results suggest that a large amount of nitrogen can be dissolved into an enstatite chondrite melt under highly reducing conditions, additional parameters (e.g., pN_2, pH_2; see Section 4.3) may significantly limit nitrogen solubility.

4.3. Nitrogen solubility in the upper terrestrial magma ocean

During its accretion and earliest evolution, Earth experienced partial or perhaps complete melting (e.g., Safronov, 1978; Hayashi et al., 1979; Melosh, 1990; Abe, 1997) as a result of the energy provided by radioactive decay (via long- and short-lived radioisotopes; e.g., Neumann et al., 2014), (giant) impacts by Moon- to Mars-sized bodies (e.g., O'Brien et al., 2006), and core formation (e.g., Elkins-Tanton, 2012). Consequently, Earth experienced several magma ocean (MO) and differentiation stages during the first 150 Myr after its formation, as indicated by various isotopic systems (e.g., $^{182}Hf/^{182}W$ and $^{142}Nd/^{144}Nd$; Boyet et al., 2003; Boyet and Carlson, 2005; Jacobsen, 2005). Magma ocean ingassing or outgassing thus controlled the abundance of the major volatile elements (H, C, N) at the surface and in the interior of the young Earth (e.g., Elkins-Tanton, 2008; Hamano et al., 2013).

During the MO stage, the partial pressure of nitrogen (pN_2) in the early atmosphere controlled N dissolution into the melt (e.g., Libourel et al., 2003). Although the extent of any pN_2 variations during Earth's accretion history is still debated (e.g., Stüeken et al., 2016), previous models have argued for a dense atmosphere during the MO stage, with a pressure on the order of 100 bars (Abe, 1997; Elkins-Tanton, 2008; 2012) and a high pN_2 of a few hundreds of millibars (Lammer et al., 2018). The partial pressure of nitrogen during Earth's early accretion, and prior to complete MO crystallization, would thus have been high enough to dissolve nitrogen at the MO surface.

According to this scenario, the new nitrogen solubility results obtained in this study provide constraints on the behavior of nitrogen in the shallow portion (i.e., at low pressure) of a terrestrial MO, in equilibrium with a N-rich atmosphere. Earth's MO is expected to be ultramafic to mafic, relatively silica-poor and MgO-rich, and thus represents a depolymerized silicate melt with a NBO/T value

close to 2.0 (Ringwood, 1966; Javoy et al., 2010; Hirschmann, 2016; Dasgupta and Grewal, 2019). However, the fO_2 conditions at the surface of the MO are still debated, and recent models suggest that Earth underwent a first stage of accretion from highly reduced material derived from the inner Solar System, followed by collisions with increasingly large and oxidized planetesimals (Rubie et al., 2011; Morbidelli et al., 2012; Cartier et al., 2014). Hence, the first stages of Earth's MO were likely characterized by a fO_2 on the order of IW –5 to IW –4, thus favoring the chemical dissolution of nitrogen as N^{3-}; the redox conditions subsequently approached IW during the late stages of Earth's differentiation, resulting in a fundamental change in the incorporation mechanism and solubility of molecular N_2 (Rubie et al., 2011; Morbidelli et al., 2012; Cartier et al., 2014; Zhang et al., 2017). Based on the results obtained in this study for MO2 (Table 3), we propose that N solubility decreased by two orders of magnitude, i.e., from ~50 ppm·atm$^{-1/2}$ at IW –5.1 to ~0.5 ppm·atm^{-1} at IW as the redox conditions of the MO evolved.

Our data indicate that ≤0.5–35 ppm N (Table 3) could have been dissolved into and preserved at the surface of the MO. The lower end of this concentration range is in agreement with current estimates of the N concentration in the bulk silicate Earth (BSE), derived from N/^{40}Ar ratios in mid-ocean ridge and ocean island basalts (1.68 ± 0.85 ppm N; Marty, 2012) and from compilations of various geologic materials (2.8 ppm, Halliday, 2013; ~6 ± 4 ppm, Johnson and Goldblatt, 2015). In contrast, given that 1 ppm N in Earth's mantle represents ~4·10^{18} kg of nitrogen (corresponding to the present atmospheric nitrogen abundance or 1 PAN), our highest concentration estimate, derived for a reduced MO, is significantly different from current estimates of the BSE N content (Marty, 2012; Johnson and Goldblatt, 2015). Importantly, besides the oxygen fugacity, additional parameters must be taken into account to assess the nitrogen storage capacity of the terrestrial MO. For example, the presence of hydrogen and carbon increases nitrogen solubility by favoring the formation of various N-H and/or C-N complexes in reduced basaltic melts, particularly at higher pressures (e.g., Humbert, 1998; Mysen and Fogel, 2010; Li et al., 2015; Kadik et al., 2015; Mosenfelder et al., 2019; Dalou et al., 2019b; Grewal et al., 2020). Since a large amount of hydrogen was likely available in the atmosphere formed early during Earth's accretion (e.g., Lammer et al., 2018), the formation of NH_2^-, NH^{2-}, and NH_3 species may have enhanced the nitrogen solubility in the MO (Mulfinger, 1966; Mysen et al., 2008; Li et al., 2013; Dalou et al., 2019b). Previous studies have considered these species to have predominated at the surface of Earth's MO, and to have played a fundamental role for the emergence of prebiotic molecules (e.g., Wordsworth, 2016; Lammer et al., 2018).

Results from this and previous studies demonstrate that the incorporation of nitrogen into the MO is a complex process that depends on many parameters. If indeed 10 s of ppm nitrogen were dissolved into the MO during its earliest stages, then the current N concentration estimates for the BSE require *i)* N to have been lost to the atmosphere as a result of MO degassing and crystallization, or *ii)* N to have been transported deeper into the mantle and the core by turbulent convection and subsequent silicate-metal equilibration (Solomatov, 2000; Deguen et al., 2014), resulting in the storage of a significant amount of N in Earth's deep interior (deep mantle and/or core). Based on experimental studies, Li et al. (2013) showed that up to 100 ppm N could be incorporated into upper mantle minerals (i.e., forsterite, diopside, enstatite, pyrope), with an estimated capacity to store 20–50 times more N than is contained in the present-day atmosphere. At higher pressures, Yoshioka et al. (2018) showed that a comparable amount of nitrogen (i.e., 10–250 ppm) could be incorporated into transition zone and lower mantle minerals (wadsleyite, ringwoodite, bridgmanite, and Ca-silicate perovskite), indicating that these deep reservoirs could store 33 times the mass of N in the atmosphere. In addition, Earth's core and/or the Fe-rich metal phases stable in the deep mantle (Frost et al., 2004; Rohrbach and Schmidt, 2011) are potential reservoirs of nitrogen (e.g., Roskosz et al., 2013; Li et al. 2016; Grewal et al., 2019b). This conclusion stems from experimental results that revealed that nitrogen is siderophile at $fO_2 \geq$ IW –2 (Roskosz et al., 2013; Dalou et al., 2017; Speelmanns et al., 2018; Grewal et al., 2019b; Speelmanns et al., 2019), i.e., at the fO_2 conditions inferred for the late stages of core formation as well as for the present-day lower mantle (e.g., Frost and McCammon, 2008). Although Earth's core likely contains ≤100 ppm N (Speelmanns et al., 2019), up to 4 wt.% N could be stored in stable metal phases within the deep mantle (Speelmanns et al., 2018).

5. CONCLUSIONS

We performed nitrogen equilibration experiments on various silicate melt compositions over a wide range of fO_2 conditions to better understand the solubility and behavior of nitrogen in silicate melts at 1 atm and 1425 °C. SIMS and noble gas mass spectrometry analyses of the quenched glasses yielded similar N abundances even for low N contents (<2 ppm). SIMS analyses demonstrate that N concentrations were homogenous across the glass spherules, confirming that equilibrium between the gas and the melt was attained during the 24-hour experiments. Consequently, the N-bearing samples produced using the experimental protocol presented herein could be used as reference materials for SIMS and/or electron microprobe analyses of N contents in natural silicate glasses.

A key finding of this study is that nitrogen solubility under reducing conditions is governed by melt composition (i.e., melt structure), more particularly by the proportion of non-bridging oxygen (NBO) atoms in the melt. This confirms that interactions between nitrogen and oxygen of the silicate network control the chemical nitrogen dissolution in nominally anhydrous melts, likely by the substitution of O^{2-} by N^{3-}. However, for more oxidized conditions (i.e., $fO_2 \geq$ IW –3.4), where nitrogen is expected to be incorporated into silicate melts in the form of N_2, no significant N solubility variations were observed over a wide range of NBO/T values.

For depolymerized, mafic to ultramafic melts (with NBO/T ≈ 2), N solubility depends on fO_2. Thus, as the redox conditions evolved from reducing to more oxidizing conditions during Earth's differentiation, N solubility would have decreased by two orders of magnitude, and between 35 and ≤0.5 ppm N could have been incorporated into the shallow part of the terrestrial magma ocean, in equilibrium with a N-rich atmosphere. The lower end of this concentration range, obtained at IW –3.4 to IW, is in excellent agreement with the N content of the present-day mantle and/or the BSE (i.e., 6 ± 4 ppm). In contrast, for more reducing conditions (i.e., IW –5 to IW –4), this study suggests N content at the MO surface significantly higher than the N content of the present-day terrestrial mantle; if indeed 10 s of ppm N were dissolved into the MO during its earliest stages, Earth must have lost N to the atmosphere, or, alternatively, N is stored in its deep interior (i.e., in the transition zone, deep mantle, and/or core).

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 her help during the glass synthesis experiments. Technical support by Etienne Deloule, Cécile Deligny, Nordine Bouden, and Johan Villeneuve (SIMS), Michel Fialin, Nicolas Rividi, and Olivier Rouer (electron microprobe), Christophe Morlot (X-ray tomography), and Marie-Camille Caumon (Raman spectroscopy) is gratefully acknowledged. Constructive comments by Damanveer S. Grewal, Max Schmidt, Yuan Li, and an anonymous reviewer helped to improve the manuscript. Robert Dennen is thanked for English editing. This work was supported by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement no. 715028). This is CRPG contribution 2735.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY MATERIAL

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.06.020.

REFERENCES

Abe Y. (1997) Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Phys. Earth Planet. In.* **100**(1–4), 27–39.

Alexander C. M. O. D. (2017) The origin of inner Solar System water. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* **375** (2094), 20150384.

Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(1), 197–214.

Baur W. H. (1972) Occurrence of nitride nitrogen in silicate minerals. *Nature* **240**(5382), 461–462.

Bergin E. A., Blake G. A., Ciesla F., Hirschmann M. M. and Li J. (2015) Tracing the ingredients for a habitable earth from interstellar space through planet formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**(29), 8965–8970.

Boyet M. and Carlson R. W. (2005) ^{142}Nd evidence for early (> 4.53 Ga) global differentiation of the silicate Earth. *Science* **309** (5734), 576–581.

Boyet M., Blichert-Toft J., Rosing M., Storey M., Télouk P. and Albarède F. (2003) ^{142}Nd evidence for early Earth differentiation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **214**(3–4), 427–442.

Brow R., Pantano C. and Boyd D. C. (1984) Nitrogen coordination in oxynitride glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* **67**(4), c72–c74.

Cartier C., Hammouda T., Boyet M., Bouhifd M. A. and Devidal J. L. (2014) Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nat. Geosci.* **7**(8), 573.

Cartigny P., Boyd S., Harris J. and Javoy M. (1997) Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: the mantle signature. *Terra Nova* **9**(4), 175–179.

Dalou C., Füri E., Deligny C., Piani L., Caumon M.-C., Laumonier M., Boulliung J. and Edén M. (2019a) Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation. *PNAS* **116**(29), 14485–14495.

Dalou C., Hirschmann M. M., Jacobsen S. D. and Le Losq C. (2019b) Raman spectroscopy study of COHN speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **265**, 32–47.

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 Planet. Sci. Lett.* **458**, 141–151.

Das J. and Murty S. V. S. (2009) Trapped nitrogen in individual chondrules: Nature of chondrule precursors and clues to formation mechanisms. *J. Geophys. Research: Planets* **114** (E1).

Dasgupta R. and Grewal D. S. (2019) Origin and early differentiation of carbon and associated life-essential volatile elements on Earth. In *Deep Carbon*. Cambridge University Press, pp. 4–39.

Dauphas N. (2017) The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature* **541**(7638), 521–524.

Dauphas N., Marty B. and Reisberg L. (2002) Molybdenum evidence for inherited planetary scale isotope heterogeneity of the protosolar nebula. *The Astrophys. J.* **565**(1), 640.

Davies M. W. and Meherali S. G. (1971) The equilibrium solubility of nitrogen in aluminosilicate melts. *Metall. Trans.* **2**, 2729–2733.

Deguen R., Landeau M. and Olson P. (2014) Turbulent metal–silicate mixing, fragmentation, and equilibration in magma oceans. *Earth Planet. Sci. Lett.* **391**, 274–287.

Elkins-Tanton L. T. (2008) Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* **271**(1–4), 181–191.

Elkins-Tanton L. T. (2012) Magma oceans in the inner solar system. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **40**, 113–139.

Eloy M. R. and Sano N. (1990) Nitrogen solubility in CaO-SiO_2, CaO-MgO-SiO_2, and BaO-MgO-SiO_2 melts. *Metall. Trans. B* **21**(1), 97–104.

Fogel R. A. (1994) Nitrogen solubility in aubrite and E chondrite melts. *Lunar and Planetary Science Conference* **vol. 25**, p. 383.

Fogel R. A., Hess P. C. and Rutherford M. J. (1989) Intensive parameters of enstatite chondrite metamorphism. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**(10), 2735–2746.

Frost D. J., Liebske C., Langenhorst F., McCammon C. A., Trønnes R. G. and Rubie D. C. (2004) Experiemental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature* **428**(6981), 409.

Frost D. J. and McCammon C. A. (2008) The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **36**, 389–420.

Füri E., Deloule E. and Dalou C. (2018) Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* **493**, 327–337.

Grady M. M., Wright I. P., Carr L. P. and Pillinger C. T. (1986) Compositional differences in enstatite chondrites based on carbon and nitrogen stable isotope measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**(12), 2799–2813.

Grewal D. S., Dasgupta R. and Farnell A. (2020) The speciation of carbon, nitrogen, and water in magma oceans and its effect on volatile partitioning between major reservoirs of the Solar System rocky bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **280**, 281–301.

Grewal D. S., Dasgupta R., Holmes A. K., Costin G., Li Y. and Tsuno K. (2019a) The fate of nitrogen during core-mantle separation on Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **251**, 87–115.

Grewal D. S., Dasgupta R., Sun C., Tsuno K. and Costin G. (2019b) Delivery of carbon, nitrogen, and sulfur to the silicate Earth by a giant impact. *Sci. Adv.* **5**(1), eaau3669.

Halliday A. N. (2013) The origins of volatiles in the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **105**, 146–171.

Hamano K., Abe Y. and Genda H. (2013) Emergence of two types of terrestrial planet on solidification of magma ocean. *Nature* **497**(7451), 607.

Hampshire S. (2003) Oxynitride glasses, their properties and crystallisation - a review. *J. Non-Cryst. Solids* **316**, 64–73.

Hampshire S., Drew R. A. L. and Jack K. H. (1985) Oxynitride Glasses. *Phys. Chem. Glasses* **26**, 182–186.

Hampshire S., Nestor E. and Flynn R. (1994) Yttrium oxynitride glasses: properties and potential for crystallisation to glass-ceramics. *J. Europ. Ceram. Soc.* **14**(3), 261–273.

Hampshire S. and Pomeroy M. J. (2008) Oxynitride glasses. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **5**(2), 155–163.

Hashizume K. and Marty B. (2004) Nitrogen isotopic analyses at the sub-picomole level using an ultralow blank laser extraction technique. *Handb. Stable Isotope Anal. Tech.*, 361–374.

Hayashi C., Nakazawa K. and Mizuno H. (1979) Earth's melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere. *Earth Planet. Sci. Lett.* **43**, 22–28.

Hirschmann M. M. (2016) Constraints on the early delivery and fractionation of Earth's major volatiles from C/H, C/N, and C/S ratios. *Am. Mineral.* **101**(3), 540–553.

Humbert F. (1998) *Solubilité de l'azote dans les silicates liquides influence de la fugacité d'oxygène et de la composition* Ph. D. thesis. Henri Poincaré-Nancy 1 Univ.

Humbert F., Libourel G., France-Lanord C., Zimmermann L. and Marty B. (2000) CO_2-laser extraction-static mass spectrometry analysis of ultra-low concentrations of nitrogen in silicates. *Geostand. Newsl.* **24**(2), 255–260.

Ito K. and Fruehan R. J. (1988) Thermodynamics of nitrogen in $CaO-SiO_2-AI_2O_3$ slags and its reaction with Fe-C sat. melts. *Metall. Trans. B* **19**(3), 419–425.

Jacobsen S. B. (2005) The Hf-W isotopic system and the origin of the Earth and Moon. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **33**, 531–570.

Javoy M., Pineau F. and Delorme H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.* **57**(1–2), 41–62.

Javoy M. (1997) The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate. *Geophys. Res. Let.* **24**(2), 177–180.

Javoy M. and Pineau F. (1991) The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14 N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **107**(3–4), 598–611.

Javoy M., Kaminski E., Guyot F., Andrault D., Sanloup C., Moreira M., Labrosse S., Jambon A., Agrinier P., Davaille A. and Jaupart C. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.* **293**(3–4), 259–268.

Johnson B. and Goldblatt C. (2015) The nitrogen budget of Earth. *Earth Sci. Rev.* **148**, 150–173.

Kadik A. A., Koltashev V. V., Kryukova E. B., Plotnichenko V. G., Tsekhonya T. I. and Kononkova N. N. (2015) Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in $FeO–Na_2O–Al_2O_3–SiO_2$ melt and liquid iron alloy: influence of oxygen fugacity. *Geochem. Inter.* **53**(10), 849–868.

Keil K. and Andersen C. A. (1965) Occurrences of sinoite, Si_2N_2O, in meteorites. *Nature* **207**(4998), 745.

Lammer H., Zerkle A. L., Gebauer S., Tosi N., Noack L., Scherf M., Pilat-Lohinger E., Güdel M., Grenfell J. L., Godolt M. and Nikolaou A. (2018) Origin and evolution of the atmospheres of early Venus, Earth and Mars. *Astron. Astrophys. Rev.* **26**(1), 2.

Li Y., Marty B., Shcheka S., Zimmermann L. and Kepller H. (2016) Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. *Geochem. Persp. Lett.* **2**, 138–147.

Li Y., Huang R., Wiedenbeck M. and Keppler H. (2015) Nitrogen distribution between aqueous fluids and silicate melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* **411**, 218–228.

Li Y., Wiedenbeck M., Shcheka S. and Keppler H. (2013) Nitrogen solubility in upper mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* **377**, 311–323.

Libourel G., Marty B. and Humbert F. (2003) Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(21), 4123–4135.

Loehman R. (1980) Oxynitrides glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **42**, 433–446.

Marrocchi Y. and Toplis M. J. (2005) Experimental determination of argon solubility in silicate melts: An assessment of the effects of liquid composition and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(24), 5765–5776.

Marty B. (2012) The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **313**, 56–66.

McCoy T. and Bullock E. (2017) Differentiation Under Highly Reducing Conditions: New Insights from Enstatite Meteorites and Mercury. In *Planetesimals: Early Differentiation and Consequences for Planets (Cambridge Planetary Science)* (eds. L. Elkins-Tanton and B. Weiss). Cambridge University Press, Cambridge, pp. 71–91.

Melosh G. H. (1990) Giant Impacts and the Thermal State of the Early Earth. In *Origin of the Earth*. Oxford University Press, pp. 69–83.

Miyazaki A. (1996) *Studies on solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts* Doctoral dissertation, Ph. D. dissertation. University of Tokyo.

Miyazaki A., Hiyagon H. and Sugiura N. (1995) Solubilities of nitrogen and argon in basalt melt under oxidizing conditions. In *AIP Conference Proceedings*, vol. 341, no. 1, pp. 276–283. AIP Conference Proceedings. AIP.

Miyazaki A., Hiyagon H., Sugiura N., Hirose K. and Takahashi E. (2004) Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**(2), 387–401.

Moore C. B., Gibson, Jr, E. K. and Keil K. (1969) Nitrogen abundances in enstatite chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6**(6), 457–460.

Morbidelli A., Lunine J. I., O'Brien D. P., Raymond S. N. and Walsh K. J. (2012) Building terrestrial planets. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **40**, 251–275.

Morbidelli A., Lambrechts M., Jacobson S. and Bitsch B. (2015) The great dichotomy of the Solar System: Small terrestrial embryos and massive giant planet cores. *Icarus* **258**, 418–429.

Mosenfelder J. L., Von Der Handt A., Füri E., Dalou C., Hervig R. L., Rossman G. R. and Hirschmann M. M. (2019) Nitrogen

incorporation in silicates and metals: Results from SIMS, EPMA, FTIR, and laser-extraction mass spectrometry. *Am. Mineral.* **104**(1), 31–46.

Muenow D. W. and Wilson L. (1992) High-temperature mass spectrometric degassing of enstatite chondrites: Implications for pyroclastic volcanism on the aubrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**(12), 4267–4280.

Mulfinger H. O. (1966) Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts. *J. Am. Ceram. Soc.* **49**(9), 462–467.

Mysen B. O. and Fogel M. L. (2010) Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+ H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure. *Am. Mineral.* **95**(7), 987–999.

Mysen B. O. and Richet P. (2005) *Silicate glasses and melts: properties and structure*. Elsevier, p. 10.

Mysen B. O., Yamashita S. and Chertkova N. (2008) Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature-amine groups and hydrogen fugacity. *Am. Mineral.* **93**(1760), 1770.

Neumann W., Breuer D. and Spohn T. (2014) Differentiation of Vesta: Implications for a shallow magma ocean. *Earth Planet. Sci. Lett.* **395**, 267–280.

Niedermann S., Bach W. and Erzinger J. (1997) Noble gas evidence for a lower mantle component in MORBs from the southern East Pacific Rise: Decoupling of helium and neon isotope systematics. *Geochim. Cosmochim. Acta* **61**(13), 2697–2715.

O'Brien D. P., Morbidelli A. and Levison H. F. (2006) Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. *Icarus* **184**(1), 39–58.

Piani L., Marrocchi Y., Libourel G. and Tissandier L. (2016) Magmatic sulfides in the porphyritic chondrules of EH enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **195**, 84–99.

Protin M., Blard P. H., Marrocchi Y. and Mathon F. (2016) Irreversible adsorption of atmospheric helium on olivine: A lobster pot analogy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **179**, 76–88.

Regier M. E., Hervig R. L., Myers M. L., Roggensack K. and Wilson C. J. (2016) Analyzing nitrogen in natural and synthetic silicate glasses by secondary ion mass spectrometry. *Chem. Geol.* **447**, 27–39.

Ringwood A. E. (1966) Chemical evolution of the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **30**(1), 41–104.

Rohrbach A. and Schmidt M. V. (2011) Redox freezing and melting in the Earth's deep mantle resulting from carbon-iron redox coupling. *Nature* **472**(7342), 209.

Roskosz M., Mysen B. O. and Cody G. D. (2006) Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(11), 2902–2918.

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. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 15–28.

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 Planet. Sci. Lett.* **301**(1–2), 31–42.

Rubin A. E. and Choi B. G. (2009) Origin of halogens and nitrogen in enstatite chondrites. *Earth Moon Planet.* **105**(1), 41–53.

Safronov V. S. (1978) The heating of the Earth during its formation. *Icarus* **33**, 3–12.

Sakka S. (1995) Structure, properties and application of oxynitride glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **181**(3), 215–224.

Shibata T., Takahashi E. and Matsuda J. I. (1998) Solubility of neon, argon, krypton, and xenon in binary and ternary silicate systems: a new view on noble gas solubility. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**(7), 1241–1253.

Solomatov V. S. (2000) Fluid dynamics of a terrestrial magma ocean. *Origin of the Earth and Moon*, 323–338.

Soulié C., Libourel G. and Tissandier L. (2017) Olivine dissolution in molten silicates: An experimental study with application to chondrule formation. *Meteorit. Planet. Sci.* **52**(2), 225–250.

Speelmanns I. M., Schmidt M. W. and Liebske C. (2018) Nitrogen solubility in core materials. *Geophys. Res. Lett.* **45**(15), 7434–7443.

Speelmanns I. M., Schmidt M. W. and Liebske C. (2019) The almost lithophile character of nitrogen during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **510**, 186–197.

Stüeken E. E., Kipp M. A., Koehler M. C., Schwieterman E. W., Johnson B. and Buick R. (2016) Modeling pN_2 through Geological Time: Implications for Planetary Climates and Atmospheric Biosignatures. *Astrobiology* **16**(12), 949–963.

Sun E. Y., Becher P. F., Hwang S.-L., Waters S. B., Pharr G. M. and Tsui T. Y. (1996) Properties of silicon-aluminium-yttrium oxynitride glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **208**, 162–169.

Thiemens M. H. and Clayton R. N. (1983) Nitrogen contents and isotopic ratios of clasts from the enstatite chondrite Abee. *Earth Planet. Sci. Lett.* **62**(1), 165–168.

Tissandier L., Libourel G., Toplis M. and Chaussidon M. (1998) Alkali volatilization at high temperature in silicate melts. *Meteorit. Planet. Sci. Supplement* **33**, A154.

Tsuchiyama A., Nagahara H. and Kushiro I. (1981) Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**(8), 1357–1367.

Vermeesch P. (2018) IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. *Geosci. Front.* **9**(5), 1479–1493.

Villeneuve J., Libourel G. and Soulié C. (2015) Relationships between type I and type II chondrules: Implications on chondrule formation processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **160**, 277–305.

Wordsworth R. D. (2016) Atmospheric nitrogen evolution on Earth and Venus. *Earth Planet. Sci. Lett.* **447**, 103–111.

Yoshioka T., Wiedenbeck M., Shcheka S. and Keppler H. (2018) Nitrogen solubility in the deep mantle and the origin of Earth's primordial nitrogen budget. *Earth Planet. Sci. Lett.* **488**, 134–143.

Zhang H. L., Hirschmann M. M., Cottrell E. and Withers A. C. (2017) Effect of pressure on Fe3+/ΣFe ratio in a mafic magma and consequences for magma ocean redox gradients. *Geochim. Cosmochim. Acta* **204**, 83–103.

Associate editor: Rajdeep Dasgupta

Appendix A. Supplementary material

Oxygen fugacity measurements using the zirconia oxygen probe

We used a zirconia oxygen probe ($SIRO_2$ C700+ Solid Zirconia Electrolyte Oxygen Sensor) to constrain the fO_2 conditions and the time required for gas equilibration in the Nabertherm RHTV 120-300/18 vertical drop-quench furnace. The probe was located in the same area as the samples during the nitrogen equilibration experiments. The probe measures fO_2 by generating an electric potential in response to the difference in oxygen partial pressure in the furnace and a reference gas (i.e., air). This electric potential is related to the oxygen fugacity (i.e., oxygen partial pressure in the furnace) by the Nernst equation:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{pO_2}{pO_2'}\right)$$

where E = the sensor's electromotive force (mV); R = gas constant ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T = temperature (K); n = the number of charges per reactant species; F = Faraday constant ($C \cdot mol^{-1}$); p = oxygen partial pressure (mole fraction) in the furnace, and $pO_2 = 0.209$ (partial pressure of oxygen in the atmosphere).

Based on this equation, we determined pO'_2, i.e., the oxygen partial pressure in the furnace, for the different gas mixtures reported in Table 2. The measured oxygen fugacities are in excellent agreement with those calculated using Thermodata and the JANAF database (Fig. A1). However, given that the platinum wire on the extremity of the zirconia oxygen probe is not stable below IW –4.1 (i.e., log $fO_2 \leq -13.5$), attempts to measure fO_2 for experiments with a graphite crucible failed after 5 minutes. The fO_2 below IW –4.1 are calculated using Thermodata and the JANAF database.

The time required for fO_2 equilibration was estimated to be ~5 to 10 minutes (Fig. A2). Therefore, to ensure fO_2 equilibration in the furnace during the experiments, the gas mixture flux was maintained for 15 minutes prior to lowering the samples into the hottest area of the furnace.

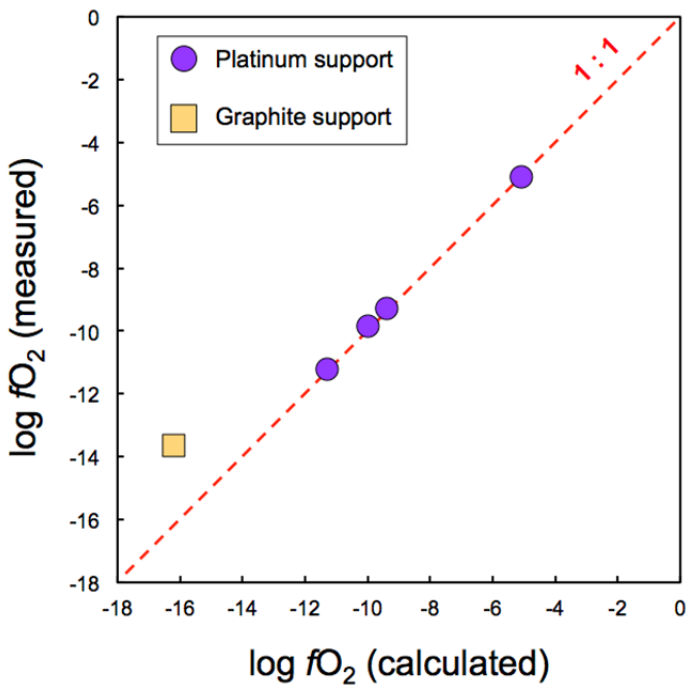

Fig. A1: Correlation between the calculated fO_2 and the measured fO_2 using the zirconia oxygen probe.

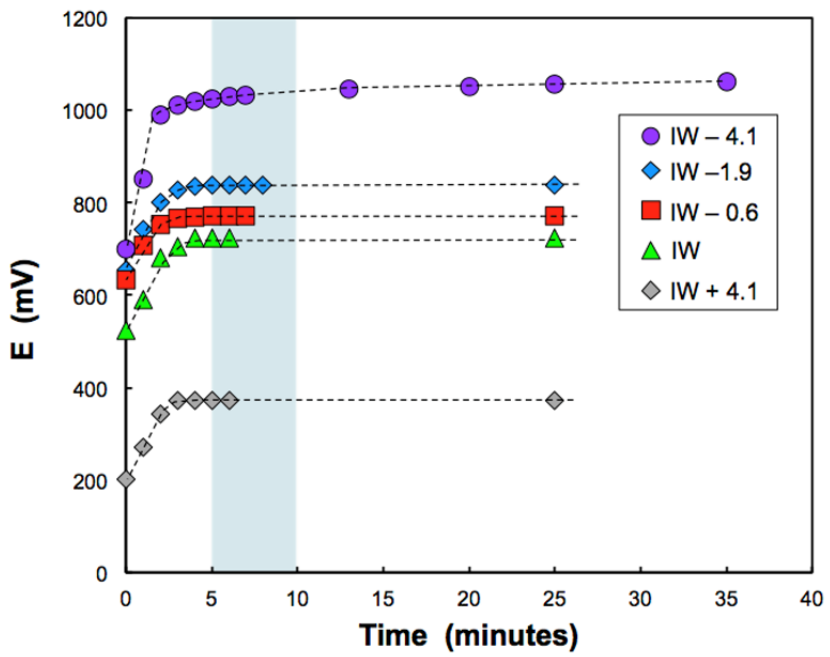

Fig. A2: The electromotive force of the sensor (E) (i.e., a measure of fO_2; see equation Nernst equation above) on the zirconia oxygen probe as a function of the duration of gas mixture equilibration. The blue area between 5 and 10 minutes represents the minimum time required for fO_2 and gas equilibration.

Raman spectroscopy analyses

Raman spectroscopy analyses were performed on a subset of the glasses containing >100 ppm N to determine the speciation of nitrogen dissolved in the glass or trapped in bubbles. Measurements were performed using a LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) spectrometer at GeoRessources (Nancy, France) using the 457.93 nm excitation beam with a power of 100 mW and the 514.53 nm excitation beam with a power of 200 mW of a Ar^+ laser (Stabilite 2017, Spectra Physics, Newport Corporation). Measurements were performed with a 600 grooves·mm^{-1} grating. The apertures of the confocal hole and the slit were fixed at 500 and 100 µm, respectively. Focus on the glass fragment was obtained using 20× and 50× objectives (Olympus).

We were unable to detect or identify nitrogen species (as N_2, N-H, or Si-N) in any glasses, even in those with high nitrogen concentrations (e.g., 6002 ± 91 ppm in sample MO2 at IW –8; Fig. A3). The signal at 2329.7 cm^{-1} does not exceed that of atmospheric N_2 (Fig. A3). In contrast to Raman spectra acquired on high pressure - high temperature experimental glasses (Mysen and Fogel, 2010; Kadik et al., 2015; Dalou et al., 2019b), we did not observe any peaks in the range of N-H vibration bands (between 3180 and 3370 cm^{-1}). This can be explained by the fact that our experiments were performed in nominally anhydrous conditions, generating dry glasses with H_2O contents below the SIMS detection limit (Füri et al., 2018). Under the experimental conditions used here, nitrogen is expected to be incorporated into silicate melts as Si-N complexes (see main text). The Si-N vibration is expected near 800 cm^{-1} (Soignard and McMillan, 2014). However, despite the use of a 20× objective to analyze a larger surface area, which should increase the Si-N contribution to the Raman signal, the Si-N vibration was not detected in the MO2 glass. Most likely, the vibration bands of Si-N complexes could not be resolved from the adjacent Si-O signal (Fig. A3).

We also performed Raman analyses on a few bubbles in the glasses synthesized under very reducing conditions. However, no nitrogen species were detected, suggesting that the gas pressure within the bubbles is too low to allow any N vibrations to be detected.

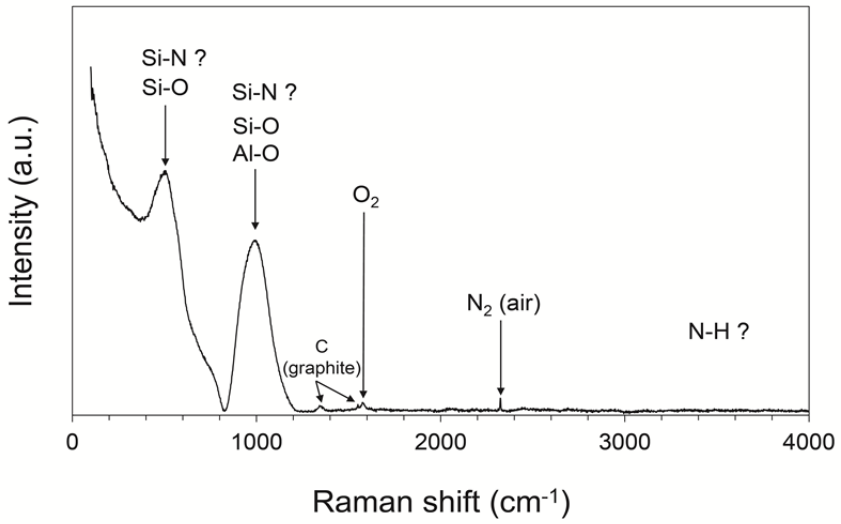

Fig. A3. Raman spectrum of glass sample MO2 (IW –8, 6002 ± 91 ppm N). No N species were identified. The detected N_2 vibration is from the air. Expected Si-N and N-H vibration bands are indicated.

References

Dalou, C., Le Losq, C., Hirschmann, M. M., Jacobsen, S. D., and Füri, E. (2017). Evolution of COHN volatile species in the magma ocean during core formation. In *AGU Fall Meeting Abstracts*.

Füri, E., Deloule, E., and Dalou, C. (2018). Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* **493**, 327-337.

Kadik, A. A., Koltashev, V. V., Kryukova, E. B., Plotnichenko, V. G., Tsekhonya, T. I., and Kononkova, N. N. (2015). Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 melt and liquid iron alloy: influence of oxygen fugacity. *Geochem. Inter*. **53** (10), 849-868.

Mysen, B. O., and Fogel, M. L. (2010). Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+ H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure. *Am. Mineral.* **95** (7), 987-999.

Soignard, E., and McMillan, P. F. (2004). Raman spectroscopy of γ-Si_3N_4 and γ-Ge_3N_4 nitride spinel phases formed at high pressure and high temperature: Evidence for defect formation in nitride spinels. *Chem. Mat.* **16** (18), 3533-3542.

Table A1: Major element compositions (wt.%) of the glasses, measured by electron microprobe analysis after the N-equilibration experiments. Reported values are the average of ten measurements per sample. Numbers in parentheses represent 1σ uncertainties on the last digit. b.d.l.: below detection limit.

Sample	log fO_2 (ΔIW)	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total (%)	$(NBO/T)_{final}$
KH/C4	IW+4.1	68.9(3)	15.0(4)	1.5(1)	12.6(2)	2.3(1)	1.0(1)	101.4	0.2
CC3	IW+4.1	53.2(5)	23.1(5)	5.2(1)	19.6(2)	1.1(1)	b.d.l.	102.3	0.4
AND1	IW+4.1	54.2(7)	20.5(4)	9.8(2)	14.7(3)	1.2(1)	b.d.l.	100.5	0.5
MO2	IW+4.1	49.5(5)	5.3(3)	19.4(1)	26.2(3)	b.d.l.	b.d.l.	100.9	1.9
KH/C4	IW	70.1(5)	15.1(1)	1.5(1)	12.8(3)	1.3(1)	0.4(1)	101.2	0.2
CC3	IW	53.1(4)	23.0(4)	5.2(1)	19.7(2)	0.5(1)	b.d.l.	101.6	0.4
AND1	IW	55.3(7)	20.9(2)	9.9(1)	15.0(2)	0.7(1)	b.d.l.	102	0.5
MO2	IW	50.2(3)	5.4(3)	19.6(2)	26.3(2)	b.d.l.	b.d.l.	101.7	1.9
KH/C4	IW-1.5	70.2(4)	15.1(3)	1.5(1)	12.9(1)	1.1(1)	0.5(1)	101.4	0.2
CC3	IW-1.5	53.7(3)	23.2(6)	5.1(1)	19.6(3)	0.4(1)	b.d.l.	102.2	0.4
AND1	IW-1.5	55.6(5)	20.9(2)	9.9(2)	15.2(2)	0.5(1)	b.d.l.	102.2	0.5
MO2	IW-1.5	50.2(5)	5.2(5)	19.6(2)	26.3(3)	b.d.l.	b.d.l.	101.5	1.9
KH/C4	IW-2.9	69.8(6)	15.2(3)	1.6(1)	13.2(2)	0.6(1)	0.2(1)	100.8	0.2
CC3	IW-2.9	53.1(4)	23.7(9)	5.2(1)	20.1(3)	0.2(1)	b.d.l.	102.3	0.4
AND1	IW-2.9	54.8(4)	21.1(1)	10.2(1)	15.5(1)	0.2(1)	b.d.l.	101.8	0.5
MO2	IW-2.9	49.9(4)	5.4(4)	19.4(2)	26.4(4)	b.d.l.	b.d.l.	101.5	1.9
KH/C4	IW-3.4	69.7(4)	16.0(5)	1.7(1)	13.4(2)	0.6(1)	0.3(1)	101.6	0.2
CC3	IW-3.4	52.9(3)	23.5(6)	5.3(1)	20.1(1)	0.2(1)	b.d.l.	102	0.4
AND1	IW-3.4	54.8(5)	20.7(3)	10.0(1)	15.8(3)	0.2(1)	b.d.l.	101.6	0.5
MO2	IW-3.4	50.1(6)	5.4(4)	19.4(3)	26.6(4)	b.d.l.	b.d.l.	101.5	1.9
MO2	IW-4.1	48.3(4)	5.8(2)	18.9(3)	28.3(5)	b.d.l.	b.d.l.	101.5	2.0
KH/C3	IW-5.1	48.0(2)	24.8(1)	3.7(2)	23.5(1)	b.d.l.	b.d.l.	100	0.4
KH/C4	IW-5.1	65.1(4)	16.7(2)	2.1(2)	14.1(1)	b.d.l.	b.d.l.	98.1	0.2
CC3	IW-5.1	43.1(3)	27.4(2)	5.6(2)	22.7(1)	b.d.l.	b.d.l.	98.9	0.4
AND1	IW-5.1	43.9(3)	27.8(2)	10.0(2)	16.9(1)	b.d.l.	b.d.l.	98.7	0.4
MO2	IW-5.1	47.9(7)	5.9(2)	18.6(2)	29.1(4)	b.d.l.	b.d.l.	101.5	2.
KH/C4	IW-5.3	62.7(6)	17.8(3)	2.4(2)	15.0(1)	b.d.l.	b.d.l.	98	0.2
AND1	IW-5.3	42.5(2)	30.9(2)	9.4(3)	16.2(2)	b.d.l.	b.d.l.	99.1	0.3
KH/C3	IW-6.8	48.9(3)	23.7(2)	3.7(1)	22.5(2)	b.d.l.	b.d.l.	98.8	0.4
KH/C4	IW-6.8	66.7(4)	15.5(2)	2.3(1)	13.3(2)	b.d.l.	0.4	98.2	0.2
CC3	IW-6.8	50.0(2)	23.1(3)	5.5(1)	20.0(2)	b.d.l.	b.d.l.	98.6	0.4
AND1	IW-6.8	52.5(4)	21.3(3)	10.0(2)	15.4(1)	b.d.l.	b.d.l.	99.2	0.5
MO2	IW-6.8	46.9(7)	5.2(4)	19.2(3)	26.9(4)	b.d.l.	b.d.l.	98.2	2.0
KH/C3	IW-8	48.0(6)	26.1(6)	2.6(3)	22.2(3)	b.d.l.	b.d.l.	98.8	0.3
KH/C4	IW-8	66.1(4)	16.1(2)	1.6(1)	13.5(1)	b.d.l.	0.32	97.6	0.2
CC3	IW-8	50.8(2)	23.0(1)	5.1(1)	19.9(2)	b.d.l.	b.d.l.	98.9	0.4
MCE1	IW-8	68.2(9)	22.2(9)	1.9(2)	1.7(2)	4.7	b.d.l.	98.6	0.0
AND1	IW-8	52.4(4)	21.2(1)	10.0(1)	15.7(2)	b.d.l.	b.d.l.	99.3	0.5
MO2	IW-8	47.9(4)	5.5(3)	19.1(3)	27.6(3)	b.d.l.	b.d.l.	100.1	2.0

Table A2: Experimental conditions for nitrogen equilibration experiments at P = 1 atm and T = 1425°C, as well as nitrogen contents of the glasses determined by noble gas mass spectrometry (VG-5400), from Humbert 1998 (Ph.D.). N solubility is calculated using the same equation reported in this study (Section 3.3) and by Libourel et al. (2003).

Sample	fO_2 (ΔIW)	log fO_2	Time (hours)	$P(N_2)$ (bar)	N (ppm)	N (ppm/atm)
CM-1#5	-8.3	-17.7	48	0.85	1517 ± 80	1646 ± 87
CM-1#6	-8	-17.4	72	0.8	1734 ± 29	1939 ± 32
CM-1#8	-6.8	-16.2	96	0.2	446 ± 27	999 ± 60
CM-1#9	-6.7	-16.1	48	0.05	135 ± 7	606 ± 32
CM-1#10	-4.1	-13.5	36	0.5	1.4 ± 0.7	2.0 ± 1.0
CM-1#11	-2	-11.4	48	0.5	0.14 ± 0.07	0.20 ± 0.10
CM-1#12	0	-9.4	48	0.5	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.04
CM-1#13	2	-7.4	48	0.5	≤ 0.06	≤ 0.11
CM-1#14	3.6	-5.8	48	0.5	≤ 0.10	≤ 0.19
CM-1#15	4.1	-5.3	48	1	0.06 ± 0.05	0.06 ± 0.05
CM-1#16	4.3	-5.1	49	0.5	0.04 ± 0.03	0.08 ± 0.06
CM-1#17	8.7	-0.7	48	0.78	0.05 ± 0.03	0.06 ± 0.04
CB-2#2	-8.3	-17.7	48	0.85	3217 ± 125	3489 ± 136
CB-2#3A	-6.7	-16.1	48	0.05	162 ± 8	725 ± 34
CB-2#3B	-6.7	-16.1	48	0.05	129 ± 9	575 41
CB-2#4	-4.1	-13.5	36	0.5	2.4 ± 2.6	3.4 ± 0.9
CB-10#1A	-8.3	-17.7	48	0.85	4400 ± 183	4772 ± 199
CB-10#1B	-8.3	-17.7	48	0.85	4014 ± 31	4354 ± 34
CB-10#2	-4.1	-13.5	36	0.5	0.92 ± 0.42	1.3 ± 0.6
CB-10#3	3.6	-5.8	48	0.5	0.05 ± 0.01	0.09 ± 0.02
CB-11#1	-8.3	-17.7	48	0.85	5048 ± 117	5475 ± 127
CB-11#2	-4.1	-13.5	36	0.5	1.27 ± 0.7	1.8 ± 1.0
CB-11#3	3.6	-5.8	48	0.5	0.03 ± 0.01	0.06 ± 0.02
CB-12#1	-8.3	-17.7	48	0.85	5846 ± 455	6341 ± 493
CB-12#2	-4.1	-13.5	36	0.5	3.7 ± 1.5	5.2 2.1
CB-12#3	3.6	-5.8	48	0.5	0.04 ± 0.02	0.07 ± 0.03

Table A3: Nominal compositions (wt.%) of the starting materials used by Humbert (1998), determined by electron microprobe analysis before the nitrogen equilibration experiments. Reported values are the average of several measurements per sample. Numbers in parentheses represent 1σ uncertainties on the last digit. b.d.l.: below detection limit. The degree of melt polymerization (NBO/T) was calculated from these initial compositions and does not reflect that after the equilibration experiments.

Sample	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	TiO_2	K_2O	Total (%)	NBO/T
CM-1	57.1 (8)	16.0 (7)	8.6 (4)	13.2 (4)	2.8 (4)	1.9 (9)	0.2 (1)	99.8	0.6
CB-2	44.7 (4)	17.7 (1)	10.2 (2)	25.3 (2)	b.d.l.	1.5 (1)	b.d.l.	99.4	1.0
CB-10	55.8 (4)	15.6 (1)	13.2 (3)	15.0 (2)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	99.6	0.7
CB-11	49.5 (3)	16.2 (1)	13.4 (2)	21.2 (1)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100.3	1.0
CB-12	43.7 (5)	17.8 (2)	11.7 (2)	27.0 (2)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.	100.2	1.1

Chapitre 4

Diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus

4.1 Diffusion de l'azote dans les silicates fondus

Pour ce chapitre, un article en second tour de révision dans le journal American Mineralogist (format lettre) permet de discuter l'ensemble des données obtenues au cours de cette thèse sur la diffusion de l'azote dans les silicates fondus.

Titre de l'article en français: ***Diffusion de l'azote dans les silicates fondus en conditions réductrices.***

Résumé de l'article (version française):

Le comportement de l'azote durant le dégazage magmatique et son potentiel fractionnement cinétique associé par rapport aux autres éléments volatils (i.e., H, C, O et les gaz rares) sont très peu contraints. Dans la littérature, de nombreuses études ont été menées sur la diffusion de ces autres éléments volatils alors que subsiste une carence notable de données de diffusion pour l'azote. La raison principale de ce manque de données est principalement liée à la difficulté expérimentale et la limitation analytique autour de cet élément. Pour apporter des données sur la mobilité de l'azote durant les processus magmatique, nous avons étudié sa diffusion dans les silicates fondus en conditions réductrices. Plusieurs protocoles expérimentaux (en capsule de platine, de graphite compact et de graphite vitreux) basés sur le principe de la diffusion uniaxiale ont été développés à 1 atm, 1425°C et en conditions réductrices (i.e., $fO_2 \leq$ IW –5.1) sous lesquelles l'azote est principalement chimiquement incorporé dans les silicates fondus sous la forme de nitrure (N^{3-}). Les teneurs en azote ont été déterminées de manière *in-situ* par SIMS (cf. partie 2.3.2). Parmi toutes les expériences réalisées, seulement une charge présente un profile de diffusion de l'azote. Cette charge expérimentale correspond à une composition de type basalte andésitique (AND1) pour une expérience de 3h à IW –8 en creuset de graphite compact. Le coefficient de diffusion (D_N) obtenu ($D_N = 4.2 \pm 0.1 \times 10^{-8}$ $cm^2.s^{-1}$) est deux ordre de grandeur plus bas que celui obtenu par Frischat et al. (1978) pour l'étude de la diffusion de N^{3-} dans des liquides silicatés de type sodo-calciques. Cette différence significative suggère une corrélation entre la vitesse de diffusion des nitrures et la composition des silicates fondus, avec une augmentation de la vitesse de diffusion lorsque le degrés de polymérisation du silicate diminue. Enfin, la dépendance de la diffusion des nitrures par rapport à la composition des silicates fondus est plus importante que pour l'argon, et la diffusion de l'azote sous la

forme de nitrures est plus lente que celle de l'argon pour une composition similaire à AND1. Cela implique que le rapport N/Ar peut être fractionné durant les processus magmatique en conditions réductrices, comme par exemple au cours des différents épisodes d'océan magmatique lors de l'accrétion terrestre.

Mots clés: Azote, diffusion, nitrures, silicates fondus, basalte andésitique**.**

Nitrogen diffusion in silicate melts under reducing conditions

Julien Boulliung*, Célia Dalou, Laurent Tissandier, Evelyn Füri, and Yves Marrocchi

Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France

* Corresponding author e-mail address: julienb@crpg.cnrs-nancy.fr

Abstract

The behavior of nitrogen during magmatic degassing and the potential kinetic fractionation between N and other volatile species (H, C, O, noble gases) are poorly known due to the paucity of N diffusion data in silicate melts. To better constrain N mobility during magmatic processes, we investigated N diffusion in silicate melts under reducing conditions. We developed uniaxial diffusion experiments at 1 atm, 1425 °C, and under nominally anhydrous reducing conditions ($fO_2 \leq$ IW –5.1, where IW is oxygen fugacity, fO_2, reported in log units relative to the iron-wüstite buffer), in which N was chemically dissolved in silicate melts as nitride (N^{3-}). Although several experimental designs were tested (platinum, amorphous graphite, and compacted graphite crucibles), only N diffusion experiments at IW – 8 in compacted graphite crucibles for simplified basaltic andesite melts were successful. Measured N diffusivity (D_N) is on the order of $4.2 \pm 0.1 \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1}, two orders of magnitude lower than N chemical diffusion in soda-lime silicate melts (Frischat et al., 1978). This difference highlights that nitride diffusivity increases with increasing degree of melt depolymerization. The dependence of N^{3-} diffusion on melt composition is greater than that of Ar. Furthermore, N^{3-} diffusion in basaltic-andesitic melts is significantly slower than that of Ar in similarly polymerized andesitic-tholeiitic melts at magmatic temperatures (1400–1450 °C; Nowak et al., 2004). This implies that N/Ar ratios can be fractionated during reducing magmatic processes, such as during early-Earth's magma ocean stages.

Keywords: Nitrogen, diffusion, nitride, silicate melts, basaltic andesite.

1. Introduction

Understanding the behavior of volatile elements (H, C, N, noble gases) in silicate melts is fundamental to better constrain their fate during the formation and evolution of Earth and other planetary bodies in the inner solar system (Marty et al., 2016). Because N, as molecular N_2, is expected to behave like noble gases, particularly Ar, during magmatic processes (Marty, 1995; Miyazaki et al., 1995, 2004), the $N_2/^{36}Ar$ ratios of Earth's atmosphere and mantle are expected to be comparable. However, the $N_2/^{36}Ar$ value of Earth's mantle ($>10^6$, estimated from mid-ocean-ridge basalt glasses) is two orders of magnitude higher than that of the atmosphere ($\sim10^4$) (Marty, 1995; Marty et al., 1995; Marty and Humbert, 1997), perhaps as a result of kinetic disequilibrium during the formation of Earth's atmosphere due to mantle degassing (Marty et al., 1995) or the distinct volatile histories of these two reservoirs (Marty and Humbert, 1997). Diffusion strongly controls this ratio because it governs volatile transport and degassing during magmatic activity at all stages of planetary evolution (from magma ocean differentiation to volcanic eruptions). However, whereas the diffusion of H_2O, CO_2, and noble gases in silicate melts has been widely studied (e.g., Zhang and Stolper, 1991; Baker et al., 2005; Zhang and Ni, 2010; Lux, 1987; Roselieb et al., 1995; Amalberti et al., 2018), N diffusion in silicate melts remains largely under-constrained.

Elemental speciation fundamentally controls the diffusion of redox-sensitive species such as nitrogen in silicate melts (Frischat et al., 1978; Zhang and Ni, 2010). Depending on fO_2 conditions, N is incorporated as free molecular N_2 and NH_3 or bonded N^{3-}, CN^-, NH^{2-}, and/or NH_2^- (Libourel et al., 2003; Li et al., 2015; Dalou et al., 2017, 2019; Mosenfelder et al., 2019; Boulliung et al., 2020; Grewal et al., 2020). At atmospheric pressure and under anhydrous conditions, N is either incorporated as molecular N_2 under oxidizing conditions

(fO_2 > IW –1.5) or chemically dissolved as nitride (N^{3-}) under reducing conditions ($fO_2 \leq$ IW –1.5; Libourel et al., 2003; Boulliung et al., 2020). To date, N diffusion in silicate melts has only been studied in soda-lime silicate melts at atmospheric pressure and high temperature (1000–1400 °C) for molecular N_2 and nitride species (Frischat et al., 1978). In these melts, physical diffusion of N_2 is significantly faster than chemical diffusion of nitride (Behrens, 2010). However, N solubility not only depends on fO_2, but also on melt composition and structure; when dissolved as N^{3-}, N solubility increases with increasing degree of melt depolymerization (Boulliung et al., 2020). These observations indicate that melt composition may affect N diffusion, and therefore that N diffusivities determined for soda-lime silicate melts cannot be representative of those in natural silicate melt compositions.

In this study, various experimental approaches were tested to determine uniaxial N diffusion in silicate melts of simplified basaltic andesite and highly depolymerized, magma ocean-like compositions to address the influence of melt composition on N diffusion under conditions in which N is chemically incorporated as nitride. Uniaxial diffusion experiments were conducted at 1425 °C, 1 atm, and IW –8 and IW –5.1. Nitrogen concentration profiles in the quenched run products were determined by *in-situ* secondary ion mass spectrometry (SIMS). The results provide new insights into the N diffusion mechanism(s) in naturally occurring silicate melt compositions, thereby improving our understanding of the behavior of N during reducing magmatic processes.

2. Experimental and analytical methods

Two starting materials of different simplified iron-free compositions were synthesized and their bulk compositions determined by electron microprobe analysis at Université de Lorraine (Service Commun de Microscopie Electronique et de Microanalyses X, Nancy, France): (i) a basaltic andesite composition (AND1; 53.6 wt% SiO_2, 20.7 wt% Al_2O_3, 9.9

wt% MgO, 15.0 wt% CaO, 0.45 wt% Na_2O, 0.16 wt% K_2O) and (ii) a mafic composition (MO2; 47.4 wt% SiO_2, 4.6 wt% Al_2O_3, 19.8 wt% MgO, 26.1 wt% CaO). These starting glass materials are characterized by extreme NBO/T values (the number of non-bridging oxygen atoms per tetrahedrally coordinated cations) of 0.5 (AND1) and 2.1 (MO2); the latter is comparable to that estimated for the terrestrial magma ocean (Ringwood, 1966; Dasgupta and Grewal, 2019). To prepare these starting materials, oxide and carbonate powders were dried and decarbonated at 1000 ºC in a muffle furnace for 12 h. After mixing in appropriate proportions, they were fused in a platinum crucible at 1400 °C in a muffle furnace for 4 h and quenched in air. The fused starting glasses AND1 and MO2 were ground for 1 h for use in the different experiments.

Different experimental supports were tested to study uniaxial N diffusion. Compacted graphite (15 mm long, 6 mm outer diameter, 1.5 mm wall thickness) and vitreous graphite (12 mm long, 7 mm outer diameter, 1 mm wall thickness) cylinders were used for experiments at IW –8, whereas Pt cylinders (13 mm long, 3 mm outer diameter, 0.2 mm wall thickness) were used for experiments at IW –5.1 (Table 1). To obtain bubble-free glass prior to the diffusion experiments, the starting powder was incrementally filled into the cylinders and melted for 30 min under a CO_2 flux (300 cm^3 min^{-1}) at 1600 °C for Pt crucibles (as described by Amalberti et al., 2018) and under Ar flux (300 cm^3 min^{-1}) at 1450 °C for graphite cylinders to minimize potential atmospheric nitrogen contamination. The filled cylinders were subjected to a final melting step at 1550 °C for Pt crucibles and 1450 °C for graphite crucibles during ~15 h under the same Ar and CO_2 fluxes to ensure the complete removal of bubbles.

Uniaxial N diffusion experiments were performed in a Gero vertical furnace at atmospheric pressure, 1425 ± 1 °C, and under a controlled N_2-CO-CO_2 atmosphere at log fO_2 = –17.4 and –14.5 (IW –8 and IW –5.1, respectively; Table 1). Diffusion at such low oxygen fugacities is expected to result in discernable and measurable N concentration gradients,

whereas low N solubilities in silicate melts under more oxidizing conditions (log fO_2 > IW – 1.5) limit N contents to a few ppm (Libourel et al., 2003; Boulliung et al., 2020).

Table 1. Run conditions and fractional gas mixtures of nitrogen uniaxial diffusion (1–3 h) at P = 1 atm, T = 1425 °C for both AND1 and MO2 melt compositions. These nominal fO_2 values were calculated using the JANAF and Thermodata database (see Boulliung et al., 2020, for details).

fO_2 (IW)	log fO_2	Sample holder	Duration (hours)	CO	CO_2	N_2
IW –8	–17.4	Vitreous graphite	3	0.2	–	0.8
IW –8	–17.4	Compacted graphite	3	0.2	–	0.8
IW –5.1	–14.5	Platinum	1	0.4994	0.0006	0.5

The gas flux was maintained at 300 cm^3 min^{-1} by TYLAN mass flow controllers. The graphite cylinders were placed into an alumina crucible, whereas the platinum cylinders were held in place using Pt wire (0.3 mm). Diffusion experiments using compacted graphite and vitreous graphite cylinders lasted 3 h, but were restricted to 1 h with Pt crucibles to minimize Pt loss by evaporation at high temperature under reducing conditions (Darling et al., 1970) (Table 1). Regardless of melt composition, these experimental durations are too short to reach gas-melt equilibrium; based on experiments using 2 to 5 mm diameter silicate melt spherules in graphite crucibles, equilibrium is expected to be achieved in 24 hours (Humbert, 1998; Boulliung et al., 2020). After quenching in air, run products were fixed onto a flat ceramic support using Crystalbond™ adhesive and cut in half along the direction of diffusion. The obtained glass half-cylinders were then mounted in high-purity indium, polished, and gold coated.

N concentrations were quantified by *in-situ* measurements of $^{14}N^{16}O^-$ secondary ions using the CAMECA 1280 HR2 SIMS at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy, France) operating with a 10 kV Cs^+ primary ion beam, a current of ~10 nA, and a nominal mass resolution of ~13,000 (for details, see Füri et al., 2018). N

contents were measured along profiles from each exterior edge of the glass cylinders towards their center (Fig. 1). Uncertainties on N contents (2σ) are ≤4% for N contents >100 ppm, ≤30% between 10 and 100 ppm, and 50–100% below 10 ppm. Carbon (CO_2) and water (H_2O) contents were measured in one sample (along profile A of AND1; Fig. 1) using the CAMECA IMS-1270 E7 ion microprobe (see supplementary material for details) to assess the potential presence and abundance of these volatiles.

Results

Previous gas-melt equilibrium experiments at IW –5.1 yielded N contents of 68.1 ± 6 ppm and 35.6 ± 11 ppm for AND1 and MO2, respectively, and those at IW –8 yielded 2672 ± 40 ppm and 5987 ± 63 ppm, respectively, after 24 hours (Boulliung et al., 2020). These experiments demonstrated that N solubility is highest in depolymerized melts under very reducing conditions.

The run products of diffusion experiments performed with platinum crucibles at IW –5.1 contain <5 ppm N, and concentrations are indistinguishable within analytical uncertainties. The glasses produced using vitreous graphite crucibles at IW –8 have homogeneous N concentrations (208 ± 10 ppm in AND1 and 400 ± 47 ppm in MO2) and lack any apparent diffusion profiles. Therefore, N diffusion coefficients could not be determined in experiments using platinum and vitreous graphite crucibles.

A significant loss of melt (~50%) and partial crystallization was observed in the experiment on the MO2 melt using a compacted graphite crucible at IW –8. Given its high degree of depolymerization (NBO/T = 2.1) and correspondingly low viscosity, this melt loss was likely caused by melt migration. We assume that minor evaporation of major oxides (mainly SiO_2 and MgO) during the bubble elimination steps (at 1450°C under an Ar flux), affected the liquidus temperature (initially estimated just below ~1400°C) and promoted

crystallization upon quenching. Due to these limitations, no nitrogen diffusion profiles were observed for the MO2 melt. In contrast, using the same experimental design, the AND1 melt was successfully quenched to a crystal-free glass, and N concentration gradients were determined along four profiles (A–D; Fig. 1). The N concentrations range from 1068 ± 41 to 4 ± 3 ppm, 142 ± 5 to 7 ± 4 ppm, 220 ± 9 to 8 ± 4 ppm, and 2001 ± 80 to 541 ± 22 ppm along profiles A, B, C, and D, respectively (Fig. 1, Table 2). Although the surface of the melt adopts the shape of a concave meniscus (Fig. 1E), N concentrations along the gas-melt interface are nearly homogeneous (906 ± 37 to 1068 ± 41 ppm; supplementary Fig. A1).

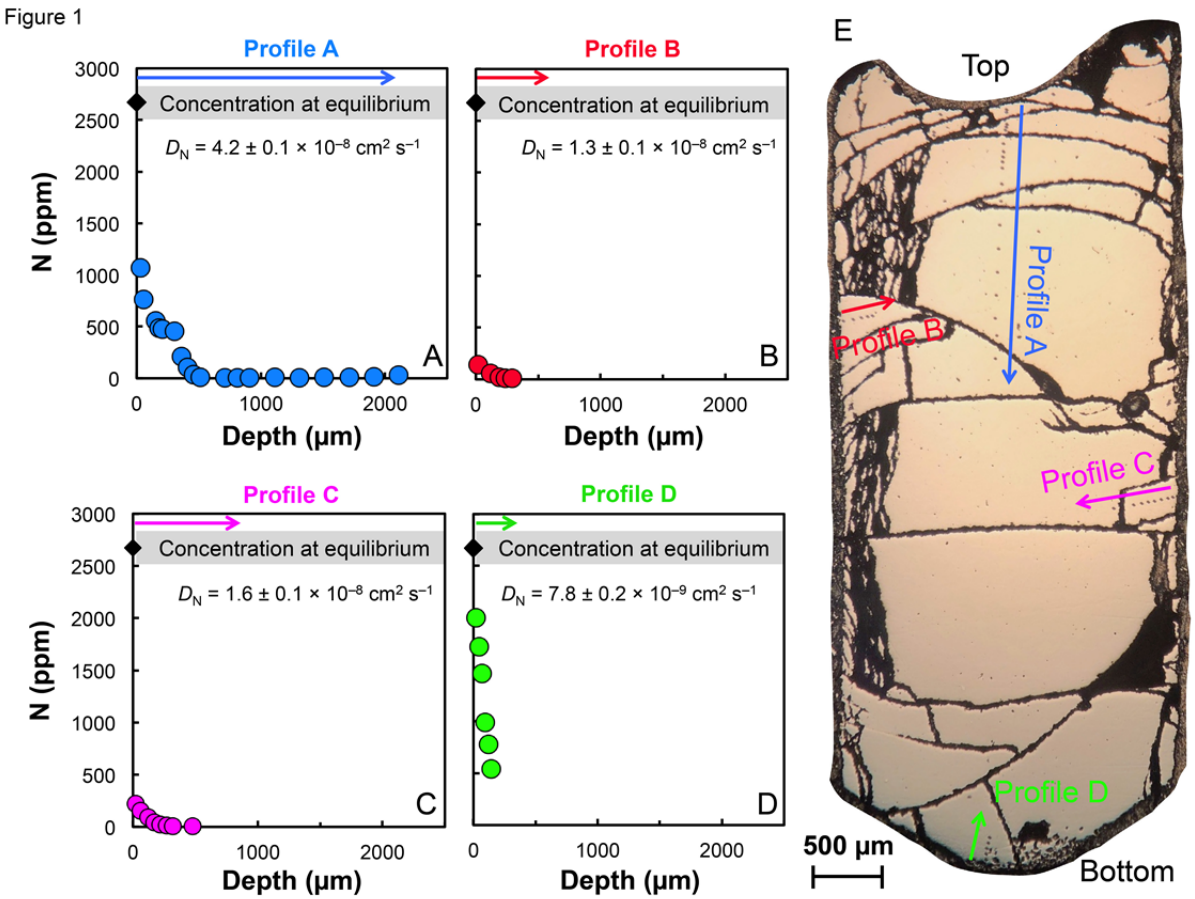

Fig. 1. Nitrogen concentration profiles A–D measured in glass cylinder AND1 (1 atm, 1425 °C, 3 h, IW –8); the respective SIMS spot analyses are the small dark spots in the photograph in panel E. The indicated equilibrium nitrogen concentration (2672 ± 40 ppm) is that determined from the 24-h gas-melt equilibrium experiment on AND1 under similar experimental conditions (Boulliung et al., 2020).

Table 2: N contents measured along the profiles presented in Figure 1A–D. SIMS spot references refer to the profile (A–D) and number of each analysis along the profile as indicated by the arrows in Figure 1E.

SIMS spot reference	Depth (µm)	N (ppm)
A-1	30	1068 ± 41
A-2	55	762 ± 15
A-3	155	556 ± 11
A-4	180	485 ± 10
A-5	205	477 ± 10
A-6	305	454 ± 9
A-7	360	212 ± 5
A-8	410	104 ± 4
A-9	460	36 ± 5
A-10	510	11 ± 3
A-11	710	4 ± 3
A-12	810	5 ± 3
A-13	910	6 ± 4
A-14	1110	7 ± 4
A-15	1310	6 ± 4
A-16	1510	7 ± 4
A-17	1710	9 ± 4
A-18	1910	15 ± 3
A-19	2110	33 ± 3
B-1	20	142 ± 5
B-2	120	56 ± 4
B-3	190	22 ± 3
B-4	240	10 ± 5
B-5	290	7 ± 4
C-1	20	220 ± 9
C-2	60	156 ± 6
C-3	120	89 ± 9
C-4	170	41 ± 6
C-5	220	20 ± 6
C-6	270	13 ± 4
C-7	320	10 ± 5
C-8	480	8 ± 4
D-1	20	2001 ± 80
D-2	45	1720 ± 69
D-3	70	1460 ± 58
D-4	95	993 ± 40
D-5	120	777± 31
D-6	145	541 ± 22

Discussion - Implications

The N contents of glasses produced in experiments using Pt crucibles are too low (<5 ppm) to detect concentration gradients by SIMS. Although the 1-h experimental duration was probably too short to dissolve a significant amount of N, even at low fO_2 conditions (IW –5.1) under which N contents are expected to be relatively important at gas-melt equilibrium (i.e., tens of ppm; Boulliung et al., 2020), longer experiments were not possible because Pt crucibles are prone to evaporative losses at such strongly reducing conditions. The run products of experiments using vitreous graphite are N-rich (208 ± 10 ppm in AND1, 400 ± 47 ppm in MO2), but were likely homogenized by convection induced by the bottom-up migration of silicate melts along the vitreous graphite crucible. We therefore conclude that platinum and vitreous graphite are not appropriate for experiments on N diffusion in silicate melt under reducing conditions.

On the other hand, the uniaxial diffusion experiment using compacted graphite yielded variable N concentration gradients in glass AND1 (Fig. 1). The occurrence of N gradients along profiles B, C, and D (Fig. 1) is surprising since no direct gas-melt interaction was expected at the edges or bottom of the glass cylinder. These gradients may have occurred due to N migration along or diffusion through the graphite crucible. Nevertheless, the central part of the glass cylinder is N-free (Table 2) which suggests that no or very limited convection movements occurred in the melt during the experiment. The N diffusion coefficients can be determined from each profile using the one-dimensional diffusion equation in a semi-infinite medium with a constant interface concentration (Crank, 1975):

$$\frac{(C(x,t)-C_1)}{(C_0-C_1)} = \mathrm{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \qquad (1)$$

where $C(x,t)$ is the concentration at distance x from the gas-melt interface after time t (the experimental duration), C_0 is the initial concentration in the glass (here, $C_0 = 0$), C_1 is the concentration at the gas-melt interface ($x = 0$), and D is the diffusion coefficient. For profile

A, we chose the starting point (x = 0) to be at the center of the meniscus, whereas the starting point for the other profiles was chosen arbitrarily. In each case, the concentration at the gas-melt interface was obtained by extrapolating the diffusion profile to x = 0. Finally, we linearized the left-hand side of equation (1) by plotting the inverse error function against distance to extract the diffusion coefficient as (Van Orman et al., 1998):

$$D = (4m^2t)^{-1} \quad (2)$$

The slope of the best-fit line, m, was derived using IsoplotR (Vermeech 2018) with an uncertainty that takes into account the uncertainties on measured N concentrations and on x position (5 µm). The diffusion coefficients are reported in Figure 1, and the inversion error function of diffusion profile A is presented as a representative example in Figure 2.

Figure 2

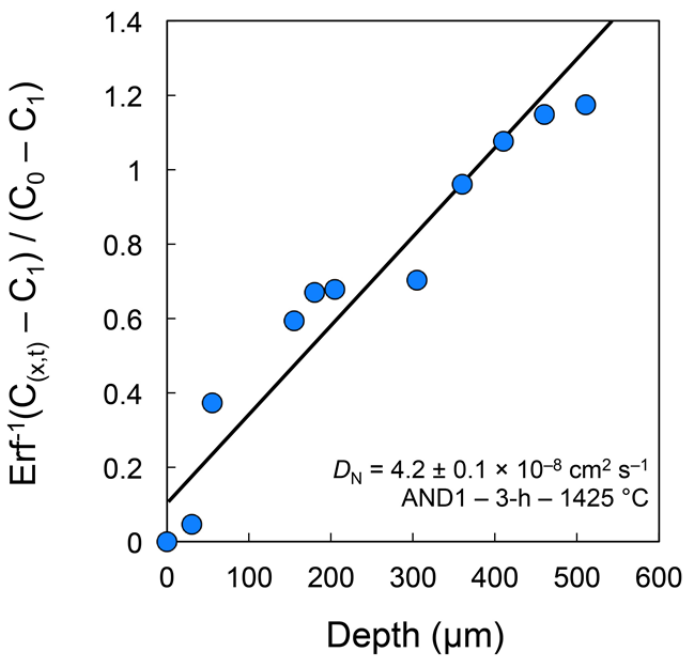

Fig. 2. Error function inversion of profile A (Fig. 1) as a function of depth in the sample. The nitrogen diffusion coefficient D_N was calculated using an inverted error-function profile according to equations (1) and (2). The linear regression between the inverse function of concentration and depth was calculated using IsoplotR (Vermeesch, 2018).

The obtained N diffusion coefficients range from $4.2 \pm 0.1 \times 10^{-8}$ (profile A) to $7.8 \pm 0.2 \times 10^{-9}$ cm^2 s^{-1} (profile D; Fig. 1). The values obtained for the four profiles differ significantly, likely due to distinct boundary conditions; N diffusion along profiles B, C, and D may have been controlled by delayed transport of nitrogen through the graphite container wall. In the case of profile A, the meniscus shape of the gas-melt interface (Fig. 1E) suggests that N diffusion is not strictly one-dimensional. Thus, whereas the analytical uncertainties are small and well constrained, uncertainties related to the meniscus shape on the calculated diffusion coefficient are difficult to estimate.

To date, the diffusion of molecularly (N_2) and chemically incorporated nitrogen (N^{3-}) in silicate melts has only been studied in soda-lime silicate compositions at atmospheric pressure and 1000–1400 °C (Frischat et al., 1978). They studied N_2 diffusion by heating a pre-saturated glass slab under an oxygen atmosphere and chemical diffusion by heating a glass containing silicon nitride under an Ar-H_2 atmosphere. Under these conditions, N diffuses faster as N_2 than N^{3-} in soda-lime silicate melts (Frischat et al., 1978; Behrens, 2010). However, nitride diffusivity increases more rapidly than N_2 diffusivity with increasing temperature because of its higher activation energy (244 kJ mol^{-1} for N^{3-} *vs.* 161 kJ mol^{-1} for N_2; Frischat et al., 1978). Indeed, N_2 displays an intrinsic diffusivity resembling that of noble gases (Dingwell and Webb, 1990; Dingwell, 2006), whereas N^{3-} diffusivity seems to be extrinsic, as it increases significantly with increasing temperature.

Under nominally anhydrous and very reducing conditions (i.e., IW –8), N is expected to dissolve predominantly as nitride species (Libourel et al., 2003), likely bonded as Si-N (Boulliung et al., 2020), whereas C-N and N-H species are inferred to represent a minor fraction of the total N budget (see supplementary material for details). After extrapolation of the data from Frischat et al. (1978) to 1425 °C, N^{3-} diffusion in soda-lime silicate melts is two orders of magnitude higher (~6×10^{-6} cm^2 s^{-1}) than in our melt AND1 ($4.2 \pm 0.1 \times 10^{-8}$ cm^2

s^{-1}). As soda-lime silicate melts are more depolymerized (NBO/T = 0.7) than basaltic andesite melts (NBO/T = 0.5), it appears that N^{3-} diffusion increases with melt depolymerization. Similar behavior is observed for O^{2-}, for which the activation energy decreases with increasing depolymerization (e.g., Lesher, 2010). As with oxygen, nitride diffusion requires the breaking of Si-O bonds, and the increased occurrence of Si-O-M (where M is a network-modifying cation and O a non-bridging oxygen) compared to Si-O-Si bounds (with O a bridging oxygen) in highly depolymerized melts enhances nitride diffusion by oxygen substitution (Boulliung et al., 2020). To compare the diffusivity of network formers (such as Si and Al) and O^{2-} (e.g., Dingwell and Webb, 1990) with that of nitride obtained for profile A, the Eyring equation was used (see supplementary material for more details). The Eyring diffusivity at 1425°C, ~3.6×10^{-7} cm^2 s^{-1}, is less than one order of magnitude higher than the diffusion coefficient obtained for N in this study ($4.2 \pm 0.1 \times 10^{-8}$ cm^2 s^{-1}; supplementary Fig. A2). This similarity suggests that movements of network formers are involved in nitride diffusion, reinforcing the conclusion of Boulliung et al. (2020) that N diffuses as a Si-N species under highly reducing conditions in basaltic andesite melts.

As with N^{3-} and O^{2-}, noble gas diffusivity also increases with increasing degree of melt depolymerization. For example, at 1400 °C, Amalberti et al. (2018) reported that the argon diffusion coefficient (D_{Ar}) in a synthetic basaltic melt with NBO/T = 1 (9.3×10^{-7} cm^2 s^{-1}) is ~3 times higher than that in a synthetic Hawaiitic melt with NBO/T = 0.7 (2.9×10^{-7} cm^2 s^{-1}; Nowak et al. 2004). The relative difference in NBO/T between the soda-lime silicate melt (NBO/T = 0.7) used by Frischat et al. (1978) and our melt AND1 (NBO/T = 0.5) is comparable to that between basaltic and Hawaiitic melts. However, D_N is ~140 times higher in soda-lime silicate melts than in AND1, indicating that nitride diffusion is more dependent on the degree of melt polymerization than Ar diffusion in this temperature range. Furthermore, at the same degree of melt polymerization (NBO/T = 0.5), $D_{Ar} = 1.5 \times 10^{-7}$ cm^2

s^{-1} in andesitic-tholeiitic melts at 1400–1450 °C and 500 MPa (Nowak et al., 2004), ~4 times higher than the D_N value observed for our AND1 melt (4.2×10^{-8} cm^2 s^{-1}). Since increased pressure reduces noble gas diffusion in silicate melts (Roselieb et al., 1996; Behrens and Zhang, 2001; Zhang et al., 2007), D_{Ar} is expected to be even larger at 1 atm. This difference between D_{Ar} and D_N suggests that under reducing conditions (i.e., N as N^{3-}), diffusion during magmatic processes significantly fractionates the N/Ar ratio.

Finally, our results imply the efficient transport of N as nitride under magma ocean conditions during early stages of Earth's formation (i.e., fO_2 between IW –3 and IW –5 for 70% of Earth's mass accreted, Rubie et al., 2011; Wade and Wood, 2005; ~2000 K, Rubie, 2007; Solomatov, 2007; and NBO/T ~ 2, Ringwood, 1966; Javoy et al., 2010; Dasgupta and Grewal, 2019). Under such conditions favorable to nitrogen diffusion as nitride, the N/Ar ratio may be kinetically fractionated during degassing and/or ingassing and melt migration. Therefore, the different N/Ar ratios of Earth's mantle and atmosphere (e.g., Marty, 1995) may have resulted from an early stage of atmospheric formation when Earth's magma ocean was highly reducing. During later stages of magma ocean differentiation, for redox conditions between IW –3 and IW –1.5 (i.e., when Earth had accreted more than 70% of its final mass, Rubie et al., 2011), N dissolves not only as N^{3-}, but as other species such as N-H or C-N complexes, and, to a lesser extent, N_2 (e.g., Dalou et al., 2019; Grewal et al., 2020; Boulliung et al. 2020) depending on fH_2 and fO_2. Since the speciation of volatile elements affects their diffusivity in silicate melts (e.g., Frischat et al., 1978; Zhang and Ni, 2010), the diffusion and transport mechanism(s) of such species needs to be investigated through multi-component experiments over a range of P-T-fO_2 conditions. With this respect, the experimental design (gas-melt interaction in compacted graphite crucibles), analytical protocol (*in situ* SIMS analysis), and first results presented here represent an important step towards improving our understanding of N behavior within planetary magma oceans.

Acknowledgments

Delphine Lequin is thanked for her help during the diffusion experiments. Technical support by Cécile Deligny, Etienne Deloule, Nordine Bouden, and Johan Villeneuve (SIMS), and Olivier Rouer (electron microprobe), is gratefully acknowledged, and we thank François Faure for constructive discussions. Robert Dennen is thanked for English editing. Two anonymous reviewers are gratefully thanked for their constructive comments. This work was supported by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement no. 715028). This is CRPG contribution 2733.

References

Amalberti, J., Burnard, P., Tissandier, L., and Laporte, D. (2018) The diffusion coefficients of noble gases (He–Ar) in a synthetic basaltic liquid: One-dimensional diffusion experiments. Chemical Geology, 480, 35–43.

Baker, D.R., Freda, C., Brooker, R.A., and Scarlato, P. (2005) Volatile diffusion in silicate melts and its effects on melt inclusions. Annals of Geophysics, 48(4–5), 699–717.

Behrens, H. (2010) Noble gas diffusion in silicate glasses and melts. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 72(1), 227-267.

Behrens, H., and Zhang, Y. (2001) Ar diffusion in hydrous silicic melts: implications for volatile diffusion mechanisms and fractionation. Earth and Planetary Science Letters, 192(3), 363–376.

Boulliung, J., Füri, E., Dalou, C., Tissandier, L., Zimmermann, L., and Marrocchi, Y (2020) Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 284, 120-133.

Crank, J. (1975) The mathematics of diffusion 2nd Edition. Oxford Science Publications, 32.

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.

Dalou, C., Hirschmann, M.M., Jacobsen, S.D., and Le Losq, C. (2019) Raman spectroscopy study of COHN speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles. Geochimica et Cosmochimica Acta 265, 32–47.

Darling, A.S., Selman, G.L., and Rushforth, R. (1970) Platinum and the refractory oxides. I. Compatibility and decomposition processes at high temperatures. Johnson Matthey and Co., Ltd., London.

Dasgupta, R., and Grewal, D.S. (2019) Origin and Early Differentiation of Carbon and Associated Life-essential Volatile Elements on Earth. In Deep Carbon (pp. 4–39). Cambridge University Press.

Dingwell, D.B. (2006) Transport properties of magmas: diffusion and rheology. Elements, 2(5), 281–286.

Dingwell, D.B., and Webb, S. L. (1990) Relaxation in silicate melts. European Journal of Mineralogy, (4), 427–449.

Frischat, G.H., Buschmann, O., and Meyer, H. (1978) Diffusion von Sticktoff in Glasschmelzen. Glastechnische Berichte 51, 321–327.

Füri, E., Deloule, E., and Dalou, C. (2018) Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. Chemical Geology, 493, 327–337.

Grewal, D.S., Dasgupta, R., and Farnell, A. (2020) The speciation of carbon, nitrogen, and water in magma oceans and its effect on volatile partitioning between major reservoirs of the Solar System rocky bodies. Geochimica et Cosmochimica Acta.

Humbert, F. (1998) Solubilité de l'azote dans les silicates liquides influence de la fugacité d'oxygène et de la composition, 234 p. Ph.D. thesis, Université Henri Poincaré-Nancy 1 (in French).

Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andrault, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., and Jaupart, C. (2010) The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. Earth and Planetary Science Letters, 293(3–4), 259–268.

Lesher, C.E. (2010) Self-diffusion in silicate melts: theory, observations and applications to magmatic systems. Reviews in Mineralogy and Geochemistry, 72(1), 269–309.

Li, Y., Huang, R., Wiedenbeck, M., and Keppler, H. (2015) Nitrogen distribution between aqueous fluids and silicate melts. Earth and Planetary Science Letters, 411, 218–228.

Libourel, G., Marty, B., and Humbert, F. (2003) Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. Geochimica et Cosmochimica Acta, 67(21), 4123–4135.

Lux, G. (1987) The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(6), 1549–1560.

Marty, B. (1995) Nitrogen content of the mantle inferred from N 2–Ar correlation in oceanic basalts. Nature, 377(6547), 326–329.

Marty, B., Lenoble, M., and Vassard, N. (1995) Nitrogen, helium and argon in basalt: a static mass spectrometry study. Chemical geology, 120(1–2), 183–195.

Marty, B., and Humbert, F. (1997) Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts. Earth and Planetary Science Letters, 152(1–4), 101–112.Marty, B., Lenoble, M., & Vassard, N. (1995). Nitrogen, helium and argon in basalt: a static mass spectrometry study. Chemical geology, 120(1–2), 183–195.

Marty, B., Avice, G., Sano, Y., Altwegg, K., Balsiger, H., Hässig, M., Morbidelli, A., Mousis, O., and Rubin, M. (2016) Origins of volatile elements (H, C, N, noble gases) on Earth and Mars in light of recent results from the ROSETTA cometary mission. Earth and Planetary Science Letters, 441, 91–102.

Miyazaki, A., Hiyagon, H., and Sugiura, N. (1995) Solubilities of nitrogen and argon in basalt melt under oxidizing conditions. In American Institute of Physics Conference Proceedings 341(1), 276–283.

Miyazaki, A., Hiyagon, H., Sugiura, N., Hirose, K., and Takahashi, E. (2004) Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(2), 387–401.

Mosenfelder, J.L., Von Der Handt, A., Füri, E., Dalou, C., Hervig, R.L., Rossman, G.R., and Hirschmann, M.M. (2019) Nitrogen incorporation in silicates and metals: Results from SIMS, EPMA, FTIR, and laser-extraction mass spectrometry. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, 104(1), 31–46.

Nowak, M., Schreen, D., and Spickenbom, K. (2004) Argon and CO2 on the race track in silicate melts: a tool for the development of a CO2 speciation and diffusion model. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(24), 5127–5138.

Ringwood, A.E. (1966) Chemical evolution of the terrestrial planets. Geochimica et Cosmochimica Acta, 30(1), 41–104.

Roselieb, K., Rammensee, W., Büttner, H., and Rosenhauer, M. (1995) Diffusion of noble gases in melts of the system SiO2 NaAlSi2O6. Chemical Geology, 120(1-2), 1-13.

Roselieb, K., Büttner, H., Eicke, U., Köhler, U., and Rosenhauer, M. (1996) Pressure dependence of Ar and Kr diffusion in a jadeite melt. Chemical geology, 128(1–4), 207–216.

Rubie, D.C. (2007) Formation of Earth's core. Evolution of the Earth, 51–90.

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(1-2), 31–42.

Solomatov, V.S. (2007) Magma oceans and primordial mantle differentiation. Treatise on geophysics, 9, 91–120.

Van Orman, J.A., Grove, T.L., and Shimizu, N. (1998) "Uranium and thorium diffusion in diopside". Earth and Planetary Science Letters (160), 505-519.

Vermeesch, P. (2018) IsoplotR: a free and open toolbox for geochronology. Geoscience Frontiers 9(5), 1479–1493.

Wade, J., and Wood, B. J. (2005) Core formation and the oxidation state of the Earth. Earth and Planetary Science Letters, 236(1-2), 78-95.

Zhang, Y., and Ni, H. (2010) "Diffusion of H, C, and O components in silicate melts". Mineralogy & Geochemistry 72, 171–225.

Zhang, Y., and Stolper, E. M. (1991) Water diffusion in a basaltic melt. Nature, 351(6324), 306-309.

Zhang, Y., Xu, Z., Zhu, M., and Wang, H. (2007) Silicate melt properties and volcanic eruptions. Reviews of Geophysics, 45(4).

Supplementary material:

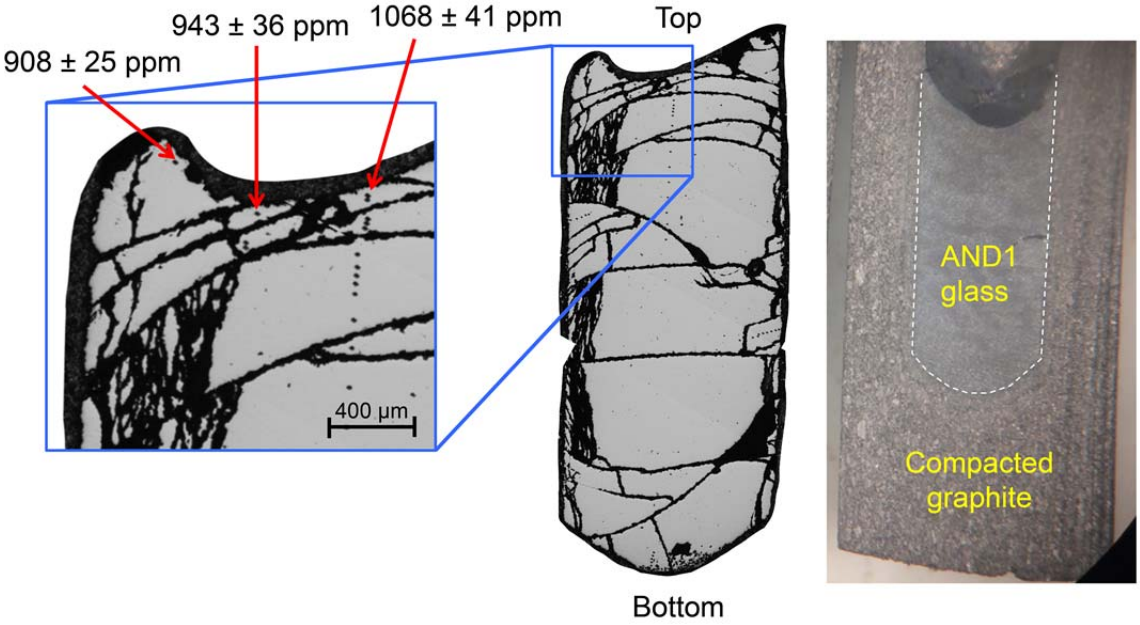

Figure A1: N content of the glass AND1 (1 atm, 1425 °C, 3 h, IW –8) at three different locations along the gas-melt interface. The picture on the right shows the AND1 glass in the compacted graphite crucible (the dotted white line delimits the contact between the compacted graphite and the glass).

Eyring diffusivity:

To compare the diffusion of nitride to that of network formers such as Si, Al, and O^{2-} in the basaltic andesite melt AND1, we used the Eyring equation:

$$D = \frac{kT}{\eta\lambda} \qquad \text{(Eq. A1)}$$

where D is the diffusion coefficient in $m^2\ s^{-1}$; k is the Boltzmann constant, T is the temperature in K, η is the melt viscosity in Pas, and λ is the jump distance, which is fixed at 3 Å for the diffusion of network formers (e.g., Nowak et al., 2004). The melt viscosity of AND1 was calculated using the model of Giordano et al. (2008) for non-Arrhenian multicomponent silicate melts which is based on the Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) equation (Vogel, 1921; Fulcher, 1925; Tammann and Hesse, 1926):

$$\log \eta = A + \frac{B}{T-C} \qquad \text{(Eq. A2)}$$

where η is the viscosity of the melt; A, B, and C are adjustable parameters (see Giordano et al., 2008, for details); and T is the temperature in K. The predicted viscosity obtained for AND1 is 2.19 Pas at 1698 K (i.e., at the temperature of the N diffusion experiments, 1425°C).

The Eyring diffusivity is compared to nitride diffusion in AND1 melt in Figure A2. The diffusivity of network formers (Si, Al) and O^{2-} at 1698 K (i.e., 1425 °C) is ~3.6×10^{-7} $cm^2\ s^{-1}$, whereas the diffusion coefficient for nitride is on the order of 4.2×10^{-8} $cm^2\ s^{-1}$ (Fig. A2).

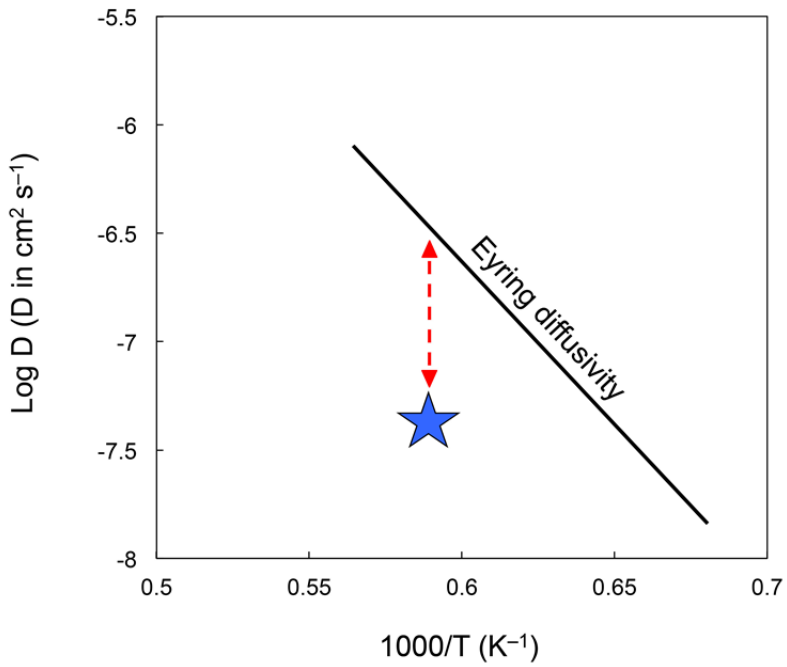

Figure A2: Comparison of the N^{3-} diffusivity obtained for AND1 (blue star) at 1698 K (1425°C) with the Eyring diffusivity for basaltic andesite melts (see text for details on the calculation).

Carbon and water content of sample AND1:

CO_2 and H_2O concentrations along profile A in sample AND1 (1 atm, 1425 °C, 3 h, IW –8) were measured using the Cameca IMS-1270 E7 ion microprobe at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy, France). A Cs^+ primary beam was used with a current of 0.5 nA accelerated at 10 kV and a raster of 5×5 µm. Standards and samples were pre-sputtered for 180 s over an area of 10×10 µm with a primary beam current of 2 nA to remove any traces of contaminant carbon and hydrogen from the surface. For analyses, the beam was focused to a spot of 5 to 10 µm diameter. The $^{12}C^-$, $^{16}O^1H^-$, $^{18}O^-$, and $^{30}Si^-$ signals were collected in peak-jumping mode on an electron multiplier for 10 cycles. We used a mass resolution (m/Δm) of 7000 to separate masses ^{17}O and $^{16}O^1H$. Concentrations were obtained using a set of natural basaltic glass standards with known CO_2 and H_2O contents as calibrants (Moussalam et al., 2019). The major element composition of these standards is comparable to that of AND1 (e.g., SiO_2 ~ 50 wt.%; see Moussalam et al., 2019 for more information on the standards). Based on the reproducibility of the count rates over 10 cycles and the standard signals, maximum uncertainties on the carbon and water contents are 12% and 24%, respectively.

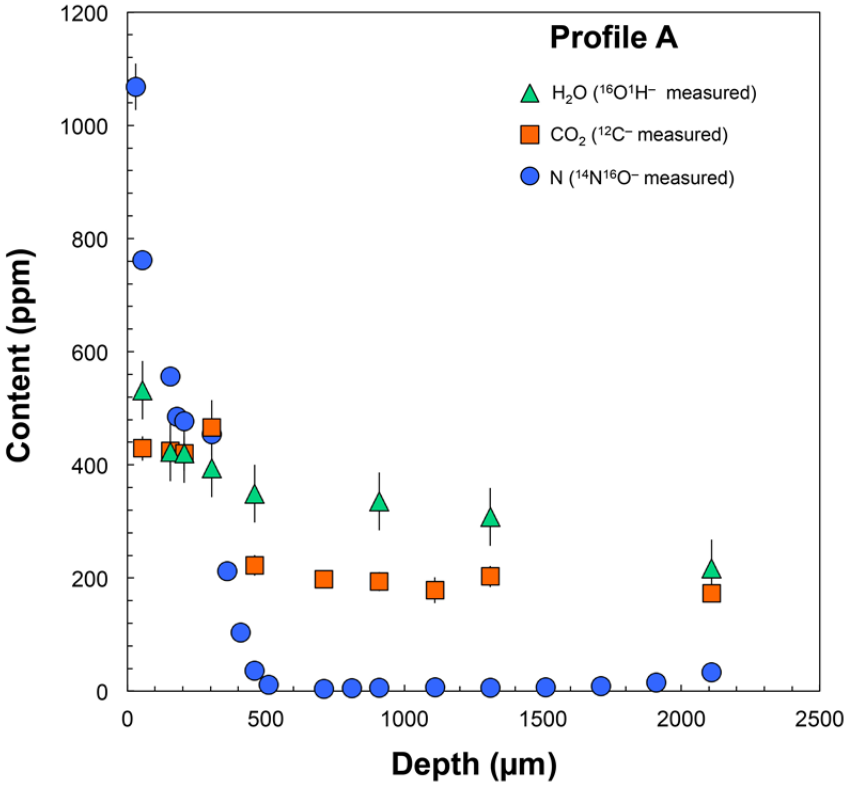

Figure A3: H_2O, CO_2, and N content as a function of depth along profile A in sample AND1 (1 atm, 1425 °C, 3 h, IW –8).

Along profile A, from the surface of the glass cylinder towards the center, measured carbon (equivalent CO_2) concentrations range from 465 ± 49 to 172 ± 15 ppm (Fig. A3). The plateau with concentrations of ~200 ppm CO_2 at ~500–2100 µm depth may be due to the dissolution of carbon into the melt during incremental filling of the compacted graphite tube with the starting material prior to the diffusion experiments. The second plateau (i.e., 400–500 ppm equivalent CO_2), close to the gas-melt interface, was likely formed during the diffusion experiment at fO_2 = IW –8, T = 1425°C, and using a CO-N_2 gas mixture, as a result of inward diffusion of carbon. Experiments at high pressure and under reducing conditions indicate that carbon can be present in the form of various species in silicate melts (e.g., C-N, C^{4-}, C-O, and/or C-H; Dalou et al., 2019; Grewal et al., 2020). However, the C-N vibration band was not observed by Raman spectroscopy in N-rich MO2 glass (6002 ± 91 ppm), synthesized and equilibrated under similar conditions as AND1 (Boulliung et al., 2020).

The presence of 531 ± 52 to 217 ± 51 ppm equivalent H_2O in the quenched glass (Fig. A3) indicates that conditions were not completely anhydrous during the diffusion experiments and/or during the melt synthesis, suggesting that hydrogen may form C-H and N-H complexes, respectively. However, under these highly reduced conditions, N-H complexes are expected to represent a minor N-bearing species (Grewal et al., 2020), and no N-H vibration bands were detected by Raman spectroscopy in the N-rich MO2 glass (6002 ± 91 ppm) (Boulliung et al., 2020).

References:

Boulliung, J., Füri, E., Dalou, C., Tissandier, L., Zimmermann, L., and Marrocchi, Y (2020) Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts. Geochimica et Cosmochimica Acta, 284, 120-133.

Dalou, C., Hirschmann, M.M., Jacobsen, S.D., and Le Losq, C. (2019) Raman spectroscopy study of COHN speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles. Geochimica et Cosmochimica Acta 265, 32–47.

Fulcher, G.S. (1925) Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. Journal of the American Ceramic Society, 8(6), 339-355.

Giordano, D., Russell, J.K., and Dingwell, D.B. (2008) Viscosity of magmatic liquids: a model. Earth and Planetary Science Letters, 271(1-4), 123-134.

Grewal, D.S., Dasgupta, R., and Farnell, A. (2020) The speciation of carbon, nitrogen, and water in magma oceans and its effect on volatile partitioning between major reservoirs of the Solar System rocky bodies. Geochimica et Cosmochimica Acta.

Moussallam, Y., Rose-Koga, E.F., Koga, K.T., Médard, E., Bani, P., Devidal, J.L., and Tari, D. (2019) Fast ascent rate during the 2017–2018 Plinian eruption of Ambae (Aoba) volcano: a petrological investigation. Contributions to Mineralogy and Petrology, 174(11), 90.

Nowak, M., Schreen, D., and Spickenbom, K. (2004) Argon and CO2 on the race track in silicate melts: a tool for the development of a CO2 speciation and diffusion model. Geochimica et Cosmochimica Acta, 68(24), 5127-5138.

Tammann, G.H.W.Z., and Hesse, W. (1926) Die Abhängigkeit der Viscosität von der Temperatur bie unterkühlten Flüssigkeiten. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 156(1), 245-257.

Vogel, D.H. (1921) Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. Physik Z, 22, 645-646.

4.2 Diffusion de l'azote dans les verres silicatés

4.2.1 Introduction

La diffusion de l'azote dans les verres silicatés constitue un paramètre important pour l'étude de l'origine et de l'évolution des éléments volatils sur Terre. Cependant, aucune donnée portant sur la diffusion de l'azote dans les verres silicatés naturels à partir d'expériences d'émanation n'est présente dans la littérature. Cet élément sous la forme N_2 est supposé avoir un comportement similaire à l'argon lors des processus magmatiques. En effet, la molécule N_2 présente tout d'abord deux atomes d'azote fortement liés, empêchant de potentielles liaisons avec son environnement (et donc inerte au même titre que l'argon), et un diamètre moléculaire (i.e., 109.8 pm) comparable à celui de l'atome d'argon (diamètre atomique de 142 pm) (e.g., Marty, 1995; Miyazaki et al., 1995, 2004). Les températures à partir desquelles l'azote moléculaire N_2 diffuse dans les verres devraient alors être comparable à celle de l'argon. Amalberti et al., 2016, ont montré à partir d'expériences d'émanation réalisées sur des verres basaltiques simplifiés, que l'argon diffuse pour une gamme de température allant de 200 à 925°C, et présente des fractions d'extractions significatives (i.e., > 10%) à partir de 650°C. Cependant, comme proposé dans les parties précédentes, l'azote, en fonction des conditions du milieu (fO_2, T, P, P_{N2}, P_{H2}), n'est pas inerte comme les gaz rares et ne peut alors pas être considéré comme une espèce chimique neutre pour les expériences de diffusion. En effet, l'azote peut être présent sous différentes formes dans les verres silicatés (i.e., sous forme de complexes Si-N, N-H, C-N, N-O; Mulfinger, 1966; Roskosz et al., 2006; Li et al., 2015; Dalou et al., 2019; Mosenfelder et al., 2019; Grewal et al., 2020; Boulliung et al., 2020) pouvant ainsi affecter sa diffusion dans les verres et silicates fondus (Frischat et al., 1978; Boulliung et al., en révision). Dans l'objectif d'apporter des informations sur le comportement diffusif de l'azote dans les verres silicatés, plusieurs systèmes de chauffage par paliers ont été testés et un système a été retenu pour une première série de tests. Le système de chauffage par tube de quartz présenté dans la partie 2.3.1.1.2.2, permet de chauffer des échantillons jusqu'à 1000°C.

4.2.2 Méthode et résultats

Ce système de chauffage a été utilisé ici pour dégazer des échantillons à des températures comprises entre 600 et 1000°C. Cinq paliers de température (600-700-800-900-

1000°C) de 20 minutes chacun ont été effectués. Les gaz extraits à ces températures ont été analysés par spectrométrie de masse gaz rares (VG-5400). Les blancs analytiques sont relativement élevés pour l'analyse de faibles teneurs en azote (i.e., > 1 × 10^{-11} moles à partir de 900°C). Par conséquent des charges expérimentales réalisées en conditions où l'azote est solubilisé principalement sous la forme N_2 (i.e., $fO_2 \geq$ IW –3.4; Boulliung et al., 2020) ne peuvent pas être utilisées avec ce système d'extraction car la contribution du blanc serait trop importante. En revanche, des tests peuvent être réalisés avec des échantillons présentant des teneurs importantes en azote comme les échantillons synthétisés à IW –8, où l'azote est présent majoritairement sous la forme de complexes Si-N (Boulliung et al., 2020). Des tests de diffusion de l'azote ont alors été réalisés sur une bille de verre (i.e., CC3; IW –8; cf. chapitre 3) présentant des teneurs de 2427 ± 33 ppm d'azote. Les résultats obtenus (Fig. 4.1) montrent qu'après les 5 paliers, moins de 1 ppm d'azote a été extrait de la bille de verre.

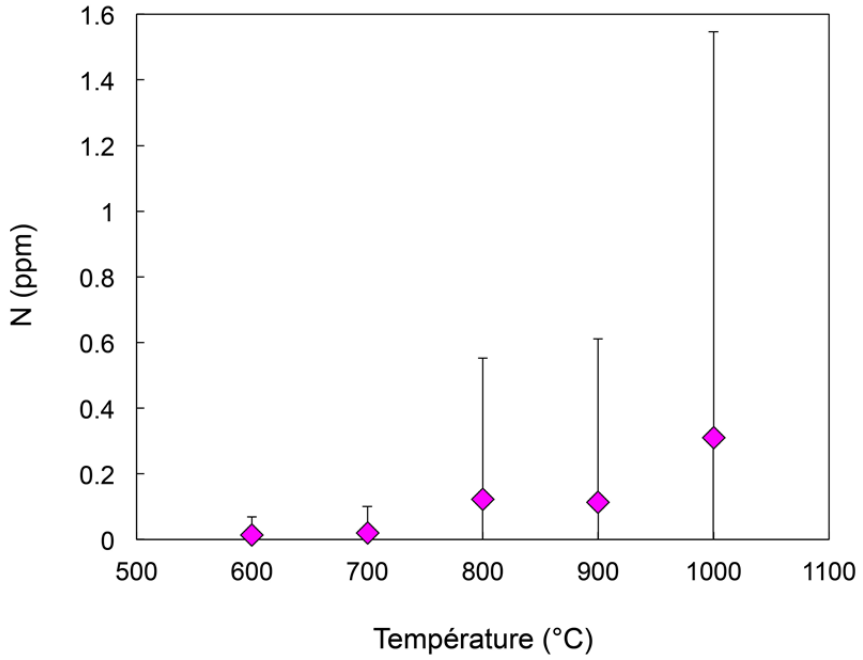

Figure 4.1: *Expérience d'émanation de 600 à 1000°C d'une bille de verre (CC3 synthétisé à IW –8 et à 1425°C) contenant 2427 ± 33 ppm* avec des paliers d'extraction de 20 minutes.

4.2.3 Interprétations - Discussion

La température du liquidus de l'échantillon CC3 (i.e., 1403 ± 1°C; Soulié et al., 2017) n'est pas atteinte durant les expériences d'émanation. Cependant, la température de transition vitreuse (Tg) pour l'échantillon CC3 (Tg ~ 698°C; modèle: Giordano et al., 2008) devrait être atteinte dès le deuxième palier à 700°C. Cette transition vitreuse marque le passage de l'état

vitreux solide à un état visqueux élastique lorsqu'un verre est réchauffé, et où la résistance à la déformation devient < 10^{12} Pa/s (Richet et Bottinga, 1983; Barton et Guillemet, 2005). Cette viscosité (η) diminue avec la température (i.e., pour 700-800-900-1000°C le log (η) associé est de 11.9, 7.9, 5.4 et 3.8 respectivement; η calculées à partir du modèle de Giordano et al., 2008). L'augmentation de la température provoque l'augmentation du volume du verre, ainsi que le nombre d'arrangements possibles des unités tétraédriques. D'un point de vue atomique, les atomes ne sont plus figés, ce qui permet la relaxation du système et la création de nouvelles structures dans le silicate (Moynihan, 1996; Dingwell et Webb, 1990). Le mouvement atomique initié à partir de la température de transition vitreuse (T_g(CC3) = 698°C; d'après le modèle de Giordano et al., 2008) n'est pas assez efficace pour affecter les liaisons Si-N, ou alors la diffusion est trop lente pour obtenir une teneur en azote significative après 20 minutes d'extraction. Le système Si-N présente alors une forte énergie de liaison, difficile à déstabiliser. Des températures plus élevées (i.e., > 1000°C), permettant d'atteindre des énergies d'activations plus importantes, doivent alors être testées avec d'autres systèmes d'extraction (e.g., les paniers résistifs) ou pour des compositions présentant des températures de transition vitreuse moins élevées.

Enfin, ce résultat présente des implications pour les mesures en azote d'échantillons extraterrestres par extractions de l'azote par paliers de température. Les chondrites à enstatite se seraient formées dans des conditions extrêmement réductrices (i.e., entre IW –8 et IW –5) et de l'azote sous forme de complexes Si-N peut alors y être présent. Les expériences de chauffage par paliers (généralement allant de 200 à 1200°C; Grady et al., 1986; Hashizume et Sugiura, 1995; Hashizume et al., 2002) ne présentent peut-être pas des températures suffisamment élevées pour déstabiliser de potentielles liaisons Si-N. La non-extraction de l'azote des complexes Si-N pourrait affecter les signatures (teneur et isotopie) et modifier l'interprétation des résultats. De plus, les chondrites ordinaires et à enstatite présentent des complexes Si-N sous forme minérales, comme par exemple la nierite (Si_3N_4) (e.g., Alexander et al., 1995; Lee et al., 1995; Rubin, 1997). Le nitrure de silicium présente une température de fusion de ~1900°C, résistant par conséquent à des contraintes de températures très élevées (cette température de fusion étant pour un composé pur sans matrices complexes associées). Des expériences à températures plus importantes et pour différentes compositions devraient permettre de déterminer à partir de quelles températures les liaisons Si-N sont déstabilisées et si la température de transition du verre influence cette température de diffusion de l'azote lorsque celui-ci est fortement lié à la structure du verre.

4.2.4 Conclusion

Pour étudier la diffusion de l'azote dans les verres silicatés, plusieurs systèmes d'extraction ont été utilisés, mais seulement un système, (i.e., par chauffage d'un tube en quartz) a pu être utilisé et testé. Les blancs analytiques à 900 et 1000°C présentent une contribution relativement importante pour des analyses de faibles teneurs en azote (i.e., < 10 ppm). La diffusion de l'azote sous la forme N_2 à partir d'échantillons synthétisés à des $fO_2 \geq$ IW –3.4 n'est alors pas réalisable avec ce système. En revanche, des tests ont été réalisés sur une bille de verre CC3 synthétisée à IW –8 durant 24h et présentant une teneur de 2427 ± 33 ppm d'azote. L'azote présent dans ce verre est principalement sous la forme de complexes Si-N (Boulliung et al., 2020). Les résultats montrent que des paliers de 20 minutes à des températures de 600-700-800-900 et 1000°C, ne permettent pas de dégazer de manière significative, l'azote piégé dans le verre (avec moins de 1 ppm extrait). Bien que la transition du verre CC3 soit atteinte dès ~ 698°C, la déformation élastique et le mouvement atomique n'est sans doute pas assez soutenu pour déstabiliser les liaisons Si-N. Cela montre que pour les analyses d'échantillons extraterrestres formés en conditions réductrices et présentant une certaine proportion d'azote sous la forme de complexes Si-N (e.g., chondrites ordinaires, chondrites à enstatite), des températures > 1000°C sont nécessaires pour le dégazage de l'azote présent sous cette forme.

Chapitre 5

Conclusions générales et perspectives

5.1 Conclusions générales

L'objectif principal de cette thèse est de mieux comprendre comment l'azote se comporte (solubilité, spéciation et diffusion) lors des processus à basse et haute température dans les verres et silicates fondus. Ces données sont essentielles à la compréhension de l'évolution des éléments volatils durant les différentes étapes de formation de la Terre. Pour répondre à cette problématique, l'approche expérimentale est utilisée pour simuler au mieux les différentes conditions présentes durant l'évolution de la Terre au niveau de sa surface. L'ensemble des expériences a été réalisé dans des fours verticaux à atmosphère contrôlée (1 atm). Les différents échantillons synthétisés ont ensuite été caractérisés par différentes techniques permettant l'étude de la solubilité, la diffusion (i.e., spectrométrie de masse gaz rares, SIMS), et la spéciation (spectroscopie Raman). Un nouveau spectromètre de masse gaz rares (Noblesse HR) a été installé au CRPG au cours de cette thèse sur lequel j'ai pu contribuer aux différentes étapes de développement analytique. Comparé au VG-5400, le Noblesse HR présente une résolution de masse 3 fois plus importante au niveau des cages de Faraday et un mode d'analyse en multi-collection permettant d'analyser les différents isotopes $^{14}N^{14}N$, $^{14}N^{15}N$ et $^{15}N^{15}N$ simultanément. Les principaux résultats obtenus au cours de cette thèse sont résumés dans les parties suivantes.

5.1.1 Effet de la fO_2 et de la composition du silicate fondus sur la solubilité de l'azote

La première partie de cette étude s'est intéressée à la solubilité de l'azote dans les silicates fondus à partir d'expériences d'équilibre gaz-silicates fondus sous différentes conditions de fO_2 (de IW –8 à IW +4.1) et pour des compositions en silicates variées (NBO/T de 0 à 2.1). Ces expériences ont été réalisées en four vertical à atmosphère contrôlée (1425°C - 1 atm) durant 24h. Les teneurs en azote des verres synthétisés ont été obtenues par deux méthodes différentes, par SIMS (1280-HR2) et par spectrométrie de masse gaz rare (VG-5400 et Noblesse HR). Les résultats obtenus par ces deux méthodes sont en accords. Les verres synthétisés peuvent alors servir de matériaux de références pour de futures analyses de teneurs en azote par SIMS ou par microsonde électronique par exemple.

Les résultats obtenus et présentés dans le chapitre 3 montrent un effet majeur de la fO_2 et de la composition du silicate fondu sur la solubilité de l'azote. Pour les conditions les plus réductrices (i.e., IW –8) la solubilité de l'azote augmente de 17.4 ± 0.4 ppm.atm$^{-1/2}$ pour un liquide polymérisé (NBO/T = 0.0) et à 6710 ± 102 ppm.atm$^{-1/2}$ pour un liquide fortement

dépolymérisé (NBO/T = 2.0). En revanche pour des conditions de fO_2 > IW –3.4, la solubilité de l'azote présente de faibles valeurs (i.e., ≤ 2 ppm.atm^{-1}) et pas de corrélation directe avec le paramètre NBO/T. Ces principales différences de solubilités sont notamment dues à la spéciation de l'azote qui varie en fonction des conditions redox. Pour des fO_2 ≥ IW –3.4 l'azote est incorporé sous forme moléculaire N_2 alors que pour des fO_2 < IW –3.4, l'azote est incorporé chimiquement sous forme de complexes nitrures (N^{3-}). Pour des fO_2 < IW–3.4, la corrélation positive entre la solubilité et le paramètre NBO/T serait liée à la réaction de substitution des ions O^{2-} par N^{3-}, et ainsi à la formation de complexes Si-N.

Ces nouvelles données ont ensuite été utilisées pour estimer la solubilité de l'azote pour des silicates fondus formés à partir de chondrites à enstatites (avec une composition moyenne roche totale estimée présenter un NBO/T ~ 1.2) sensées représenter le matériel de base accrété par la Terre et à la surface de l'océan magmatique terrestre. Cette étude propose que les chondrites à enstatites peuvent assimiler de 60 à 6000 ppm d'azote pour des fO_2 de IW –5.1 et IW –8. Cette estimation suggère ainsi que ces silicates fondus peuvent solubiliser des quantités significatives en azote, mais d'autres paramètres peuvent affecter ces données (e.g., PN_2, PH_2) et doivent être pris en compte. Enfin, concernant la solubilité de l'azote à la surface de l'océan magmatique terrestre, les conditions de fO_2 y régnant sont considérées comme étant comprises entre IW –5.1 et IW. La composition de l'océan magmatique est estimée comme étant fortement dépolymérisée, avec un NBO/T ~ 2.0 (e.g., Ringwood, 1966; Javoy et al., 2010; Hirschmann, 2016; Dasguspta et Grewal, 2019). En tenant compte des ces paramètres, les teneurs en azote à la surface de l'océan magmatique peuvent varier entre ≤0.5 et 35 ppm. La solubilité de l'azote pour la gamme de fO_2 comprise entre IW –3.4 et IW est en accord avec les estimations des teneurs en azote dans le manteau actuel et/ou dans la BSE, qui est de 6 ± 4 ppm (Marty, 2012; Halliday, 2013; Johnson et Goldblatt, 2015). En revanche, cette étude suggère que pour des conditions plus réductrices (i.e., IW –5.1 < fO_2 < IW –4.1), la solubilité de l'azote est significativement plus importante avec des valeurs pouvant atteindre plusieurs 10^{aines} de ppm. Cette dernière estimation supposerait alors une perte de l'azote vers l'atmosphère ou alors que celui-ci soit stocké au niveau des réservoirs internes de la Terre comme par exemple : au niveau de la zone de transition, le manteau inférieur ou encore dans le noyau terrestre. Cependant, l'azote est supposé former d'autres molécules stables dans l'océan magmatique terrestre, tels que des complexes N-H en conditions hydratées (Grewal et al., 2020), et ainsi influencer les valeurs de solubilité présentées ici. Des expériences en incluant de l'hydrogène dans le système gaz-silicate fondus doivent alors être réalisées pour mieux comprendre comment cet élément se comporte dans les silicates fondus à 1 atm.

5.1.2 Diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus

Un autre objectif de cette thèse était d'apporter les premières données de diffusion de l'azote dans les verres et silicates fondus (de compositions analogues aux magmas naturels), essentiels à la compréhension de la mobilité de cet élément lors des processus à haute température comme lors des processus magmatiques par exemple. L'étude de la diffusion de cet élément constitue un réel défi expérimental avec des difficultés induites de par les choix des supports à utiliser, les conditions de fO_2 mais aussi un défi analytique (e.g., quels systèmes d'extractions sont le mieux adaptés ? Comment réaliser des analyses de diffusion avec précision ?)

5.1.2.1 Diffusion de l'azote dans les silicates fondus:

Pour étudier la diffusion de l'azote dans les silicates fondus, un protocole expérimental basé sur le principe de la diffusion uni-axiale a été développé. Ce protocole consiste à former un tube de verre (sans bulles) dans un support cylindrique (e.g., tube en platine ou en graphite) et de faire diffuser l'élément d'intérêt à la surface du cylindre pour obtenir un profil de diffusion. Dans notre cas, les expériences de diffusion uni-axiale ont été réalisées dans les mêmes conditions que pour l'étude de la solubilité de l'azote dans les silicates fondus (i.e., en four à atmosphère contrôlée; 1 atm; 1425°C). Dans le but d'incorporer efficacement l'azote dans les silicates fondus sous forme de nitrures (N^{3-}), les expériences de diffusion ont été réalisées à deux fO_2 différentes, IW –8 et IW –5.1. Après de nombreux tests réalisés avec différents types de supports (i.e., tube en platine, graphite compact et graphite vitreux), une expérience à IW –8 avec la composition de type basalte andésitique (AND1; NBO/T = 0.5) dans un tube de graphite compact a été réalisée avec succès. Le coefficient de diffusion obtenu est de $4.2 \pm 0.1 \times 10^{-8}$ $cm^2.s^{-1}$, ce qui est deux fois plus important que le coefficient de diffusion de l'azote sous forme de nitrure dans des silicates fondus de type soda-calciques (Frischat et al., 1978; composition non-naturelle; NBO/T = 0.7). Cette différence suggère que la vitesse de diffusion des ions nitrures augmente avec le degré de dépolymérisation du silicate fondu. Ces données ont ensuite été comparées aux coefficients de diffusion de l'argon dans les silicates fondus. La dépendance de la vitesse de diffusion associée à la composition des silicates fondus semble être plus importante pour N^{3-} que pour l'argon. De plus, quand on compare la vitesse de diffusion de N^{3-} avec celle de l'argon pour des conditions et compositions comparables (silicate fondu de type andésite-tholéitique; 1 atm; 1400°C-

1450°C), on note que $D_{N3-} << D_{Ar}$. Cette différence de vitesse de diffusion couplée à la forte dépendance de la diffusion de N^{3-} à la composition des silicates fondus pourrait induire un fractionnement du rapport N/Ar lors des processus magmatiques en conditions réductrices comme par exemple, lorsqu'un océan magmatique recouvrait partiellement ou totalement la surface de la Terre primitive.

5.1.2.2 Diffusion de l'azote dans les verres silicatés:

Une étude préliminaire a aussi été menée sur la diffusion de l'azote dans les verres silicatés. Plusieurs systèmes de chauffages permettant d'extraire l'azote des échantillons à différents paliers de température ont été testés. Le seul système ayant fonctionné (i.e., le chauffage d'un tube en quartz par un four résistif) a permis de réaliser des paliers de 20 minutes à des températures de 600-700-800-900 et 1000°C. L'azote extrait a été mesuré par spectrométrie de masse gaz rares (VG-5400). Un verre dopé en azote (i.e., CC3; 2427 ± 33 ppm d'azote ; synthétisé à IW –8; 1425°C; 1 atm; 24h) a été utilisé pour réaliser ces tests car la contribution des blancs analytiques est trop importante (> 50%) pour des verres contenant moins de 10 ppm d'azote (i.e., lorsque l'azote est incorporé dans les silicates fondus principalement sous la forme de molécules N_2). L'azote dans ce verre est principalement présent sous la forme de complexes Si-N. Les résultats montrent que moins de 1 ppm d'azote a été extrait de l'échantillon après addition des différentes fractions extraites aux différents paliers. Ces résultats suggèrent que même si la température de transition vitreuse est atteinte, l'azote, à partir des groupements Si-N va diffuser trop lentement pour être significativement dégazé durant un palier de 20 minutes. Cela implique que pour des échantillons naturels présentant des groupement Si-N (e.g., chondrites ordinaires ou à enstatites), des températures > 1000°C sont nécessaires pour l'extraction de l'azote présent sous cette forme.

5.2 Perspectives

5.2.1 Solubilité de l'azote dans les silicates fondus en présence d'hydrogène

Les résultats obtenus au cours de cette thèse ouvrent de nombreuses perspectives de recherches sur les différentes thématiques abordées ici. La première idée étant d'étudier la solubilité et la spéciation de l'azote dans les silicates fondus en présence d'hydrogène afin de vérifier pour la même gamme de fO_2, si les valeurs de solubilité varient et sous quelle(s) formes(s) l'azote sera incorporé. Pour réaliser cette étude, un flux de H_2 doit être inclus dans

le mélange de gaz tamponnant la fO_2 dans le four vertical à atmosphère contrôlée. La thèse de Humbert (1998) présente des résultats préliminaires de la solubilité de l'azote dans les silicates fondus avec de l'hydrogène, et suggère des solubilités plus faibles pour des conditions de fO_2 similaires. Par exemple, pour une composition basaltique de type tholéiitique (CM1), la solubilité de l'azote pour une fO_2 = IW –6.7 (1425°C; 1 atm; 48h; PN_2 = 0.05 bar) est de 606 ± 2 ppm.atm$^{-1/2}$ pour un mélange de gaz CO-N_2 (0.95-0.05), et de 88 ± 6 ppm.atm$^{-1/2}$ pour un mélange de gaz CO-N_2-H_2 (0.9-0.05-0.05). De plus, la dépendance à la composition du silicate fondu semble être inexistante lorsque H_2 est présent dans le mélange de gaz en équilibre avec le silicate fondu. Ces résultats suggèrent ainsi d'autre(s) mécanismes d'incorporation de l'azote en conditions hydratées, comme par exemple, les complexes N-H tels que NH^{2-}, NH_2^- et NH_3 observés dans les verres silicatés synthétisés à haute pression (e.g., Dalou et al., 2019; Grewal et al., 2020). Enfin, cette spéciation est plus facilement mise en évidence par spectroscopie Raman que les complexes Si-N.

Un autre paramètre pouvant influencer la solubilité de l'azote dans les silicates fondus et pouvant être testé, est la température. Aujourd'hui, aucune étude ne montre comment la solubilité de l'azote dans les silicates fondus évolue avec la température à pression atmosphérique. En revanche, pour des expériences à hautes pressions, la solubilité de l'azote augmente avec la température (e.g., Grewal et al., 2020). Des expériences peuvent alors être réalisés à 1 atm, 1400, 1450 et 1500°C par exemple avec les mêmes compositions de silicates présentées dans le chapitre 3. La fO_2 variant avec la température nécessite de recalculer des mélanges de gaz pour atteindre les mêmes fO_2 que celles à 1425°C. Ces nouvelles expériences permettraient de comparer les résultats directement avec les données de solubilités obtenues dans le chapitre 3.

5.2.2 Solubilité de l'azote dans les silicates fondus à haute pression

Afin de compléter les données de solubilité de l'azote dans l'océan magmatique terrestre, des expériences à plus hautes pressions avec des silicates fondus dépolymérisés peuvent être menées. Durant cette thèse, des tests préliminaires ont été réalisés en utilisant le piston cylindre du CRPG (Mavo press LPC 250-300/50) avec des expériences à 1.5 GPa et 1300°C. Ces expériences ont été réalisées dans des capsules en graphites qui présentaient deux compartiments, un avec uniquement la phase silicatée et un second avec la même phase silicate et du fer (afin de déterminer la fO_2 de l'expérience). Le principal problème rencontré avec ce type de capsule était la perte de l'azote par diffusion à travers du graphite, et par

conséquent la sous-saturation en azote dans le silicate fondu. Pour réaliser des expériences sans perte en volatils, des capsules en forsterite peuvent être utilisées (e.g., Fichtner, 2018). Comme la solubilité de l'azote dans les silicates fondus semble augmenter avec la pression, des teneurs plus élevées que celles obtenues pour les expériences à 1 atm sont attendues. Ces données permettraient d'apporter des informations sur la solubilité de l'azote dans l'océan magmatique profond. Mais aussi, couplé à la spectroscopie Raman, ces verres apporteraient des informations sur la spéciation de l'azote à haute pression.

5.2.3 Diffusion de l'azote dans les verres silicatés:

Les échantillons synthétisés à 1 atm avec un mélange de gaz contenant de l'hydrogène et à plus haute(s) pression(s) peuvent alors être utilisés en partie pour l'étude de la diffusion de l'azote dans les verres afin de vérifier si l'azote sous la forme de complexes N-H peut être dégazé à des températures < 1000°C.

Concernant la diffusion de l'azote sous forme de complexes Si-N présents dans un verre, des systèmes d'extractions par paliers de température doivent être développés pour atteindre des températures > 1000°C avec de faibles contributions de blancs analytiques. Le système de chauffage par panier résistif (en W-alumine) n'est cependant pas à exclure car il peut encore être dégazé plus efficacement afin de réduire les blancs analytiques. Néanmoins, certaines limitations avec les paniers W-alumine restent sans réponses comme par exemple, l'effet d'un potentiel fractionnement de l'azote issu de l'échantillon lorsque l'alumine (et/ou le tungstène) est chauffé au-delà de 1000°C.

5.2.4 Diffusion de l'azote dans les silicates fondus:

Ceci nous amène aux perspectives par rapport à l'étude de la diffusion de l'azote dans les silicates fondus. Des expériences de diffusion uni-axiales en tube de graphite compact (cf. Boulliung et al., en révision) doivent être menées à différentes températures (e.g., 1450 et 1500°C) afin de déterminer l'énergie d'activation (E_a) et le facteur pré-exponentiel (D_0) à partir de l'équation d'Arrhenius suivante (Eq. X):

$$D = D_0 \exp(-E_a/\mathrm{R}T) \quad \text{(Equation X)}$$

avec D le coefficient de diffusion, D_0 le facteur pré-exponentiel équivalent à la valeur de D pour $T \rightarrow \infty$, E_a l'énergie d'activation (kJ.mol^{-1}), R la constante des gaz parfaits (J.mol^{-1}.K^{-1}), et T le température (K). L'énergie d'activation étant définie comme l'énergie nécessaire à l'atome (ou molécule) pour aller d'un site diffusif à l'autre. Ces données complémentaires à celles présentées dans le chapitre 4 serviront de comparaison avec les E_a et D_0 d'autres éléments volatils comme par exemple l'argon, l'hydrogène ou le carbone qui sont relativement bien documentés mais surtout à contraindre le comportement de l'azote dans les silicates fondus à haute température. Ces énergies d'activation sont essentielles aux modélisations thermodynamiques portées sur le comportement des éléments volatils dans différents contextes magmatiques.

Références:

Abe, Y. (1997). Thermal and chemical evolution of the terrestrial magma ocean. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, *100*(1-4), 27-39.

Adler, J. F., & Williams, Q. (2005). A high-pressure X-ray diffraction study of iron nitrides: Implications for Earth's core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *110*(B1).

Ahrens, T. J. (1993). Impact erosion of terrestrial planetary atmospheres. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *21*(1), 525-555.

Albarede, F. (2009). Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, *461*(7268), 1227-1233.

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

Alexander, C. M. O. D. (2017). The origin of inner Solar System water. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *375*(2094), 20150384.

Allègre, C. J., Staudacher, T., Sarda, P., & Kurz, M. (1983). Constraints on evolution of Earth's mantle from rare gas systematics. *Nature*, *303*(5920), 762-766.

Altwegg, K., Balsiger, H., & Fuselier, S. A. (2019). Cometary chemistry and the origin of icy solar system bodies: the view after Rosetta. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, *57*, 113-155.

Amalberti, J., Burnard, P., Laporte, D., Tissandier, L., & Neuville, D. R. (2016). Multidiffusion mechanisms for noble gases (He, Ne, Ar) in silicate glasses and melts in the transition temperature domain: Implications for glass polymerization. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *172*, 107-126.

Amalberti, J., Burnard, P., Tissandier, L., & Laporte, D. (2018). The diffusion coefficients of noble gases (HeAr) in a synthetic basaltic liquid: One-dimensional diffusion experiments. *Chemical Geology*, *480*, 35-43.

Baker, D. R., Freda, C., Brooker, R. A., & Scarlato, P. (2005). Volatile diffusion in silicate melts and its effects on melt inclusions. *Annals of Geophysics*, *48*(4-5).

Ballentine, C. J., Marty, B., Lollar, B. S., & Cassidy, M. (2005). Neon isotopes constrain convection and volatile origin in the Earth's mantle. *Nature*, *433*(7021), 33-38.

Ballhaus, C., & Frost, B. R. (1994). The generation of oxidized CO2-bearing basaltic melts from reduced CH4-bearing upper mantle sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *58*(22), 4931-4940.

Barry, P., & Hilton, D. R. (2016). Release of subducted sedimentary nitrogen throughout Earth's mantle. *Geochemical Perspectives Letters*, *2*(2).

Barthelemy, W. (2009). Spectrométrie de masse isotopique à émission thermo-ionique.

Barton, J., & Guillemet, C. (2005). Le verre. *Science et Technologie, EDP Sciences*.

Bekaert, D. V., Broadley, M. W., Delarue, F., Avice, G., Robert, F., & Marty, B. (2018). Archean kerogen as a new tracer of atmospheric evolution: Implications for dating the widespread nature of early life. *Science advances*, *4*(2), eaar2091.

Becker, R. H., & Clayton, R. N. (1975). Nitrogen abundances and isotopic compositions in lunar samples. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (Vol. 6, pp. 2131-2149).

Becker, R. H., Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. (1976, April). Characterization of lunar nitrogen components. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (Vol. 7, pp. 441-458).

Behrens, H. (2010). Noble gas diffusion in silicate glasses and melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *72*(1), 227-267.

Behrens, H., & Stelling, J. (2011). Diffusion and redox reactions of sulfur in silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *73*(1), 79-111.

Bergin, E. A., Blake, G. A., Ciesla, F., Hirschmann, M. M., & Li, J. (2015). Tracing the ingredients for a habitable earth from interstellar space through planet formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *112*(29), 8965-8970.

Bergin, E. A., & Cleeves, L. I. (2018). Chemistry During the Gas-rich Stage of Planet Formation. *arXiv preprint arXiv:1807.09635*.

Bisschop, S. E., Fraser, H. J., Öberg, K. I., Van Dishoeck, E. F., & Schlemmer, S. (2006). Desorption rates and sticking coefficients for CO and N2 interstellar ices. *Astronomy & Astrophysics*, *449*(3), 1297-1309.

Bitsch, B., Izidoro, A., Johansen, A., Raymond, S. N., Morbidelli, A., Lambrechts, M., & Jacobson, S. A. (2019). Formation of planetary systems by pebble accretion and migration: growth of gas giants. *Astronomy & Astrophysics*, *623*, A88.

Bitsch, B., Johansen, A., Lambrechts, M., & Morbidelli, A. (2015). The structure of protoplanetary discs around evolving young stars. *Astronomy & Astrophysics*, *575*, A28.

Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Mumma, M. J., & Weaver, H. A. (2004). The composition of cometary volatiles. *Comets Ii*, *1*, 391-423.

Booth, R. A., & Ilee, J. D. (2019). Planet-forming material in a protoplanetary disc: the interplay between chemical evolution and pebble drift. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, *487*(3), 3998-4011.

Boss, A. P. (1996). Evolution of the solar nebula. III. Protoplanetary disks undergoing mass accretion. *The Astrophysical Journal*, *469*, 906.

Botter, R., & Bouchoux, G. (1995). Spectrométrie de masse. *Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation*, *3*(P2615), P2615-1.

Boulliung, J., Dalou, C., Tissandier, L., Füri, E., & Marrocchi, Y. (under review). Nitrogen diffusion in silicate melts under reducing conditions. *American Mineralogist Letter*.

Boulliung, J., Füri, E., Dalou, C., Tissandier, L., Zimmermann, L., & Marrocchi, Y. (2020). Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *284*, 120-133.

Boyd, S. R., Wright, I. P., Franchi, I. A., & Pillinger, C. T. (1988). Preparation of sub-nanomole quantities of nitrogen gas for stable isotopic analysis. *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, *21*(9), 876.

Budde, G., Burkhardt, C., Brennecka, G. A., Fischer-Gödde, M., Kruijer, T. S., & Kleine, T. (2016). Molybdenum isotopic evidence for the origin of chondrules and a distinct genetic heritage of carbonaceous and non-carbonaceous meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, *454*, 293-303.

Burgess, R., Cartigny, P., Harrison, D., Hobson, E., & Harris, J. (2009). Volatile composition of microinclusions in diamonds from the Panda kimberlite, Canada: Implications for chemical and isotopic heterogeneity in the mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *73*(6), 1779-1794.

Busigny, V., & Bebout, G. E. (2013). Nitrogen in the silicate Earth: Speciation and isotopic behavior during mineral–fluid interactions. *Elements*, *9*(5), 353-358.

Canup, R. M. (2008). Lunar-forming collisions with pre-impact rotation. *Icarus*, *196*(2), 518-538.

Carroll, M. R., & Draper, D. S. (1994). Noble gases as trace elements in magmatic processes. *Chemical Geology*, *117*(1-4), 37-56.

Cartier, C., Hammouda, T., Boyet, M., Bouhifd, M. A., & Devidal, J. L. (2014). Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nature Geoscience*, *7*(8), 573-576.

Cartigny, P., Boyd, S., Harris, J., & Javoy, M. (1997). Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: the mantle signature. *Terra Nova*, *9*(4), 175-179.

Cartigny, P., & Marty, B. (2013). Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection. *Elements*, *9*(5), 359-366.

Cartigny, P., Palot, M., Thomassot, E., & Harris, J. W. (2014). Diamond formation: a stable isotope perspective. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *42*, 699-732.

Chambers, J. E. (2014). Giant planet formation with pebble accretion. *Icarus*, *233*, 83-100.

Chi, H., Dasgupta, R., Duncan, M. S., & 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 volatiles in Earth, Mars, and the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *139*, 447-471.

Clayton, R. N., Mayeda, T. K., & Rubin, A. E. (1984). Oxygen isotopic compositions of enstatite chondrites and aubrites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *89*(S01), C245-C249.

Connelly, J. N., Bizzarro, M., Krot, A. N., Nordlund, Å., Wielandt, D., & Ivanova, M. A. (2012). The absolute chronology and thermal processing of solids in the solar protoplanetary disk. *Science*, *338*(6107), 651-655.

Crank, J. (1975). The mathematics of diffusion, 414 p.

Dalou, C., Füri, E., Deligny, C., Piani, L., Caumon, M. C., Laumonier, M., ... & Edén, M. (2019a). Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *116*(29), 14485-14494.

Dalou, C., Hirschmann, M. M., Jacobsen, S. D., & Le Losq, C. (2019b). Raman spectroscopy study of COHN speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *265*, 32-47.

Dalou, C., Hirschmann, M. M., von der Handt, A., Mosenfelder, J., & Armstrong, L. S. (2017). Nitrogen and carbon fractionation during core–mantle differentiation at shallow depth. *Earth and Planetary Science Letters*, *458*, 141-151.

Deloule, E., Valle, N., & IPNT (2018). Apport de la sonde ionique pour l'analyse des verres. *Colloque UST Verre*, IPG Paris.

Dam, D. T., Nam, K. D., Song, H., Wang, X., & Lee, J. M. (2012). Partially oxidized titanium carbonitride as a non-noble catalyst for oxygen reduction reactions. *international journal of hydrogen Energy*, *37*(20), 15135-15139.

Dasgupta, R., Chi, H., Shimizu, N., Buono, A. S., & Walker, D. (2013). Carbon solution and partitioning between metallic and silicate melts in a shallow magma ocean: Implications for the origin and distribution of terrestrial carbon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *102*, 191-212.

Dasgupta, R., & Grewal, D. S. (2019). Origin and early differentiation of carbon and associated life-essential volatile elements on Earth. In *Deep Carbon* (pp. 4-39). Cambridge University Press.

Dauphas, N. (2003). The dual origin of the terrestrial atmosphere. *Icarus*, *165*(2), 326-339.

Dauphas, N. (2017). The isotopic nature of the Earth's accreting material through time. *Nature*, *541*(7638), 521-524.

Dauphas, N., Davis, A. M., Marty, B., & Reisberg, L. (2004). The cosmic molybdenum–ruthenium isotope correlation. *Earth and Planetary Science Letters*, *226*(3-4), 465-475.

Dauphas, N., Remusat, L., Chen, J. H., Roskosz, M., Papanastassiou, D. A., Stodolna, J., ... & Eiler, J. M. (2010). Neutron-rich chromium isotope anomalies in supernova nanoparticles. *The Astrophysical Journal*, *720*(2), 1577.

Des Marais, D. J. (1983). Light element geochemistry and spallogenesis in lunar rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *47*(10), 1769-1781.

Dhaliwal, J. K., Day, J. M., & Moynier, F. (2018). Volatile element loss during planetary magma ocean phases. *Icarus*, *300*, 249-260.

Elkins-Tanton, L. T. (2008). Linked magma ocean solidification and atmospheric growth for Earth and Mars. *Earth and Planetary Science Letters*, *271*(1-4), 181-191.

Elkins-Tanton, L. T. (2012). Magma oceans in the inner solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, *40*, 113-139.

Farley, K. A., Reiners, P. W., & Nenow, V. (1999). An apparatus for high-precision helium diffusion measurements from minerals. *Analytical Chemistry*, *71*(10), 2059-2061.

Fechtig, H., & Kalbitzer, S. (1966). The diffusion of argon in potassium-bearing solids. In *Potassium argon dating* (pp. 68-107). Springer, Berlin, Heidelberg.

Fichtner, C. (2018). *Carbon partitioning in the Early Earth* (Doctoral dissertation, ETH Zurich).

Fischer-Gödde, M., Elfers, B. M., Münker, C., Szilas, K., Maier, W. D., Messling, N., ... & Smithies, H. (2020). Ruthenium isotope vestige of Earth's pre-late-veneer mantle preserved in Archaean rocks. *Nature*, *579*(7798), 240-244.

Fischer-Gödde, M., & Kleine, T. (2017). Ruthenium isotopic evidence for an inner Solar System origin of the late veneer. *Nature*, *541*(7638), 525-527.

Frischat, G. H. (1978). Diffusion of nitrogen in glassmelts. *Glastechnische Berichte*, *51*(12), 321-27.

Fritz, J., Bitsch, B., Kührt, E., Morbidelli, A., Tornow, C., Wünnemann, K., ... & Werner, S. C. (2014). Earth-like habitats in planetary systems. *Planetary and Space Science*, *98*, 254-267.

Frost, B. R. (1991). Introduction to oxygen fugacity and its petrologic importance. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *25*, 1-9.

Frost, D. J., & McCammon, C. A. (2008). The redox state of Earth's mantle. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, *36*, 389-420.

Frost, D. J., Liebske, C., Langenhorst, F., McCammon, C. A., Trønnes, R. G., & Rubie, D. C. (2004). Experimental evidence for the existence of iron-rich metal in the Earth's lower mantle. *Nature*, *428*(6981), 409-412.

Fukuyama, K., Kagi, H., Inoue, T., Kakizawa, S., Shinmei, T., Hishita, S., ... & Sano, Y. (2020). High nitrogen solubility in stishovite (SiO 2) under lower mantle conditions. *Scientific reports*, *10*(1), 1-8.

Füri, E., Aléon-Toppani, A., Marty, B., Libourel, G., & Zimmermann, L. (2013). Effects of atmospheric entry heating on the noble gas and nitrogen content of micrometeorites. *Earth and Planetary Science Letters*, *377*, 1-12.

Füri, E., Barry, P. H., Taylor, L. A., & Marty, B. (2015b). Indigenous nitrogen in the Moon: constraints from coupled nitrogen–noble gas analyses of mare basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, *431*, 195-205.

Füri, E., Deloule, E., & Dalou, C. (2018). Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chemical Geology*, *493*, 327-337.

Füri, E., & Marty, B. (2015a). Nitrogen isotope variations in the Solar System. *Nature Geoscience*, *8*(7), 515-522.

Gaillard, F., & Scaillet, B. (2014). A theoretical framework for volcanic degassing chemistry in a comparative planetology perspective and implications for planetary atmospheres. *Earth and Planetary Science Letters*, *403*, 307-316.

Garaud, P., & Lin, D. N. C. (2007). The effect of internal dissipation and surface irradiation on the structure of disks and the location of the snow line around Sun-like stars. *The Astrophysical Journal*, *654*(1), 606.

Gardner, J. E., Thomas, R. M., Jaupart, C., & Tait, S. (1996). Fragmentation of magma during Plinian volcanic eruptions. *Bulletin of Volcanology*, *58*(2-3), 144-162.

Gast, P. W. (1960). Alkali metals in stone meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *19*(1), 1-4.

Gillmann, C., Golabek, G. J., Raymond, S. N., Schönbächler, M., Tackley, P. J., Dehant, V., & Debaille, V. (2020). Dry late accretion inferred from Venus's coupled atmosphere and internal evolution. *Nature Geoscience*, *13*(4), 265-269.

Giordano, D., & Dingwell, D. B. (2003). Non-Arrhenian multicomponent melt viscosity: a model. *Earth and Planetary Science Letters*, *208*(3-4), 337-349.

Goel, P. S., & Kothari, B. K. (1972). Total nitrogen contents of some Apollo 14 lunar samples by neutron activation analysis. In *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* (Vol. 3, p. 2041).

Grady, M. M., Wright, I. P., Carr, L. P., & Pillinger, C. T. (1986). Compositional differences in enstatite chondrites based on carbon and nitrogen stable isotope measurements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *50*(12), 2799-2813.

Grady, M. M., & Wright, I. P. (2003). Elemental and isotopic abundances of carbon and nitrogen in meteorites. *Space Science Reviews*, *106*(1-4), 231-248.

Grewal, D. S., Dasgupta, R., & Farnell, A. (2020). The speciation of carbon, nitrogen, and water in magma oceans and its effect on volatile partitioning between major reservoirs of the Solar System rocky bodies. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *280*, 281-301.

Grewal, D. S., Dasgupta, R., Holmes, A. K., Costin, G., Li, Y., & Tsuno, K. (2019a). The fate of nitrogen during core-mantle separation on Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *251*, 87-115.

Grewal, D. S., Dasgupta, R., Sun, C., Tsuno, K., & Costin, G. (2019b). Delivery of carbon, nitrogen, and sulfur to the silicate Earth by a giant impact. *Science advances*, *5*(1), eaau3669.

Halliday, A. N. (2013). The origins of volatiles in the terrestrial planets. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *105*, 146-171.

Hamano, K., Abe, Y., & Genda, H. (2013). Emergence of two types of terrestrial planet on solidification of magma ocean. *Nature*, *497*(7451), 607-610.

Hartmann, L., Calvet, N., Gullbring, E., & D'Alessio, P. (1998). Accretion and the evolution of T Tauri disks. *The Astrophysical Journal*, *495*(1), 385.

Hashizume, K., & Sugiura, N. (1995). Nitrogen isotopes in bulk ordinary chondrites. *Geochimica et cosmochimica acta*, *59*(19), 4057-4069.

Hayashi, C., Nakazawa, K., & Mizuno, H. (1979). Earth's melting due to the blanketing effect of the primordial dense atmosphere. *Earth and Planetary Science Letters*, *43*(1), 22-28.

Hirschfelder, J. (1911) Molecular Theory of Gases and Liquids. *New York: Wiley*, *1*(1), 80.

Hirschmann, M. M. (2012). Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition. *Earth and Planetary Science Letters*, *341*, 48-57.

Hirschmann, M. M. (2016). Constraints on the early delivery and fractionation of Earth's major volatiles from C/H, C/N, and C/S ratios. *American Mineralogist*, *101*(3), 540-553.

Honda, M., McDougall, I., Patterson, D. B., Doulgeris, A., & Clague, D. A. (1991). Possible solar noble-gas component in Hawaiian basalts. *Nature*, *349*(6305), 149-151.

Huebner, J. S. (1971). Buffering techniques for hydrostatic systems at elevated pressures. In *Research techniques for high pressure and high temperature* (pp. 123-177). Springer, Berlin, Heidelberg.

Humbert, F. (1998). *Solubilité de l'azote dans les silicates liquides influence de la fugacité d'oxygène et de la composition* (Doctoral dissertation, Université Henri Poincaré-Nancy 1).

Humbert, F., Libourel, G., France-Lanord, C., Zimmermann, L., & Marty, B. (2000). CO2-laser extraction-static mass spectrometry analysis of ultra-low concentrations of nitrogen in silicates. *Geostandards Newsletter*, *24*(2), 255-260.

Jaeger, J. C., & Carslaw, H. S. (1959). *Conduction of heat in solids*. Clarendon P.

Jambon, A., & Richet, P. (1993). Physique et chimie des magmas. *Mémoires de la Société géologique de France (1833)*, *163*, 25-37.

Javoy, M. (1997). The major volatile elements of the Earth: Their origin, behavior, and fate. *Geophysical Research Letters*, *24*(2), 177-180.

Javoy, M. (1998). The birth of the Earth's atmosphere: the behaviour and fate of its major elements. *Chemical Geology*, *147*(1-2), 11-25.

Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andrault, D., Sanloup, C., Moreira, M., ... & Jaupart, C. (2010). The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth and Planetary Science Letters*, *293*(3-4), 259-268.

Javoy, M., & Pineau, F. (1991). The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14 N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. *Earth and Planetary Science Letters*, *107*(3-4), 598-611.

Javoy, M., Pineau, F., & Delorme, H. (1986). Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical geology*, *57*(1-2), 41-62.

Johnson, B., & Goldblatt, C. (2015). The nitrogen budget of Earth. *Earth-Science Reviews*, *148*, 150-173.

Kadik, A. A., Kurovskaya, N. A., Ignat'ev, Y. A., Kononkova, N. N., Koltashev, V. V., & Plotnichenko, V. G. (2011). Influence of oxygen fugacity on the solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO-Na 2 O-SiO 2-Al 2 O 3 melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400 C. *Geochemistry International*, *49*(5), 429.

Kadik, A. A., Kurovskaya, N. A., Lukanin, O. A., Ignat'ev, Y. A., Koltashev, V. V., Kryukova, E. B., ... & Kononkova, N. N. (2017). Formation of N–C–O–H molecules and complexes in the basalt–basaltic andesite melts at 1.5 Gpa and 1400° C in the presence of liquid iron alloys. *Geochemistry International*, *55*(2), 151-162.

Kasting, J. F., Eggler, D. H., & Raeburn, S. P. (1993). Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archean atmosphere. *The Journal of geology*, *101*(2), 245-257.

Kerridge, J. F. (1985). Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *49*(8), 1707-1714.

Kesson, S. E., & Holloway, J. R. (1974). The generation of N2-CO2-H2O fluids for use in hydrothermal experimentation II. Melting of albite in a multispecies fluid. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials*, *59*(5-6), 598-603.

Kim, Y. I., Jeong, S., Jun, B. H., Lee, Y. S., Lee, Y. S., Jeong, D. H., & Lee, D. S. (2017). Endoscopic imaging using surface-enhanced Raman scattering. *European Journal of nanomedicine*, *9*(3-4), 91-104.

Kleine, T., Budde, G., Burkhardt, C., Kruijer, T. S., Worsham, E. A., Morbidelli, A., & Nimmo, F. (2020). The Non-carbonaceous–Carbonaceous Meteorite Dichotomy. *Space Sci. Rev*, *216*, 55.

Klimm, K., & Botcharnikov, R. E. (2010). The determination of sulfate and sulfide species in hydrous silicate glasses using Raman spectroscopy. *American Mineralogist*, *95*(10), 1574-1579.

Kothari, B. K., & Goel, P. S. (1974). Total nitrogen in meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *38*(10), 1493-1507.

Kruijer, T. S., Burkhardt, C., Budde, G., & Kleine, T. (2017). Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *114*(26), 6712-6716.

Kung, C. C., & Clayton, R. N. (1978). Nitrogen abundances and isotopic compositions in stony meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, *38*(2), 421-435.

Labidi, J., Barry, P. H., Bekaert, D. V., Broadley, M. W., Marty, B., Giunta, T., ... & Caracausi, A. (2020). Hydrothermal 15 N 15 N abundances constrain the origins of mantle nitrogen. *Nature*, *580*(7803), 367-371.

Lambrechts, M., Johansen, A., & Morbidelli, A. (2014). Separating gas-giant and ice-giant planets by halting pebble accretion. *Astronomy & Astrophysics*, *572*, A35.

Lammer, H., Zerkle, A. L., Gebauer, S., Tosi, N., Noack, L., Scherf, M., ... & Nikolaou, A. (2018). Origin and evolution of the atmospheres of early Venus, Earth and Mars. *The Astronomy and Astrophysics Review*, *26*(1), 2.

Larimer, J. W. (1971). Composition of the earth: chondritic or achondritic?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *35*(8), 769-786.

Lecar, M., Podolak, M., Sasselov, D., & Chiang, E. (2006). On the location of the snow line in a protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal*, *640*(2), 1115.

Li, Y., Wiedenbeck, M., Shcheka, S., & Keppler, H. (2013). Nitrogen solubility in upper mantle minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, *377*, 311-323.

Li, Y., Huang, R., Wiedenbeck, M., & Keppler, H. (2015). Nitrogen distribution between aqueous fluids and silicate melts. *Earth and Planetary Science Letters*, *411*, 218-228.

Li, Y. F., Marty, B., Shcheka, S., Zimmermann, L., & Keppler, H. (2016). Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. *Geochemical Perspectives Letters*, *2*.

Libourel, G., Marty, B., & Humbert, F. (2003). Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *67*(21), 4123-4135.

Litasov, K. D., Shatskiy, A., Ponomarev, D. S., & Gavryushkin, P. N. (2017). Equations of state of iron nitrides ε-Fe3Nx and γ-Fe4Ny to 30 GPa and 1200 K and implication for nitrogen in the Earth's core. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, *122*(5), 3574-3584.

Lodders, K. (2003). Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *The Astrophysical Journal*, *591*(2), 1220.

Lodders, K., Palme, H., & Gail, H. P. (2009). 4.4 Abundances of the elements in the Solar System. In *Solar system* (pp. 712-770). Springer, Berlin, Heidelberg.

Lux, G. (1987). The behavior of noble gases in silicate liquids: Solution, diffusion, bubbles and surface effects, with applications to natural samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *51*(6), 1549-1560.

Mabry, J., Burnard, P., Blard, P. H., & Zimmermann, L. (2012). Mapping changes in helium sensitivity and peak shape for varying parameters of a Nier-type noble gas ion source. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, *27*(6), 1012-1017.

Malherbe, J., Penen, F., Isaure, M. P., Frank, J., Hause, G., Dobritzsch, D., ... & Schaumlöffel, D. (2016). A new radio frequency plasma oxygen primary ion source on nano secondary ion mass spectrometry for improved lateral resolution and detection of electropositive elements at single cell level. *Analytical chemistry*, *88*(14), 7130-7136.

Martin, R. G., & Livio, M. (2012). On the evolution of the snow line in protoplanetary discs. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society: Letters*, *425*(1), L6-L9.

Marty, B. (1995). Nitrogen content of the mantle inferred from N 2–Ar correlation in oceanic basalts. *Nature*, *377*(6547), 326-329.

Marty, B. (2012). The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, *313*, 56-66.

Marty, B., Almayrac, M., Barry, P. H., Bekaert, D. V., Broadley, M. W., Byrne, D. J., ... & Caracausi, A. (2020). An evaluation of the C/N ratio of the mantle from natural CO2-rich gas analysis: Geochemical and cosmochemical implications. *Earth and Planetary Science Letters*, *551*, 116574.

Marty, B., Chaussidon, M., Wiens, R. C., Jurewicz, A. J. G., & Burnett, D. S. (2011). A 15N-poor isotopic composition for the solar system as shown by Genesis solar wind samples. *Science*, *332*(6037), 1533-1536.

Marty, B., & Humbert, F. (1997). Nitrogen and argon isotopes in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, *152*(1-4), 101-112.

Marty, B., Lenoble, M., & Vassard, N. (1995). Nitrogen, helium and argon in basalt: a static mass spectrometry study. *Chemical geology*, *120*(1-2), 183-195.

Marty, B., Zimmermann, L., Burnard, P. G., Wieler, R., Heber, V. S., Burnett, D. L., ... & Bochsler, P. (2010). Nitrogen isotopes in the recent solar wind from the analysis of Genesis targets: Evidence for large scale isotope heterogeneity in the early solar system. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(1), 340-355.

Mathew, K. J., & Marti, K. (2001a). Early evolution of Martian volatiles: Nitrogen and noble gas components in ALH84001 and Chassigny. *Journal of Geophysical Research: Planets*, *106*(E1), 1401-1422.

Mathew, K. J., & Marti, K. (2001b). Lunar nitrogen: indigenous signature and cosmic-ray production rate. *Earth and Planetary Science Letters*, *184*(3-4), 659-669.

McDougall, I., Mac Dougall, I., & Harrison, T. M. (1999). *Geochronology and Thermochronology by the 40Ar/39Ar Method*. Oxford University Press on Demand.

Meisel, T., Walker, R. J., & Morgan, J. W. (1996). The osmium isotopic composition of the Earth's primitive upper mantle. *Nature*, *383*(6600), 517-520.

Melosh, H. J. (1990). Giant impacts and the thermal state of the early Earth. *orea*, 69-83.

Mikhail, S., Barry, P. H., & Sverjensky, D. A. (2017). The relationship between mantle pH and the deep nitrogen cycle. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *209*, 149-160.

Mikhail, S., & Füri, E. (2019). On the Origin (s) and Evolution of Earth's Carbon. *Elements: An International Magazine of Mineralogy, Geochemistry, and Petrology*, *15*(5), 307-312.

Miyazaki, A. (1996). Studies on solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts. Doctoral dissertation, Ph.D. dissertation. University of Tokyo.

Miyazaki, A., Hiyagon, H., & Sugiura, N. (1995). Solubilities of nitrogen and argon in basalt melt under oxidizing conditions. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 341, No. 1, pp. 276-283). American Institute of Physics.

Miyazaki, A., Hiyagon, H., Sugiura, N., Hirose, K., & Takahashi, E. (2004). Solubilities of nitrogen and noble gases in silicate melts under various oxygen fugacities: implications for the origin and degassing history of nitrogen and noble gases in the Earth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *68*(2), 387-401.

Mookherjee, M., Welch, M. D., Le Polles, L., Redfern, S. A. T., & Harlov, D. E. (2005). Ammonium ion behaviour in feldspar: variable-temperature infrared and 2 H NMR studies of synthetic buddingtonite, N (D, H) 4 AlSi 3 O 8. *Physics and chemistry of minerals*, *32*(2), 126-131.

Morbidelli, A., Bitsch, B., Crida, A., Gounelle, M., Guillot, T., Jacobson, S., ... & Lega, E. (2016). Fossilized condensation lines in the Solar System protoplanetary disk. *Icarus*, *267*, 368-376.

Morbidelli, A., Chambers, J., Lunine, J. I., Petit, J. M., Robert, F., Valsecchi, G. B., & Cyr, K. E. (2000). Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteoritics & Planetary Science*, *35*(6), 1309-1320.

Morbidelli, A., & Wood, B. J. (2015). Late accretion and the late veneer. *The Early Earth: Accretion and Differentiation, Geophysical Monograph*, *212*, 71-82.

Morgan, G. B., & London, D. (2005). Effect of current density on the electron microprobe analysis of alkali aluminosilicate glasses. *American Mineralogist*, *90*(7), 1131-1138.

Muenow, D. W., & Wilson, L. (1992). High-temperature mass spectrometric degassing of enstatite chondrites: Implications for pyroclastic volcanism on the aubrite parent body. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *56*(12), 4267-4280.

Mulfinger, H. O. (1966). Physical and chemical solubility of nitrogen in glass melts. *Journal of the American Ceramic Society*, *49*(9), 462-467.

Mysen, B. (1995). Structural behavior of Al3+ in silicate melts: In situ, high-temperature measurements as a function of bulk chemical composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *59*(3), 455-474.

Mysen, B. O., & Fogel, M. L. (2010). Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+ H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure. *American Mineralogist*, *95*(7), 987-999.

Mysen, B. O., & Richet, P. (2018). *Silicate glasses and melts*. Elsevier.

Mysen, B. O., & Richet, P. (2005). *Silicate glasses and melts - properties and structure*. 10. Elsevier.

Mysen, B. O., Yamashita, S., & Chertkova, N. (2008). Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature-amine groups and hydrogen fugacity. *Am. Mineral*, *93*(1760), 1770.

Nanne, J. A., Nimmo, F., Cuzzi, J. N., & Kleine, T. (2019). Origin of the non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy. *Earth and Planetary Science Letters*, *511*, 44-54.

Neerman, J. C., & Bryan, F. R. (1959). Sampling and analysis of bubbles in glass by mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, *31*(4), 532-535.

Neumann, W., Breuer, D., & Spohn, T. (2014). Differentiation of Vesta: Implications for a shallow magma ocean. *Earth and Planetary Science Letters*, *395*, 267-280.

O'Brien, D. P., Morbidelli, A., & Levison, H. F. (2006). Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. *Icarus*, *184*(1), 39-58.

Odert, P., Lammer, H., Erkaev, N. V., Nikolaou, A., Lichtenegger, H. I., Johnstone, C. P., ... & Tosi, N. (2018). Escape and fractionation of volatiles and noble gases from Mars-sized planetary embryos and growing protoplanets. *Icarus*, *307*, 327-346.

Ohtani, E. (2005). Water in the mantle. *Elements*, *1*(1), 25-30.

O'Neill, H. S. 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*(4), 1159-1172.

O'Neill, H. S. C., Rubie, D. C., Canil, D., Geiger, C. A., Ross, C. R., Seifert, F., ... & Jeanloz, R. (1993). Ferric iron in the upper mantle and in transition zone assemblages: implications for relative oxygen fugacities in the mantle. *Evolution of the Earth and planets(A 95-18465 03-91), Washington, DC/Brussels, Belgium, American Geophysical Union/International Union of Geodesy and Geophysics(Geophysical Monograph,*, (74), 73-88.

Palot, M., Cartigny, P., Harris, J. W., Kaminsky, F. V., & Stachel, T. (2012). Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from nitrogen and carbon stable isotopes in diamond. *Earth and Planetary Science Letters*, *357*, 179-193.

Parker, G. K., & Hope, G. A. (2010). A Spectroelectrochemical Investigation of the Interaction of Gold with Cyano-Containing Ligands. *ECS Transactions*, *28*(6), 223.

Pearson, V. K., Sephton, M. A., Franchi, I. A., Gibson, J. M., & Gilmour, I. (2006). Carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites: Elemental abundances and stable isotopic compositions. *Meteoritics & Planetary Science*, *41*(12), 1899-1918.

Pepin, R. O. (1991). On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres and meteoritic volatiles. *Icarus*, *92*(1), 2-79.

Pepin, R. O., & Porcelli, D. (2002). Origin of noble gases in the terrestrial planets. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *47*(1), 191-246.

Péron, S., Moreira, M., Colin, A., Arbaret, L., Putlitz, B., & Kurz, M. D. (2016). Neon isotopic composition of the mantle constrained by single vesicle analyses. *Earth and Planetary Science Letters*, *449*, 145-154.

Piani, L., Marrocchi, Y., Libourel, G., & Tissandier, L. (2016). Magmatic sulfides in the porphyritic chondrules of EH enstatite chondrites. *Geochimica et cosmochimica acta*, *195*, 84-99.

Podolak, M., & Zucker, S. (2004). A note on the snow line in protostellar accretion disks. *Meteoritics & Planetary Science*, *39*(11), 1859-1868.

Raymond, S. N., & Izidoro, A. (2017). Origin of water in the inner Solar System: Planetesimals scattered inward during Jupiter and Saturn's rapid gas accretion. *Icarus*, *297*, 134-148.

Raymond, S. N., O'Brien, D. P., Morbidelli, A., & Kaib, N. A. (2009). Building the terrestrial planets: Constrained accretion in the inner Solar System. *Icarus*, *203*(2), 644-662.

Reichenberg, D. (1953). Properties of ion-exchange resins in relation to their structure. III. Kinetics of exchange. *Journal of the American Chemical Society*, *75*(3), 589-597.

Reynolds, J. H. (1956). High sensitivity mass spectrometer for noble gas analysis. *Review of Scientific Instruments*, *27*(11), 928-934.

Richet, P. (1984). Viscosity and configurational entropy of silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*(3), 471-483.

Richet, P., & Bottinga, Y. (1984). Glass transitions and thermodynamic properties of amorphous SiO2, NaAlSinO2n+ 2 and KAlSi3O8. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *48*(3), 453-470.

Richet, P., & Bottinga, Y. (1986). Thermochemical properties of silicate glasses and liquids: a review. *Reviews of Geophysics*, *24*(1), 1-25.

Richet, P., & Bottinga, Y. (1983). Verres, liquides et transition vitreuse. *Bulletin de Minéralogie*, *106*(1), 147-168.

Ringwood, A.E, (1977). Composition of the core and implications for origin of the Earth. *Geochemical Journal*, *11*(3), 111-135.

Robert, F., Merlivat, L., & Javoy, M. (1977). Water and deuterium content in eight condrites. *Meteoritics*, *12*, 349.

Rohrbach, A., Ballhaus, C., Golla–Schindler, U., Ulmer, P., Kamenetsky, V. S., & Kuzmin, D. V. (2007). Metal saturation in the upper mantle. *Nature*, *449*(7161), 456-458.

Roselieb, K., Rammensee, W., Büttner, H., & Rosenhauer, M. (1995). Diffusion of noble gases in melts of the system SiO2 NaAlSi2O6. *Chemical Geology*, *120*(1-2), 1-13.

Roskosz, M., Bouhifd, M. A., Jephcoat, A. P., Marty, B., & Mysen, B. O. (2013). Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *121*, 15-28.

Roskosz, M., Mysen, B. O., & Cody, G. D. (2006). Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: an experimental study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *70*(11), 2902-2918.

Rousselot, P., Pirali, O., Jehin, E., Vervloet, M., Hutsemékers, D., Manfroid, J., ... & Decock, A. (2013). Toward a unique nitrogen isotopic ratio in cometary ices. *The Astrophysical Journal Letters*, *780*(2), L17.

Rubie, D. C., Frost, D. J., Mann, U., Asahara, Y., Nimmo, F., Tsuno, K., ... & Palme, H. (2011). Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, *301*(1-2), 31-42.

Rubin, M., Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., ... & De Keyser, J. (2015). Molecular nitrogen in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko indicates a low formation temperature. *Science*, *348*(6231), 232-235.

Sack, R. O., Carmichael, I. S. E., Rivers, M. L., & Ghiorso, M. S. (1981). Ferric-ferrous equilibria in natural silicate liquids at 1 bar. *Contributions to Mineralogy and petrology*, *75*(4), 369-376.

Sarafian, A. R., Hauri, E. H., McCubbin, F. M., Lapen, T. J., Berger, E. L., Nielsen, S. G., ... & Sarafian, E. (2017). Early accretion of water and volatile elements to the inner Solar System: evidence from angrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, *375*(2094), 20160209.

Sarafian, A. R., Nielsen, S. G., Marschall, H. R., McCubbin, F. M., & Monteleone, B. D. (2014). Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite–like source. *Science*, *346*(6209), 623-626.

Sasselov, D. D., & Lecar, M. (2000). On the snow line in dusty protoplanetary disks. *The Astrophysical Journal*, *528*(2), 995.

Schier, K. H., Bauer, W., & Breitfelder, S. (1964). Some Investigations of the Origin of Gas Bubbles in Glass Melts. *Silikat Tech.*, *15*(9), 276-80.

Schlichting, H. E., & Mukhopadhyay, S. (2018). Atmosphere impact losses. *Space Science Reviews*, *214*(1), 34.

Scholze, H. (1991). Nature and structure of glass. In *Glass* (pp. 3-155). Springer, New York, NY.

Schwerdtfeger, K., Fix, W., & Schubert, H. G. (1978). Solubility of N in CaO-SiO 2-Al2O3 Slag in Presence of Graphite at 1450 C. *Ironmaking Steelmaking*, *5*(2), 67-71.

Scott, E. R. D., & Krot, A. N. (2014). Chondrites and their components. *mcp*, *1*, 65-137.

Safronov, V. S. (1978). The heating of the Earth during its formation. *Icarus*, *33*(1), 3-12.

Shuvalov, V. (2009). Atmospheric erosion induced by oblique impacts. *Meteoritics & Planetary Science*, *44*(8), 1095-1105.

Smrekar, S. E., & Sotin, C. (2012). Constraints on mantle plumes on Venus: Implications for volatile history. *Icarus*, *217*(2), 510-523.

Soignard, E., & McMillan, P. F. (2004). Raman spectroscopy of γ-Si3N4 and γ-Ge3N4 nitride spinel phases formed at high pressure and high temperature: Evidence for defect formation in nitride spinels. *Chemistry of materials*, *16*(18), 3533-3542.

Soulié, C., Libourel, G., & Tissandier, L. (2017). Olivine dissolution in molten silicates: An experimental study with application to chondrule formation. *Meteoritics & Planetary Science*, *52*(2), 225-250.

Speelmanns, I. M., Schmidt, M. W., & Liebske, C. (2018). Nitrogen solubility in core materials. *Geophysical Research Letters*, *45*(15), 7434-7443.

Speelmanns, I. M., Schmidt, M. W., & Liebske, C. (2019). The almost lithophile character of nitrogen during core formation. *Earth and Planetary Science Letters*, *510*, 186-197.

Spickenbom, K., Sierralta, M., & Nowak, M. (2010). Carbon dioxide and argon diffusion in silicate melts: insights into the CO2 speciation in magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *74*(22), 6541-6564.

Spray, J. G., & Rae, D. A. (1995). Quantitative electron-microprobe analysis of alkali silicate glasses; a review and user guide. *The Canadian Mineralogist*, *33*(2), 323-332.

Storms, H. A., Brown, K. F., & Stein, J. D. (1977). Evaluation of a cesium positive ion source for secondary ion mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, *49*(13), 2023-2030.

Taylor, G. J. (2013). The bulk composition of Mars. *Geochemistry*, *73*(4), 401-420.

Thomazo, C., & Papineau, D. (2013). Biogeochemical cycling of nitrogen on the early Earth. *Elements*, *9*(5), 345-351.

Thompson, A. B. (1992). Water in the Earth's upper mantle. *Nature*, *358*(6384), 295-302.

Tissandier, L., Libourel, G., Toplis, M., & Chaussidon, M. (1998). Alkali volatilization at high temperature in silicate melts. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, *33*, A154.

Todd, B. J. (1956). Equilibrium between Glass and Water Vapor at Bake-Out Temperatures. *Journal of Applied Physics*, *27*(10), 1209-1210.

Toplis, M. J., Dingwell, D. B., & Lenci, T. (1997). Peraluminous viscosity maxima in Na2O□ Al2O3□ SiO2 liquids: The role of triclusters in tectosilicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *61*(13), 2605-2612.

Trail, D., Watson, E. B., & Tailby, N. D. (2011). The oxidation state of Hadean magmas and implications for early Earth's atmosphere. *Nature*, *480*(7375), 79-82.

Trinquier, A., Elliott, T., Ulfbeck, D., Coath, C., Krot, A. N., & Bizzarro, M. (2009). Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science*, *324*(5925), 374-376.

Tsuchiyama, A., Nagahara, H., & Kushiro, I. (1981). Volatilization of sodium from silicate melt spheres and its application to the formation of chondrules. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *45*(8), 1357-1367.

Tucker, J. M., & Mukhopadhyay, S. (2014). Evidence for multiple magma ocean outgassing and atmospheric loss episodes from mantle noble gases. *Earth and Planetary Science Letters*, *393*, 254-265.

Vacher, L. G., Piani, L., Rigaudier, T., Thomassin, D., Florin, G., Piralla, M., & Marrocchi, Y. (2020). Hydrogen in chondrites: Influence of parent body alteration and atmospheric contamination on primordial components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *281*, 53-66.

Verhoogen, J. (1951). Mechanics of ash formation. *American Journal of Science*, *249*(10), 729-739.

Vermeesch, P. (2018). IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers*, *9*(5), 1479-1493.

Von Ardenne, M. (1956). Tabellen der Elektronenphysik, Ionenphysik und Übermikroskopie.

Wada, N., Solin, S. A., Wong, J., & Prochazka, S. (1981). Raman and IR absorption spectroscopic studies on α, β, and amorphous Si3N4. *Journal of Non-Crystalline Solids*, *43*(1), 7-15.

Wade, J., & Wood, B. J. (2005). Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, *236*(1-2), 78-95.

Walsh, K. J., Morbidelli, A., Raymond, S. N., O'Brien, D. P., & Mandell, A. M. (2011). A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature*, *475*(7355), 206-209.

Warren, P. H. (2011). Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, *311*(1-2), 93-100.

Washburn, E. W., Bunting, E. N., & Footitt, F. F. (1920). *Dissolved gases in glass*. University of Illinois at Urbana Champaign, College of Engineering. Engineering Experiment Station.

Watson, E. B., Cherniak, D. J., Drexler, M., Hervig, R. L., & Schaller, M. F. (2019). Nitrogen diffusion in silicate minerals, with implications for nitrogen transport and cycling in the lithosphere. *Chemical Geology*, *516*, 42-58.

Williams, C. D., & Mukhopadhyay, S. (2019). Capture of nebular gases during Earth's accretion is preserved in deep-mantle neon. *Nature*, *565*(7737), 78-81.

Wood, B. J., Walter, M. J., & Wade, J. (2006). Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature*, *441*(7095), 825-833.

Yokochi, R., & Marty, B. (2006). Fast chemical and isotopic exchange of nitrogen during reaction with hot molybdenum. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, *7*(7).

Yoshioka, T., Wiedenbeck, M., Shcheka, S., & Keppler, H. (2018). Nitrogen solubility in the deep mantle and the origin of Earth's primordial nitrogen budget. *Earth and Planetary Science Letters*, *488*, 134-143.

Zachariasen, W. H. (1932). The atomic arrangement in glass. *Journal of the American Chemical Society*, *54*(10), 3841-3851.

Zhang, K., Blake, G. A., & Bergin, E. A. (2015). Evidence of fast pebble growth near condensation fronts in the HL Tau protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal Letters*, *806*(1), L7.

Zhang, Y., & Cherniak, D. J. (2010). Diffusion in minerals and melts: introduction. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *72*(1), 1-4.

Zhang, H. L., Hirschmann, M. M., Cottrell, E., & Withers, A. C. (2017). Effect of pressure on Fe3+/ΣFe ratio in a mafic magma and consequences for magma ocean redox gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, *204*, 83-103.

Zhang, Y., & Ni, H. (2010). Diffusion of H, C, and O components in silicate melts. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, *72*(1), 171-225.

Zhang, Y., Stolper, E. M., & Wasserburg, G. J. (1991). Diffusion of a multi-species component and its role in the diffusion of water and oxygen in silicates. *Earth Planet Sci Lett*, *103*, 228-240.

Zimmermann, L., Bekaert, D.V. (2020a, accepté). Analyse des gaz rares par spectrométrie de masse statique. (J6636)*Techniques de l'ingénieur*.

Zimmermann, L., Bekaert, D.V. (2020b, accepté). Analyse des gaz rares par spectrométrie de masse statique. (J6637) *Techniques de l'ingénieur*.

Zimmermann, L., Burnard, P., Marty, B., & Gaboriaud, F. (2009). Laser ablation (193 nm), purification and determination of very low concentrations of solar wind nitrogen implanted in targets from the Genesis spacecraft. *Geostandards and Geoanalytical Research*, *33*(2), 183-194.

Zimmermann, L., Füri, E., & Burnard, P. (2015). Purification des gaz rares sous ultravide-Méthodes de purification. *Techniques de l'ingénieur,(J6635)*, 1-23.

Zimmermann, L., & Marty, B. (2014). Méthodes d'extraction des gaz rares sous ultravide. *Techniques de l'ingénieur, j6632*.

Zinner, E. (2014). Treatise on Geochemistry. *Meteorites, Comets and Planets*, 17, 181-213.

ANNEXE 1

Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation

Celia Dalou[a,1], Evelyn Füri[a], Cécile Deligny[a], Laurette Piani[a], Marie-Camille Caumon[b], Mickael Laumonier[c], Julien Boulliung[a], and Mattias Edén[d]

[a]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, UMR 7358, CNRS–Université de Lorraine, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France; [b]GeoRessources, Université de Lorraine, CNRS, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France; [c]Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut de Recherche pour le Développement, Observatoire Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France; and [d]Physical Chemistry Division, Department of Materials and Environmental Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden

Edited by Mark H. Thiemens, University of California San Diego, La Jolla, CA, and approved June 6, 2019 (received for review December 26, 2018)

The present-day nitrogen isotopic compositions of Earth's surficial (^{15}N-enriched) and deep reservoirs (^{15}N-depleted) differ significantly. This distribution can neither be explained by modern mantle degassing nor recycling via subduction zones. As the effect of planetary differentiation on the behavior of N isotopes is poorly understood, we experimentally determined N-isotopic fractionations during metal–silicate partitioning (analogous to planetary core formation) over a large range of oxygen fugacities (ΔIW $-3.1 < \log fO_2 < \Delta$IW -0.5, where ΔIW is the logarithmic difference between experimental oxygen fugacity [fO_2] conditions and that imposed by the coexistence of iron and wüstite) at 1 GPa and 1,400 °C. We developed an in situ analytical method to measure the N-elemental and -isotopic compositions of experimental run products composed of Fe–C–N metal alloys and basaltic melts. Our results show substantial N-isotopic fractionations between metal alloys and silicate glasses, i.e., from -257 ± 22‰ to -49 ± 1‰ over 3 log units of fO_2. These large fractionations under reduced conditions can be explained by the large difference between N bonding in metal alloys (Fe–N) and in silicate glasses (as molecular N_2 and NH complexes). We show that the δ^{15}N value of the silicate mantle could have increased by ~20‰ during core formation due to N segregation into the core.

nitrogen isotopes | fractionation | core formation | speciation | ion probe

The bulk silicate Earth is the largest nitrogen reservoir on Earth, containing 3 to 11 times more N ($27 \pm 16 \times 10^{18}$ kg N) than the present-day atmosphere (4×10^{18} kg N or the present atmospheric nitrogen abundance [PAN]) (1). In particular, Earth's mantle is estimated to contain 6 PAN (up to 24×10^{18} kg N) (1), which is 12 times more than the continental crust (0.5 PAN) (1). The 2 stable isotopes of nitrogen, ^{14}N and ^{15}N (~99.6% and ~0.4% of present atmospheric N_2, respectively), are used to trace fluxes between surface and deep-Earth reservoirs. N stable isotopic compositions are conventionally normalized to the present atmospheric value and reported as follows:

$$\delta^{15}\mathrm{N}[‰] = 1{,}000 \cdot \left[\left(\frac{^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N}_{\mathrm{sample}}}{^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N}_{\mathrm{atmN_2}}}\right) - 1\right]. \quad [1]$$

The current N-isotopic distribution among terrestrial reservoirs shows an unexplained difference (2) between the ^{15}N-depleted mantle [δ^{15}N = -5 ± 2‰ in diamonds and midocean ridge basalts (MORBs) (3)] and the ^{15}N-enriched surface [δ^{15}N = +6‰ in sediments, and 0‰ (by definition) in the present-day atmosphere (4)]. Contradictory to these observations, diffusion-controlled N_2 degassing (5) of the mantle is expected to preferentially segregate ^{14}N into the atmosphere (Graham's law), which would enrich the mantle in ^{15}N. Equilibrium degassing of MORBs modeled by Rayleigh distillation (5, 6) enriches the residual melt in ^{15}N, but this fractionation is limited to 1 to 1.5‰ (7). Recycling (subduction) of surficial material is expected to increase the δ^{15}N value of the mantle because sediments and altered continental crust are enriched in ^{15}N (3) by biological processes [i.e., N fixation pathways and N cycling within microbial communities (e.g., refs. 8 and 9)] and metamorphism-related devolatilization of N (4), respectively. Marty and Dauphas (7) proposed that the mantle's N-isotopic signature corresponds to that of recycled Archean sediments; this hypothesis has been actively debated (10) because the δ^{15}N values of ancient sediments are highly variable [−6.2 to +13‰ (8)]. Hence, neither degassing processes nor recycling can explain the mantle's N-isotopic signature relative to the atmosphere (3).

An alternative explanation of the mantle's N-isotopic signature is the heterogeneous accretion of the Earth from materials with δ^{15}N values as low as −40‰ (11), the lowest value measured on Earth in deep diamonds (12). Indeed, the low δ^{15}N values of enstatite chondrites [−45 to −15‰ (13)] compared with carbonaceous chondrites [+15 to +55‰ (14)] suggest an enstatite chondrite origin of Earth's nitrogen (11, 12). After accretion, planetary differentiation processes could have modified the initial N budget and isotopic signature of the mantle. Core–mantle differentiation, magma ocean solidification/crystallization, and magma ocean degassing are key stages of early planetary evolution. These 3 processes could potentially result in N-isotopic

Significance

The origin and evolution of Earth's nitrogen is often discussed by comparing the large variation of N-isotopic compositions among Earth's building blocks (chondrites) to the signatures of various terrestrial reservoirs. Here, we demonstrate that planetary differentiation processes, such as core formation, may have significantly modified the N-isotopic composition of the proto-Earth. During core–mantle differentiation, a significant amount of isotopically light N entered Earth's core, producing an isotopic fractionation much larger than has been observed for other geochemical tracers of core formation. The magnitude of N-isotopic fractionation varies significantly as a function of the redox history of the early Earth. Therefore, distinct N-isotopic ratios among Earth's reservoirs or between planetary bodies may reflect different planetary evolution processes as opposed to different N sources.

Author contributions: C. Dalou designed research; C. Dalou and M.L. performed research; E.F. and M.E. contributed new reagents/analytic tools; C. Dalou, E.F., C. Deligny, L.P., M.-C.C., and J.B. analyzed data; and C. Dalou wrote the paper with input from all authors.

The authors declare no conflict of interest.

This article is a PNAS Direct Submission.

This open access article is distributed under Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives License 4.0 (CC BY-NC-ND).

[1]To whom correspondence may be addressed. Email: cdalou@crpg.cnrs-nancy.fr.

This article contains supporting information online at www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1820719116/-/DCSupplemental.

fractionations sufficient to explain the large differences in current $\delta^{15}N$ values among the distinct terrestrial reservoirs (3).

Recent studies have revealed that a significant fraction of N could have been segregated into the core during the late stages of core formation (15–22). Investigation of the effect of core formation on the evolution of the bulk mantle $\delta^{15}N$ value requires knowledge of the N-isotopic fractionation factors between metal and silicate phases. Li et al. (16) measured the $^{15}N/^{14}N$ fractionation between metal and basaltic glasses ($\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate} = \delta^{15}N^{metal} - \delta^{15}N^{silicate}$) at 1.5 to 7 GPa and 1,600 to 1,800 °C. They showed that during metal–silicate segregation, the silicate melt is enriched in ^{15}N by 3.5 ± 2.5‰ relative to the coexisting liquid Fe–C–N metal alloy. These experimental results are consistent with an equilibrium isotopic fractionation, which causes the lighter isotope to be enriched in the most reduced phase (23). However, the large uncertainties on their isotopic fractionation factors (typically 2.5‰) preclude any definitive conclusion on the effect of metal–silicate N segregation. Additionally, the relatively narrow range of oxygen fugacities (fO_2, reported as the logarithmic difference between experimental fO_2 conditions and the iron–wüstite buffer [IW]) explored by Li et al. [ΔIW −0.11 to −0.35 (16)] presumably corresponds only to the latest stage of core–mantle differentiation (24). Although the fO_2 conditions of Earth's core formation are still debated (e.g., refs. 25–27), recent models acknowledge that the Earth accreted from highly reduced materials (typically around ΔIW −5) and that its fO_2 increased throughout the late stages of accretion and core–mantle differentiation (reaching ΔIW −2 to IW during the late stages of the magma ocean; refs. 24, 26, and 28). Recent studies have shown fO_2 to be the main control on N partitioning during metal–silicate segregation (17–22) because it determines the N speciation in the silicate phase (17, 29). N speciation, in turn, is expected to dictate $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ (29). The magnitude of isotopic fractionations is proportional to the difference in bond stiffness and vibration modes between equilibrated phases (30, 31), i.e., $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ is determined by the bonding of N in the metal (as Fe–N) and silicate melt [as N–N vs. N–H complexes depending on fO_2 conditions (29)]. Therefore, fO_2 is expected to play a fundamental role in the evolution of the $\delta^{15}N$ value of Earth's mantle, and thus in the establishment of the observed difference between surficial and deep N-isotopic signatures.

In this study, we investigated the redox effect on N-isotopic fractionation during metal–silicate N partitioning in samples quenched at 1 GPa and 1,400 °C in a piston-cylinder (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France). We explored fO_2 conditions ranging from Fe–FeO equilibrium (IW) to ΔIW −3 (i.e., 3 orders of magnitude more reducing), consistent with the inferred conditions of core formation (32). The duration of the experiments was 6 h, which is sufficient to reach compositional equilibrium (17). The starting material compositions comprised a Fe-rich haplo-basalt [similar to the Humphrey basalt composition of Dalou et al. (17) and Armstrong et al. (33)] to promote the segregation of large metal blobs under reducing conditions, and a haplo-andesite composition similar to that used by Zhang et al. (34). These mafic to intermediate compositions were chosen as analogs of planetary magma ocean compositions (35). The fO_2 of the samples was changed (not controlled) by adding 0.5 to 4 wt% Si_3N_4 [a reducing agent (17)] to the starting compositions. To "spike" the samples in ^{15}N, we used mixtures of $Si_3{}^{14}N_4$ and $Si_3{}^{15}N_4$ as the N source. $Si_3{}^{14}N_4$ was synthetized by Si nitridation using flowing N_2 in a Nabertherm 1-atm furnace, whereas isotopically enriched $Si_3{}^{15}N_4$ (~95% ^{15}N) was prepared as described by Leonova et al. (36). Mixtures of $Si_3{}^{14}N_4$ and $Si_3{}^{15}N_4$ were used to obtain variable initial $^{15}N/^{14}N$ ratios (between 0.1 and 8; Table 1) in the starting materials to assess the effect of ^{15}N spiking. Experimental procedures are described in *SI Appendix*, section S1.

Silicate- and Metal-Phase Nitrogen Analyses

Previous studies of N partitioning between metal and silicate phases (15, 17–22, 38) presented N abundance data obtained by electron probe microanalysis (EPMA). This in situ analytical method allows measuring N contents in metal alloys and silicate glasses in a polished section of an experimental charge with a detection limit as low as 0.03 wt% (17, 39) but is not adapted to isotopic measurements. Noble gas mass spectrometry enables bulk N-isotopic analyses (16) but, in our case, can only provide phase-specific isotopic compositions if the silicate glass and metal blobs are physically separated and measured independently, a challenging task depending on the sample texture (*SI Appendix*, Fig. S1).

We thus developed a method for in situ measurement of the N concentrations and isotopic compositions of quenched silicate and metal alloy phases by secondary ion mass spectrometry (SIMS) using the CAMECA IMS 1280 HR2 and 1270 at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy, France). Following the analytical protocol of Füri et al. (40), nitrogen isotopes in silicate glasses were measured with the IMS 1280 HR2 by spot analyses of $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ secondary molecular ions at mass numbers 30 and 31, respectively, at a nominal mass resolution $m/\Delta m = 14{,}000$ using a Cs^+ primary ion beam with a current of ~10 nA. A suite of reference glasses with known ^{14}N contents (40, 41) was used to determine the nitrogen concentration of each sample based on the $^{14}N^{16}O^-$ count rate normalized by the $^{16}O_2^-$ signal (*SI Appendix*, section S1). The nitrogen and carbon abundances and $^{15}N/^{14}N$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios of metal phases were measured on the IMS 1270 using a Cs^+ primary ion beam with a current of ~2.4 nA. The size of the primary beam was set to ~5 μm to analyze metal blobs 10 to 65 μm in diameter. Carbon concentrations were measured as $^{12}C_2^-$, whereas nitrogen isotopes were measured as $^{12}C^{14}N^-$ and $^{12}C^{15}N^-$ at mass numbers 26 and 27, respectively, with a mass resolution of 8,000. Nitrogen elemental abundances were determined using the $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ ratio (42, 43). Owing to the low Si solubility in metals at the studied pressure–temperature (P–T) and fO_2 conditions (17), $^{28}Si^-$ was analyzed to monitor for potential silicate contamination during analyses. In parallel to the SIMS measurements, the nitrogen contents and $^{15}N/^{14}N$ ratios of reference silicate glasses (40) and metal reference materials were determined independently by noble gas mass spectrometry (*SI Appendix*, section S1). The use of ^{15}N-spiked samples allowed us to determine the $^{15}N/^{14}N$ ratios in the silicate and metal phases with average analytical uncertainties of 0.1‰ and 5.5‰, respectively. However, this uncertainty reached 91‰ for metal alloys in sample HB01, likely due to its highly heterogeneous C distribution.

Raman spectroscopic analyses were performed to determine N speciation in silicate glasses and metal alloy blobs (*SI Appendix*, section S1).

Sample Description

Experimental run products were composed of graphite-saturated mafic glass, close to the melt composition expected during a magma ocean stage (35), coexisting with variable amounts of an iron carbide metallic phase (*SI Appendix*, section S1 and Fig. S1). Among the experiments run, 6 samples had metal blobs of sufficient diameter (>7 μm) to permit SIMS analysis (*SI Appendix*, Fig. S1 and Table 1): only the data from these samples are presented herein. Silicate melts quenched to form large glass pools that were well separated from metal domains. Both silicate glasses and Fe–C–N alloys were compositionally homogeneous at the scale of EPMA analyses (~2 μm for metals; *SI Appendix*, section S1 and Tables S1 and S2). Along with Fe, the Pt and Si concentrations in the metal phases of all samples were measured by EPMA, which revealed Si contents below the detection limit

Table 1. Redox conditions, N elemental and isotopic compositions of the samples, and calculated N elemental and isotopic fractionations

Sample	fO_2 (ΔIW)	$[N]_{silicate}$, ppm)	$[N]_{metal}$, ppm	$D_N^{metal\text{-}silicate}$	$^{15}N/^{14}N$ initial*	$\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$, ‰	$\delta^{15}N^{metal}_{norm}$, ‰	$\alpha^{metal\text{-}silicate}$	$\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$, ‰	$[H_2O]_{silicate}$, wt%†
HB01	−3.13	186 ± 2	28 ± 3	0.2 ± 0.2	0.09 ± 0.01	72 ± 10	−171 ± 28	0.77 ± 0.09	−257 ± 22	0.20 ± 0.04
HB05	−0.45	235 ± 36	1,571 ± 1,287‡	7 ± 2	0.67 ± 0.07	23 ± 3	−27 ± 4	0.95 ± 0.02	−49 ± 1	0.267 ± 0.002
HB15	−1.40	420 ± 22	682 ± 267	1.6 ± 0.8	8.0 ± 0.8	25 ± 4	−88 ± 13	0.89 ± 0.05	−116 ± 6	0.13 ± 0.03
HB3	−1.46	448 ± 5	1,493 ± 149	3.3 ± 0.2	0.80 ± 0.08	36 ± 5	−95 ± 13	0.87 ± 0.01	−135 ± 1	0.13 ± 0.09
HB4	−1.21	493 ± 12	1,488 ± 14	3.02 ± 0.05	0.85 ± 0.08	16 ± 2	−70 ± 10	0.92 ± 0.01	−89 ± 1	0.13 ± 0.03
A05	−2.15	855 ± 18	669 ± 126	0.8 ± 0.4	0.67 ± 0.07	11 ± 2	−14 ± 2	0.976 ± 0.002	−25 ± 1	0.19 ± 0.01

Reported errors are 2σ SDs.

*Estimated from the addition of $^{14}Si_3N_4$ and $^{15}Si_3N_4$ to the starting material. SDs on $\delta^{15}N_{norm}$ were estimated from weighing uncertainties related to the addition of Si_3N_4 to the starting material, and thus are larger than $\alpha^{metal\text{-}silicate}$ and $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ (‰), which were directly determined from SIMS measurements.

†Analyzed by SIMS (1280 HR2) following the method of Sobolev et al. (37). Details of the measurement conditions and standards are given in *SI Appendix*, section S1.

‡Large error due to C heterogeneities, likely graphite microinclusions, in the metal blobs.

and low amounts of Pt (<0.7 wt%). The major element compositions of silicate glasses and metal alloys determined by EPMA are presented in *SI Appendix*, Tables S1 and S2, respectively.

Table 1 presents sample oxygen fugacities, expressed as $\log f_{O2}$ (ΔIW), as estimated from the equilibrium reaction:

$$FeO_{\text{silicate melt}} = Fe_{\text{liquid metal}} + 1/2O_2. \quad [2]$$

Following this equilibrium, the fO_2 of each sample was calculated according to the method described in Dalou et al. (17), i.e., using the relationship between the mole fractions of FeO in the silicate melt (X_{FeO}^{melt}) and Fe in the liquid metal (X_{Fe}^{alloy}), the associated activity coefficients (γ_{FeO}^{melt} and γ_{Fe}^{alloy}, respectively), and the equilibrium constant, K, of the reaction (44):

$$\log_{10} fO_2 = \frac{2}{\ln(10)} \cdot \left[\ln\left(\frac{X_{FeO}^{melt}}{X_{Fe}^{alloy}}\right) - \ln\left(\gamma_{Fe}^{alloy}\right) + \ln\left(\gamma_{FeO}^{melt}\right) - \ln K \right]. \quad [3]$$

As described by Dalou et al. (17) and Grewal et al. (21, 22), we accounted for the effect of N and C on γ_{Fe}^{alloy} by extending the Wagner ε formalism (45) for nonideal interactions in liquid Fe alloys (46) via the MetalAct metal activity calculator (47), and we assumed $\gamma_{FeO}^{melt} = 1.2$ (48). Moreover, to permit direct comparison with the IW buffer, which is referenced to solid Fe metal, the activity coefficient of Fe was adjusted following the method of Stanley et al. (49). Finally, the resulting fO_2 was compared with the IW buffer as determined by Zhang et al. (50). This calculation was applied to our samples and all literature data presented for comparison in the figures. The fO_2 of our samples spanned from ΔIW −0.45 to −3.13.

We noted a significant loss of N (up to 75%) between the N added to the starting material and the total N measured in our experimental products. Speelmanns et al. (19, 20) observed a similar N loss during their experiments and suggested that N was lost to the graphite capsules enclosing their samples. Nonetheless, no significant difference in N loss is observed in N-partitioning experiments using single graphite (this study) or double platinum–graphite capsules (22). The samples showed no signs of vapor bubbles in the silicate glasses or metal alloy blobs. Although we cannot rule out the possible presence of submicroscopic bubbles in these phases, we assume that our experiments were N-vapor saturated and that N was lost to pores in the graphite capsules during the experiments. Therefore, the measured elemental and isotopic N fractionations between the metal and silicate phases occurred in an open system. The effect of N loss on N-isotopic fractionation is discussed in the following section.

The reported N and C contents and N-isotopic ratios and their associated SDs (2σ) were averaged from 2 to 6 analyses per sample (*SI Appendix*, Tables S2 and S3). Nitrogen and carbon contents in metal alloys are homogeneous within most samples, with SDs below 22% and 2% (2σ), respectively. The N contents of silicate glasses in each sample were homogeneous with a SD below 9%. As observed by Dalou et al. (17) and Füri et al. (40), the glasses contained micrometer-sized graphite inclusions, causing highly variable C signals over the course of an analysis and between distinct areas. Given that silicate glass N contents and isotopic compositions were measured as $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ and $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ instead of $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ and $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$, this variability does not affect our N-elemental and -isotopic analyses (40). In samples for which metal blobs were large enough to perform multiple measurements (up to 4 analyses in HB05 and HB3, and 6 in HB4), homogeneous N-isotopic ratios were observed across the metal blobs, with SDs below 2% (2σ; *SI Appendix*, Table S3). Nitrogen contents in silicate glasses and metal alloy blobs are presented in Table 1, and carbon contents in metal phases in *SI Appendix*, Table S2.

It is very difficult to ensure that isotopic equilibrium is attained during isotope fractionation experiments that do not allow application of the "3-isotope method" (51). At temperatures from 1,600 °C to 1,800 °C, Li et al. (16) performed a series of experiments with increasing equilibration times between 30 and 120 min to ensure that isotopic equilibrium was attained. To promote isotopic equilibrium at 1,400 °C, we extended the run periods of our experiments to 6 h. Moreover, the homogeneity of N contents and $^{15}N/^{14}N$ ratios of the metal blobs and silicate glasses (*SI Appendix*, Table S3) strongly suggests that both chemical and isotopic equilibria were attained during our experiments.

fO_2 Control on N Partitioning Between Metal and Silicate Phases

Nitrogen partition coefficients between the metal and silicate phases, $D_N^{metal\text{-}silicate}$, were calculated as $D_N^{metal\text{-}silicate} = C_N^{metal}/C_N^{silicate}$, where C_N^{metal} and $C_N^{silicate}$ are the average N contents (wt%) of the metal alloys and silicate glasses, respectively (Table 1). With decreasing fO_2 from ΔIW −0.45 to −3.13, $D_N^{metal\text{-}silicate}$ decreases from 7 ± 2 to 0.2 ± 0.2, consistent with previous experimentally determined partition coefficients (15–22, 52, 53) (Fig. 1). Despite highly variable experimental parameters between studies (melt composition, P, and T), which produce scatter in the data trend (22), fO_2 remains the key parameter controlling N partitioning between the metal and silicate phases

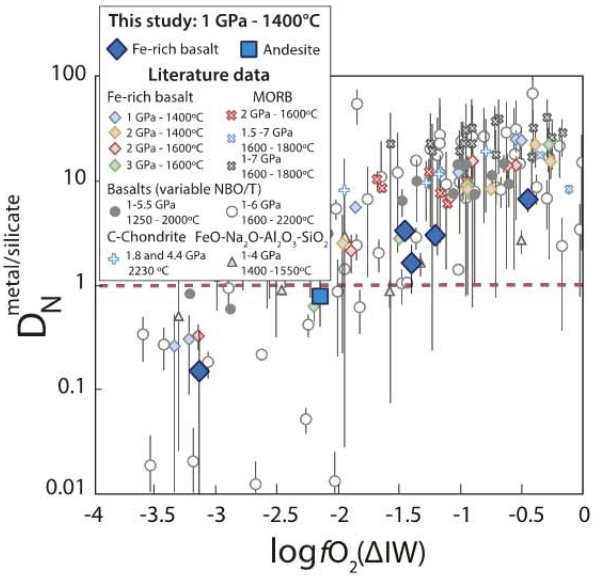

Fig. 1. $D_N^{\text{metal-silicate}}$ as a function of fO_2. Large symbols represent $D_N^{\text{metal-silicate}}$ values from this study, and small symbols are results from several previous studies: diamonds and red x's (17), blue x's (16), black x's (21), gray circles (20), empty circles (22), triangles (18, 37, 50, 51), and blue crosses (15). All fO_2 values were recalculated following the procedure described in the text. Following this calculation, only 2 of the 4 samples from Li et al. (16) have log fO_2 < ΔIW. Error bars represent 2σ SDs. *P–T* conditions have only a small effect on $D_N^{\text{metal-silicate}}$ and explain the scatter among the overall decreasing trend with decreasing fO_2. Our data measured using SIMS (Fe-rich basalt and andesite) are in agreement with previously published $D_N^{\text{metal-silicate}}$ values measured by EPMA.

(17). $D_N^{\text{metal-silicate}}$ decreases with decreasing fO_2 due to the stabilization of N species in more reduced silicate melts (17).

In glasses, Raman spectroscopic analysis revealed that nitrogen is dissolved as N_2 and NH complexes (Fig. 2 *A* and *B*). At near-constant water content (Table 1), the ratio of NH to OH complexes (NH/OH, as determined from the Raman peak areas) increases with decreasing fO_2 (54), reflecting the increased N solubility in silicate glasses at more reducing conditions (17, 53). We note that vibrations associated with NH complexes are more intense in the Raman spectra of Fe-rich basalt samples (noted HB) than in the andesite A05 (Fig. 2*B*). Increased melt polymerization is known to increase N solubility and decrease the proportion of NH relative to N_2, i.e., the NH/N_2 ratio (29, 55). Therefore, the melt structure of sample A05 (more polymerized than the Fe-rich basalt glasses) favors N dissolution in the form of N_2 rather than NH complexes (Fig. 2 *A* and *B*). Overall, decreasing fO_2 has 2 effects: it increases both melt polymerization (due to increasing metal precipitation; *SI Appendix*, section S2) and the NH/N_2 ratio. Among the HB samples, we observe that the change of fO_2 primarily controls the NH/N_2 ratio, whereas at constant fO_2, melt polymerization governs the NH/N_2 ratio in silicate glasses (29).

Under nominally anhydrous conditions, N is assumed to chemically dissolve as nitride ions (N^{3-}) in reduced melts (below ΔIW −1.3) at 1 atm (56). The vibration mode of Si–N (near 800 cm^{-1}, ref. 57) is in the range of the dominant Si–O vibrations in silicate glasses. We therefore cannot ascertain the presence or absence of nitride species in our glasses by Raman spectroscopy.

Metal-Silicate N Isotopic Fractionation ($\Delta^{15}N^{\text{metal-silicate}}$)

The N-isotopic compositions of metal alloys ($^{15}N/^{14}N^{\text{metal}}$) and silicate glasses ($^{15}N/^{14}N^{\text{silicate}}$) in the Fe-rich basalts and haplo-andesite were determined via SIMS. The N-isotopic ratios, $^{15}N/^{14}N^{p}$, where *p* denotes the phase, were normalized to the initial N-isotopic composition of the starting material, $^{15}N/^{14}N^{\text{initial}}$, which ranged from 0.09 ± 0.01 to 8.0 ± 0.1 (Table 1). The normalized isotopic compositions are represented as follows:

$$\delta^{15}N^{p}_{\text{norm}}[‰] = 1{,}000 \cdot \left[\left(\frac{^{15}N/^{14}N^{p}}{^{15}N/^{14}N^{\text{initial}}}\right) - 1\right]. \quad [4]$$

Although these normalized values were not calculated relative to the atmospheric N-isotopic composition and are not directly comparable to $\delta^{15}N$ values measured in natural samples (40), they represent the magnitude of the observed change in the isotopic composition of each phase during the experiments. Fig. 3*A* reveals that N loss (in the form of N_2, NH_3, or both) by Rayleigh distillation during the experiments could increase the $\delta^{15}N^{\text{silicate}}$ values of the melt and may explain the positive $\delta^{15}N^{\text{silicate}}_{\text{norm}}$ values measured in the silicate glasses (Fig. 3*B*). In contrast, $\delta^{15}N^{\text{metal}}_{\text{norm}}$ is clearly negative compared with the initial $\delta^{15}N$ value (i.e., $\delta^{15}N_{\text{norm}}$ = 0‰), suggesting that the metal phase becomes

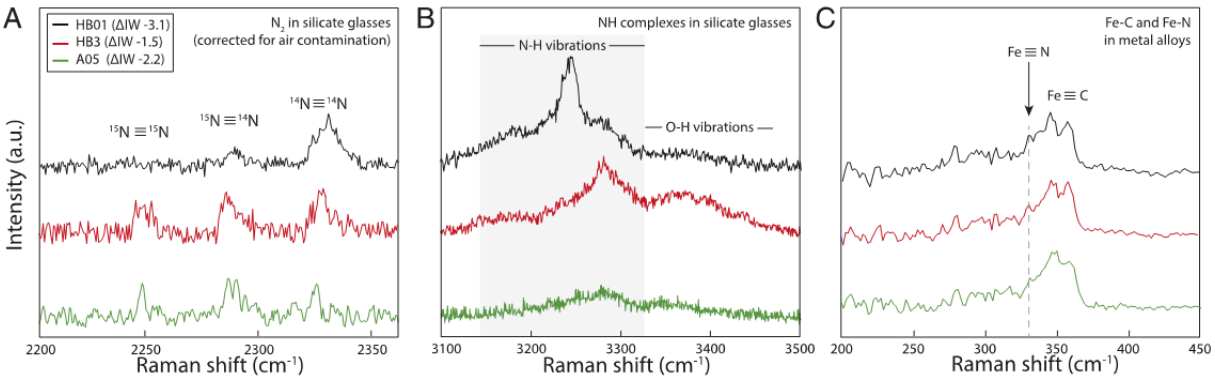

Fig. 2. Representative normalized Raman spectra of N species in silicate glasses and metal alloys of samples HB01, HB3, and A05: (*A*) N_2 isotopomers in silicate glasses, (*B*) NH complexes in silicate glasses, and (*C*) Fe–N bonds in metal alloys. The Raman shifts of N species are significantly different depending on speciation (N_2 versus NH complexes) and whether N is dissolved in metal alloy or silicate glass. Details of our Raman analysis are presented in *SI Appendix*, section S1.

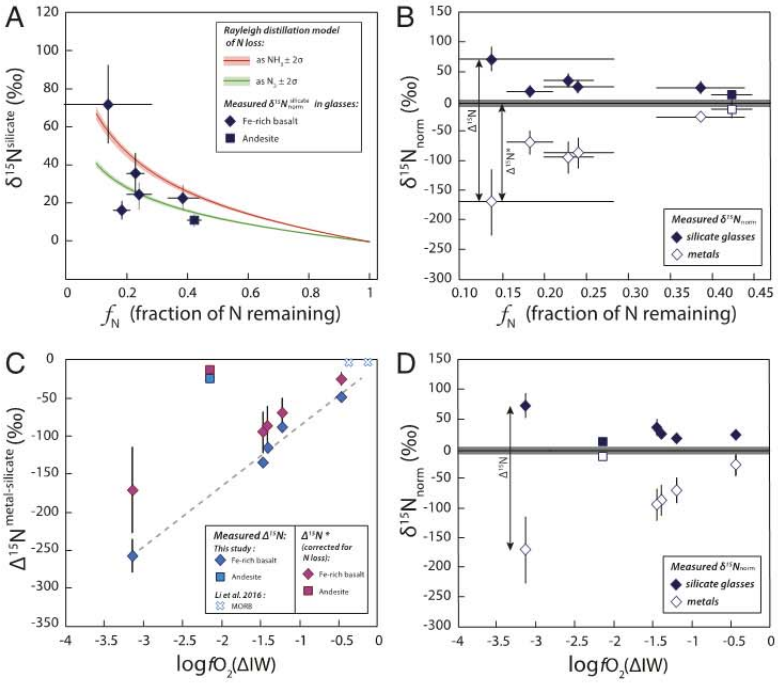

Fig. 3. Effect of N loss (*A* and *B*) and fO_2 (*C* and *D*) on N-isotopic fractionation $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$. (*A*) Modeled effect of N loss by Rayleigh distillation on the $\delta^{15}N_{norm}$ values of silicate glasses as a function of f_N, the fraction of N remaining in the sample at the end of the experiments compared with the initial N content of the starting materials. The $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values represent measured $^{15}N/^{14}N^{silicate}$ ratios normalized to the initial $^{15}N/^{14}N$ ratio of the starting material (see text and Table 1). Rayleigh distillation was modeled for N_2 loss (green curve) and NH_3 loss (red curve) as $\delta^{15}N^{silicate} = 1{,}000 \cdot (f_N^{((1/\alpha)-1)} - 1)$, where α is the fractionation factor approximated here by $\sqrt{[m(^{15}N)+m(^{14}N)]/m(^{14}N_2)} = 1.02$ for N_2 loss and by $\sqrt{[m(^{15}N)+3\cdot m(H)]/[m(^{14}N)+3\cdot m(H)]} = 1.03$ for NH_3 loss. The positive $\delta^{15}N$ values measured in our silicate glasses can be explained by the Rayleigh distillation model, suggesting that N loss may have increased the $\delta^{15}N$ values of the silicate glasses. (*B*) Evolution of $\delta^{15}N$ in the silicate glasses (closed symbols) and in the metal blobs (open symbols) as a function of f_N. The $\delta^{15}N_{norm}$ values represent measured $^{15}N/^{14}N^{\rho}$ ratios (ρ representing the metallic or silicate phase) normalized to the initial $^{15}N/^{14}N$ ratio of the starting material (see text and Table 1), and the gray line at 0‰ represents the initial $\delta^{15}N_{norm}$ value. The difference between the $\delta^{15}N$ values measured in the metal and the silicate phases ($\delta^{15}N^{metal} - \delta^{15}N^{silicate}$) approximates the calculated $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ values. Considering that positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values may have been produced by N loss, the difference between the initial $\delta^{15}N_{norm}$ (0‰) and the $\delta^{15}N^{metal}_{norm}$ values corresponds to $\Delta^{15}N^*$, the N-isotopic fractionation corrected for N loss. (*C*) $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ as a function of fO_2, showing both calculated $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ (blue symbols) and $\Delta^{15}N^*$ (purple symbols). The small blue x's are reproduced from Li et al. (16), with fO_2 values recalculated following the procedure described in the text. Error bars represent 2σ SDs. Whereas the uncertainties on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ are determined from the SDs on $^{15}N/^{14}N$ ratios measured by SIMS, the larger uncertainties on f_N, $\delta^{15}N_{norm}$ values, and $\Delta^{15}N^*$ are derived from the weighing uncertainties associated with the addition of $Si_3{}^{14}N_4$ and $Si_3{}^{15}N_4$ to the starting materials. The dashed line represents a linear regression ($r^2 > 0.9$) on the $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ values measured in Fe-rich basalt. $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ data describe 2 trends that can be explained by compositionally dependent differences in N speciation in the silicate glasses (see text). (*D*) Evolution of $\delta^{15}N_{norm}$ in the silicate glasses and metal blobs as a function of fO_2. This plot shows that positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values can also be produced by N-isotopic fractionation during metal segregation from the melt via the formation of ^{14}N–Fe bonds in the metal from ^{14}N in NH complexes in the melt. This process becomes more important as the fO_2 decreases due to the increasing stabilization of NH complexes in the melt under more reducing conditions.

enriched in ^{14}N during its segregation (Fig. 3*B*). Therefore, the observed positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values may result from N loss from the experiments and/or ^{14}N depletion during N partitioning into the metal phase.

The N-isotopic fractionations between metal and silicate in the samples (Table 1 and Fig. 3*C*) were calculated from the $^{15}N/^{14}N^{metal}$ and $^{15}N/^{14}N^{silicate}$ ratios measured by ion probe as follows:

$$\Delta^{15}N^{metal-silicate} \approx 1{,}000 \cdot \ln\left(\frac{^{15}N/^{14}N^{metal}}{^{15}N/^{14}N^{silicate}}\right). \quad [5]$$

They decrease from −49 ± 1‰ to −257 ± 22‰ with decreasing fO_2 from ΔIW −0.45 to −3.13. Such negative N-isotopic fractionations are in accord with equilibrium fractionation, during which the lightest isotopes favor bonds in the most reduced phase (23, 56), here as Fe–N (Fig. 2*C*). As the metal segregates from the silicate melt at isotopic equilibrium, it more favorably forms ^{14}N–Fe bonds than ^{15}N–Fe bonds, thereby depleting the silicate melt in ^{14}N; this process may increase the $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values. Alternatively, assuming that Rayleigh distillation alone produced the positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values observed in Fig. 3 *A* and *B*, then, when corrected for this process, $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ can be assumed to remain at 0‰ during N partitioning into the metal phase. In this scenario, N-isotopic fractionations corrected for N loss, expressed as $\Delta^{15}N^* = \delta^{15}N^{metal}_{norm} - \delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ with $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ corrected to 0‰ (Fig. 3*B*), decrease from −27 ± 4‰ to −171 ± 28‰ with decreasing fO_2 from ΔIW −0.45 to −3.13 (Fig. 3*C*). Following this reasoning, $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ and $\Delta^{15}N^*$ represent the maximum and minimum bounds on metal–silicate N-isotopic fractionation in our experiments, respectively.

The $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ and $\Delta^{15}N^*$ values from this study are significantly lower than those obtained by Li et al. [$\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ between 1.1 ± 2.8‰ and −5.5 ± 2.3‰ (16)]. This difference may be explained by the different *P*–*T* conditions of the 2 studies, although the results of Li et al. (16) show no pressure or temperature dependence over 1.5 to 7 GPa and 1,600 to 1,800 °C. It is,

however, questionable that they do not observe any temperature effect on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ since, by definition, fractionation factors are inversely proportional to temperature (e.g., refs. 23 and 58). In addition, our large N-isotopic fractionations cannot be explained by ^{15}N spiking of our samples. As has been shown for H isotopic fractionation (59), $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ values are not dependent on the initial $^{15}N/^{14}N$ ratios of the experiments (Table 1). Instead, fO_2 is the key parameter differing between the 2 studies. The fO_2 of the samples of Li et al. (16) were between ΔIW −0.11 and −0.35, whereas the fO_2 of our samples varies from ΔIW −0.45 to −3.13. This observation implies an effect of fO_2 on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$.

These large N-isotopic fractionation values are comparable to estimates of H metal–silicate isotopic fractionation [between −55 and −285‰, modeled based on chondritic and mantle-like D/H values and H solubility in metal and silicate phases (60)], although, to our knowledge, no experimental data on metal–silicate fractionation are available for hydrogen or carbon isotopes. There are, however, experimental data available on H- and C-isotopic fractionations during other high-temperature magmatic processes. For instance, hydration or dehydration of silicate melts and nominally anhydrous minerals produces δD variations of up to 550‰ at 1,000 °C (61). During aqueous fluid–silicate melt interaction, H- and C-isotopic fractionations can reach 150‰ at 750 °C (56, 62–64). Among other isotope tracers of core formation, i.e., isotopes of heavier siderophile elements such as Si, Fe, Mo, Cr, Cu, and Ni (65), sulfur is the most comparable to N in terms of mass, solubility in reduced melts (66), and volatile behavior. However, experimentally determined metal–silicate S isotopic fractionation factors, $\Delta^{34}S^{metal\text{-}silicate}$, are only on the order of 0.1 to 1.2‰ between ΔIW −0.6 and −4.1 (67). Although the mass difference between N isotopes is 2.5 times larger than that between S isotopes, this difference is insufficient to explain the vast difference between the metal–silicate isotopic fractionations of N and S.

The Effects of fO_2 and N Speciation on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$

Following Bigeleisen and Mayer (30) and Urey (31), mass-dependent N-isotopic fractionation can be expressed as follows:

$$\Delta^{15}N^{metal-silicate} \propto 1{,}000 \cdot \left(\frac{\Delta m}{m_{14}m_{15}} \frac{\Delta F^{metal-silicate}}{T^2}\right), \quad [6]$$

where m_{14} and m_{15} are the atomic masses of ^{14}N and ^{15}N, respectively, Δm is their mass difference, $\Delta F^{metal-silicate}$ is the difference between the force constants acting on the isotopes in the metallic phase and the silicate melt ($\Delta F^{metal-silicate} = F_N^{metal} - F_N^{silicate}$, with F_N^{metal} and $F_N^{silicate}$ the effective force constants that depend on the chemical bond stiffness of N bonds in the metallic phase and silicate glass, respectively), and T is temperature in kelvin. In this study, at constant T, $\Delta F^{metal-silicate}$ is the only variable in the above equation acting on the N-isotopic fractionation between metal alloy and silicate melt, along with fO_2 variations. This parameter is related to vibrational frequency, ν_N, (30, 51), following:

$$\nu_N^p = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{F_N^p}{\mu_N}\right)^{1/2}, \quad [7]$$

where ν_N was determined from the Raman vibration modes of N species in the metallic phases and the silicate glasses (Fig. 2) and μ_N is the reduced mass of the N-bearing molecule, calculated for N–H as $\mu(N\text{–}H) = [m_N \times m_H/(m_N + m_H)]$, with m_N and m_H being the atomic masses of N and H, respectively. More details on the principles and factors controlling stable isotopic fractionations can be found in Schauble (23) and Young et al. (51). Nitrogen dissolves in silicate glasses as molecular nitrogen (N_2) and NH complexes, and as Fe–N in metal alloys. N_2 has 3 isotopomers, $^{15}N{\equiv}^{15}N$, $^{15}N{\equiv}^{14}N$, and $^{14}N{\equiv}^{14}N$, with vibration modes in silicate glasses at 2,251, 2,287, and 2,326 cm^{-1}, respectively (Fig. 2*A*) (55), whereas the vibration mode of gaseous $^{14}N{\equiv}^{14}N$ is at 2,331 cm^{-1} (68). The vibration modes of NH complexes are between 3,180 and 3,350 cm^{-1} (Fig. 2*B*) (e.g., refs. 41 and 69). Fe–N vibrations in metal alloys are distinctly different, occurring at 338 cm^{-1} (Fig. 2*C*) (70). In comparison, S dissolves in metal alloys as Fe–S with vibration modes at 310 and 360 cm^{-1}, and in silicate melts as Fe–, Mg–, and Ca–S with vibration modes between 285 and 350 cm^{-1} (66). Although the vibration modes of complexes involving N or S have been determined for quenched silicate and metal, their equivalents in silicate melts and liquid metals at *HP–HT* are expected to vary only by a few cm^{-1}, as shown by Mysen (71) for the N_2 vibration mode in silicate melts and aqueous fluids. The observed vibration modes are directly related to the reduced masses μ_N and μ_S of the bonds formed by N and S, respectively, in the metal and silicate phases. As the relevant N bonds have very different reduced masses [μ(N–H) = 1 a.m.u., μ(N≡N) = 7 a.m.u., and μ(Fe–N) = 11 a.m.u.], the bonding of N with ions of very different masses directly produces large differences in the force constants (i.e., $\Delta F^{metal\text{-}silicate}$) acting on N isotopes in the 2 phases. In comparison, the smaller $\Delta F^{metal\text{-}silicate}$ values for S isotopes should result from the similar reduced masses of S bonds [μ(Mg–S) = 14 a.m.u., μ(Ca–S) = 18 a.m.u., and μ(Fe–S) = 20 a.m.u.]. Therefore, we conclude that the observed large N-isotopic fractionations relative to those of S are a consequence of the distinct N speciation between the metallic phase and the silicate melt.

The difference in vibrational frequencies and reduced masses between the metal and silicate phases is higher when N is dissolved as N–H complexes (e.g., NH_3) than as molecular N_2. The basic equation for equilibrium isotopic fractionation for stable isotopes, derived from Bigeleisen and Mayer (30), Urey (31), and Young et al. (51), can be expressed as follows:

$$\Delta^{15}N^{metal-silicate} = \frac{1{,}000}{24} \cdot \left(\frac{h}{k_b T}\right)^2 \left(\frac{\Delta m}{m_{14}m_{15}}\right) \times \left[\left(\nu_N^{metal^2} - \nu_N^{silicate^2}\right)\left(\mu_N^{metal} - \mu_N^{silicate}\right)\right], \quad [8]$$

where h is Planck's constant (in joules per kelvin), k_b is the Boltzmann constant (in joules per hertz), T is temperature in kelvin, and ν_N^{metal} and $\nu_N^{silicate}$ denote the Raman vibration modes (in hertz) for the metal and silicate phases, respectively. From Eq. **8**, we estimate $\Delta^{15}N^{metal\ silicate}$ to be −4 to −24‰ for N dissolved as N_2 or NH_3 in the silicate glass, respectively. Eq. **8** only considers N speciation differences between phases and assumes the absence of N interactions between molecular groups within each metal or silicate phase (e.g., different structural units). In general, however, this assumption is not valid for silicate melts because strong intermolecular bonds influence isotopic exchanges, thereby leading to a significant underestimation of the isotopic fractionation between distinct phases (e.g., refs. 59, 67, 72, and 73). However, this calculation shows that larger N-isotopic fractionations between the metal and silicate phases are produced depending on whether N is dissolved as N–H complexes or as molecular N_2. Accordingly, we can assume that higher NH/N_2 ratios in the melt produce larger metal–silicate N-isotopic fractionations than when N is present in the melt mainly as N_2. The increasing stabilization of NH complexes with decreasing fO_2 (Fig. 2*B*) therefore increases the observed metal–silicate N-isotopic fractionation among HB samples (Fig. 3*C* and *SI Appendix*, Fig. S5). In contrast, the $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ value of A05, −25 ± 1‰, is significantly smaller than those of the Fe-rich

basalts at equal fO_2 values (Fig. 3). This discrepancy may be explained by the lower NH/N_2 ratio of the andesite compared with that of the Fe-rich basalts.

Although not observed in our glasses, N dissolution as nitrides in the silicate melt would lead to smaller metal–silicate N-isotopic fractionation than for N dissolved as N_2 or N–H complexes, given the small difference in vibration modes between Fe–N in metals and Si–N in silicates ($\nu_N^{metal} - \nu_N^{silicate} = 462\ cm^{-1}$).

Nitrogen Isotopic Fractionation during Core Formation

N partitioning data (this study; refs. 15–22, 38, 52, and 53) show that, during terrestrial core–mantle differentiation, a fraction of N must have been removed from the magma ocean into the core-forming metals (Fig. 1). This N segregation produced an isotopic fractionation that depleted the metallic phase and enriched the silicate mantle in ^{15}N and was fundamentally dependent on the fO_2 conditions of the proto-mantle. Recent models (24, 28, 74) propose that the Earth accreted from small and highly reduced materials (ΔIW −5) during the first stages of its formation (60 to 70% of its mass), then from larger and more oxidized bodies (ΔIW −2) toward the end of accretion. Thus, the studied fO_2 range (ΔIW −3.1 to −0.5) represents plausible conditions of metal–silicate equilibration during the later stages of accretion and core formation (24, 74). During progressive oxidation from ΔIW −3.1 to −0.5, while the fraction of Earth's N increased in core-forming materials, the N-isotopic fractionation between the segregating metal and the silicate mantle would likely have decreased. These concurrent processes can be modeled using an equilibrium model of Earth's core–mantle differentiation (16). We adapted an equilibrium model of core formation that assumes complete equilibrium between the silicate mantle and the forming core (16) to account for progressive metal–silicate equilibration. This progressive equilibration is represented by the ratio of the masses of the silicate mantle and the bulk Earth (BE), m^{mantle}/m^{BE}, which varied between 1 (precore) and 0.67 (present-day Earth). The total mass M_N of N in the silicate mantle or BE is calculated from the following:

$$M_N^{mantle,\ BE} = C_N^{mantle,\ BE} \cdot m^{mantle,\ BE}, \quad [9]$$

where $C_N^{mantle,\ BE}$ is the N concentration in the mantle or BE, with

$$C_N^{mantle} = C_N^{BE} \cdot \left[\left(m^{mantle}/m^{BE} \right)^{\left(D_N^{metal-silicate} - 1 \right)} \right]. \quad [10]$$

The evolution of the N-isotopic composition of the mantle $\delta^{15}N_{mantle}$ during core formation is expressed as follows:

$$\delta^{15}N_{mantle} = \delta^{15}N_{BE} - \Delta^{15}N^{metal-silicate} \cdot \left(1 - \frac{M_N^{mantle}}{M_N^{BE}} \right). \quad [11]$$

This model is primarily dependent on the N-isotopic composition of the BE, $\delta^{15}N_{BE}$, and, to a lesser extent, C_N^{BE}, necessitating assumptions regarding the nature of the accreting bodies that formed the Earth. Considering an enstatite chondrite origin for Earth's N (11) and assuming no N was lost during accretion, the C_N^{BE} value of the proto-Earth was 160 ppm (75). For $\delta^{15}N_{BE}$, we chose to explore the 2 most extreme $\delta^{15}N$ values measured in enstatite chondrites: −45 and −15‰ (13). Over the fO_2 range ΔIW −3.1 to −0.5 (i.e., using the N partition coefficients and isotopic fractionation values derived from our experiments), a proto-Earth with a $\delta^{15}N_{BE}$ value of −45‰ would result in a $\delta^{15}N_{mantle}$ value between −25 and +1‰ at the end of core formation depending on the fO_2, whereas a $\delta^{15}N_{BE}$ value of −15‰ would result in a $\delta^{15}N_{mantle}$ value between +5 and +31‰ (Fig. 4). The modeled trend is linear at ΔIW −3 but logarithmic at IW, such that the difference between the 2 trends

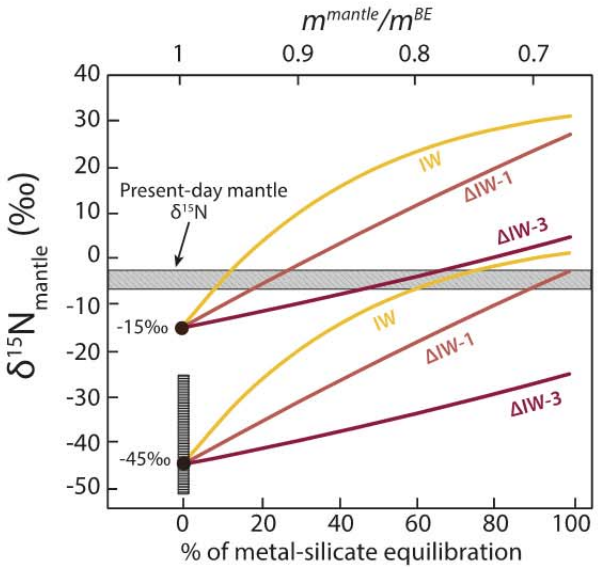

Fig. 4. Modeled $\delta^{15}N$ values of the silicate proto-mantle during core formation as a function of core–mantle equilibration and fO_2 conditions of the magma ocean. We explored 2 different $\delta^{15}N_{BE}$ values: the lowest (−45‰) and highest (−15‰) $\delta^{15}N$ values measured in enstatite chondrites (13). The respective values used for $D_N^{metal-silicate}$ and $\Delta^{15}N^{metal-silicate}$ were 7 and −49‰ at IW, 3.02 and −89‰ at ΔIW −1, and 0.2 and −257‰ at ΔIW −3.1 (Table 1). The present-day $\delta^{15}N$ value of the mantle is −5 ± 2‰ (gray bar; the thickness of the bar represents the 2σ SD), based on a compilation from diamonds and MORBs (3). This model assumes that $\Delta^{15}N^{metal-silicate}$ was not affected by Rayleigh distillation during the experiments, and thus only considers that the mantle's $\delta^{15}N$ value was modified by core–mantle fractionation without accounting for the effect of degassing. After 30% core–mantle (metal–silicate) equilibration, the modeled fO_2 variations account for a difference in the mantle $\delta^{15}N$ value of up to 27‰. The vertical bar between −51 and −25‰ represents the plausible range of $\delta^{15}N$ values of Earth's building blocks necessary to produce the present-day $\delta^{15}N_{mantle}$ value of −5 ± 2‰ at fO_2 conditions between ΔIW −3 and −0.5, assuming that core formation is the only process that fractionated N isotopes during the Earth's early history. At ΔIW −3.1, assuming a $\delta^{15}N_{BE}$ value of −25‰ for Earth's building blocks, complete metal–silicate equilibration is required to reach the present-day $\delta^{15}N_{mantle}$ value. In contrast, at IW, conditions under which N is siderophile, the present-day $\delta^{15}N_{mantle}$ value is attained at 60% metal–silicate equilibration from any source of N with a $\delta^{15}N_{BE} \geq -45$‰.

increases to a maximum of ~27‰ at ~60% metal–silicate equilibration, and then decreases to ~20‰ at 100% metal–silicate equilibration (Fig. 4). This simple model demonstrates that the present-day mantle's $\delta^{15}N$ value of −5‰ could have been produced by core–mantle differentiation, assuming that enstatite chondrites are Earth's primary building blocks and the source of terrestrial N (or if $\delta^{15}N_{BE}$ was between −51 and −25‰; Fig. 4). Nevertheless, the outcome of this model is mainly controlled by the value of $\delta^{15}N_{BE}$ (Fig. 4) and therefore the source of Earth's N, which remains a matter of debate (5, 76).

On the Origin(s) and Evolution of Terrestrial N

Because the N-isotopic signatures of solar system objects and reservoirs are highly variable (77), N isotopes are key tracers of the source of terrestrial volatiles. Among chondrites, only enstatite chondrites have negative $\delta^{15}N$ values [−45 to −15‰ (13)]. This fact led Javoy et al. (5) to suggest that enstatite chondrites are the source of Earth's N. An enstatite chondrite-like $\delta^{15}N$ value of the proto-Earth is consistent with the scenario presented by Li et al. (16) and herein: N segregation into the core during proto-Earth differentiation could have increased the $\delta^{15}N$ value of the silicate

mantle from very negative values (as low as −45‰) to −5‰. In addition, the range of $\delta^{15}N$ values in Archean diamonds is similar to that of present-day diamonds and MORBs (11), suggesting that the mantle acquired its $\delta^{15}N$ value of −5‰ before the Archean (16). This would support the idea of a very negative proto-Earth $\delta^{15}N$ signature, similar to that of enstatite chondrites, and the subsequent enrichment of the mantle in ^{15}N by an early process, for instance core formation (16), possibly combined with magma ocean degassing and/or N recycling (7).

Nitrogen degassing (as N_2 or NH_3; Fig. 3*A*) from the magma ocean to the primitive atmosphere could also have increased the $\delta^{15}N_{mantle}$ value from an enstatite chondrite N-isotopic signature to the present-day value. Considering the highest reported $\delta^{15}N$ value for enstatite chondrites (−15‰), only 30% of magma ocean degassing is required to increase $\delta^{15}N_{mantle}$ by 10‰ to the present-day value of −5‰ assuming a Graham's law relationship (Fig. 3*A*). On the other hand, from an enstatite chondrite $\delta^{15}N$ value of −45‰, more than 75% of the initial N of the Earth needs to be degassed to increase $\delta^{15}N_{mantle}$ by 40‰ to the present-day value (Fig. 3*A*). Considering the low solubility of N_2 at low pressure under reduced conditions [<0.2 ppm at 1 atm between ΔIW −2 and IW (56)], large fractions of the proto-Earth's initial N content could have been degassed from a reduced magma ocean (e.g., refs. 20 and 35). However, these considerations are dependent on N solubility variations with fO_2 and fH_2 (which control the stabilization of NH complexes and thus N solubility) in mafic to ultramafic melts, for which data are sparse. In comparison, N recycling via subduction is insufficient to increase $\delta^{15}N_{mantle}$ by more than 5‰, even if subduction was initiated 4 Ga (78). As both magma ocean degassing and core formation may have increased the $\delta^{15}N$ value of the magma ocean, the source of terrestrial N might have had a N-isotopic signature significantly more negative than −45‰.

The very low $\delta^{15}N$ values of some Archean diamonds [−25 to −39‰, compared with −12 to +6‰ in most other Archean diamonds (12, 79)] have been suggested to represent relics of primordial N that have been preserved in an undegassed reservoir. The existence of such a primitive, undegassed mantle reservoir has been proposed to explain the low $^4He/^3He$ and $^{21}Ne/^{22}Ne$ [i.e., low $(U+Th)/^3He$ and $(U+Th)/^{22}Ne$] values of ocean island basalts (OIBs) [see review by Moreira (80)], as well as the preservation of a chondritic Xe component in the deep mantle (81). However, OIBs, typically associated with mantle plumes, exhibit high $\delta^{15}N$ values (around +2‰) akin to surficial N-isotopic compositions (7), suggesting that at least some of the N in OIBs is derived from recycled surficial N. The low $\delta^{15}N$ signature of the inferred undegassed reservoir responsible for Archean diamonds must have somehow been maintained during metal–silicate fractionation and core formation. The stable isotopic (i.e., $\delta^{13}C$) signature of diamonds can vary widely as a result of the redox state of the C–O–H–N fluids/melts from which they form (82, 83). Therefore, the extremely low $\delta^{15}N$ values of some Archean diamonds (12, 79) may similarly reflect fO_2 heterogeneities in the Archean mantle, although the effects of fO_2 on N speciation and isotopic fractionation in diamonds remain unknown (82).

Another possible origin of terrestrial N arises from the combined study of N isotopes and noble gases among solar system bodies. Based on the solar-like Ne isotopic composition of the mantle, Marty (76) discussed the possibility that the mantle has preserved some solar N. This scenario implies that precursor grains accreted during Earth's formation were first irradiated by the solar wind and preserved their solar volatile isotopic signature during Earth's accretion and differentiation [$\delta^{15}N_{IFSW} \leq$ −240‰; IFSW: implantation-fractionated solar wind (84, 85)]. Alternatively, a primordial solar atmosphere could have been captured by Earth's gravity and dissolved into the early magma ocean [$\delta^{15}N_{solar}$ = −383‰ (e.g., ref. 86)]. Assuming a solar-like source of N for the proto-Earth, the mantle's N must have been significantly enriched in ^{15}N by N-isotopic fractionation during core–mantle differentiation, during magma ocean degassing (as N_2 and/or NH_3; Fig. 3*A*), and/or by the delivery of carbonaceous chondrites [$\delta^{15}N_{CC}$ = +15 to +55‰ (14)] during late accretion and the addition of the late veneer.

Conclusions

We studied metal–silicate N-isotopic fractionation over a fO_2 range consistent with the inferred conditions of Earth's core formation. Our results reveal large N-isotopic fractionations over fO_2 conditions spanning 3 orders of magnitude. Such large fractionations can be explained by the vastly different N bonds formed in metal and silicate phases. The particularity of N, compared with other isotope tracers of core formation, is that it forms N_2 molecules or NH complexes in silicate melts, whereas it bonds as Fe–N in metal alloys. The strong dependence of N-isotopic fractionation on fO_2 conditions is a consequence of the increased solubility of NH complexes in silicate melts under increasingly reducing conditions. We also demonstrated that the NH/N_2 ratio and the N-isotopic fractionation depend on melt composition. Planetary magma oceans are expected to be mafic (close to our Fe-rich basalts) to ultramafic. Ultramafic melts (SiO_2-poor and MgO-rich) are difficult to quench from *HP–HT* to ambient conditions. Therefore, to advance our understanding of the effect of melt composition on N speciation and isotopic fractionation for extrapolation to such ultramafic melts at core-forming reduced conditions, experimental studies need to be performed using silicate melts spanning a large range of polymerization degrees.

Metal–silicate N partitioning coefficients increase significantly with increasing *P–T* conditions (22) because N solubility in metal blobs increases (15). How *P–T* conditions affect N_2 and NH solubility in silicate melts, and thereby metal–silicate N-isotopic fractionation, remains to be experimentally constrained over a wide range of *P–T* conditions. Although isotopic fractionations decrease with increasing temperature [$\Delta^{15}N \propto 1/T^2$ (20, 21)], an increase of pressure over tens of gigapascals should increase isotopic fractionations by increasing bond stiffness (51). However, how pressure affects bond stiffness in silicate glasses versus in metal alloys remains to be studied. At *P–T* conditions more representative of core–mantle equilibration in the terrestrial magma ocean [0 to 40 GPa and 2,000 to 3,000 K (87)], the magnitude of N-isotopic fractionation is expected to be smaller than determined in this study since the effect of *T* should dominate that of *P*. Thanks to our analytical developments, the N-content and -isotopic ratios of small phases (<15 μm in diameter) can now be measured in high-pressure (>10-GPa) experimental samples, which will allow the determination of N-isotopic fractionations at *P–T* conditions more representative of core–magma ocean equilibration conditions.

We have highlighted the fundamental effect of fO_2 on the evolution of the mantle's $\delta^{15}N$ value during core formation. We showed that fO_2 variations of 3 log units can produce a $\delta^{15}N$ variation of >20‰ in the silicate mantle after only 30% metal–silicate equilibration (Fig. 4). The magnitude of the N-isotopic fractionation observed here during metal–silicate segregation, larger fractionations under more reducing conditions, suggests that large N-isotopic fractionations could have also occurred during other high-temperature stages of Earth's formation, such as accretion and magma ocean crystallization and/or degassing.

ACKNOWLEDGMENTS. We thank Etienne Deloule, Nordine Bouden, and Laurent Zimmermann for their assistance and support during SIMS and noble gas mass spectrometry analyses. We also thank Mathieu Roskosz, Laurent Tissandier, Guillaume Paris, and Guillaume Caro for fruitful discussions, and Robert Dennen for English editing. We appreciate the insightful comments by 2 anonymous reviewers, which helped us to improve the

manuscript. This work was supported by the European Research Council under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement 715028). M.L. was supported by the French Government Laboratory of Excellence Initiative ANR-10-LABX-0006 (ClerVolc Contribution 355). This is Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques–CNRS Contribution 2713.

1. B. Johnson, C. Goldblatt, The nitrogen budget of Earth. *Earth Sci. Rev.* **148**, 150–173 (2015).
2. M. Javoy, F. Pineau, D. Demaiffe, Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire). *Earth Planet. Sci. Lett.* **68**, 399–412 (1984).
3. P. Cartigny, B. Marty, Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection. *Elements* **9**, 359–366 (2013).
4. C. Thomazo, D. Papineau, Biogeochemical cycling of nitrogen on the early Earth. *Elements* **9**, 345–351 (2013).
5. M. Javoy, F. Pineau, H. Delorme, Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.* **57**, 41–62 (1986).
6. P. Cartigny, J. W. Harris, M. Javoy, Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: A study of δ^{13}C–N concentrations in diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* **185**, 85–98 (2001).
7. B. Marty, N. Dauphas, The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to present. *Earth Planet. Sci. Lett.* **206**, 397–410 (2003).
8. V. Beaumont, F. Robert, Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: A record of the evolution of atmosphere chemistry? *Precambrian Res.* **96**, 63–82 (1999).
9. G. Paris *et al.*, Nitrogen isotope record of a perturbed paleoecosystem in the aftermath of the end-Triassic crisis, Doniford section, SW England. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **11**, Q08021 (2010).
10. P. Cartigny, M. Ader, A comment on "The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to Present" by B. Marty and N. Dauphas [Earth Planet. Sci. Lett. 206 (2003) 397–410]. *Earth Planet. Sci. Lett.* **216**, 425–432 (2003).
11. M. Javoy, The birth of the Earth's atmosphere: The behaviour and fate of its major elements. *Chem. Geol.* **147**, 11–25 (1998).
12. M. Palot, P. Cartigny, J. W. Harris, F. V. Kaminsky, T. Stachel, Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from nitrogen and carbon stable isotopes in diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.* **357**, 179–193 (2012).
13. M. M. Grady, I. P. Wright, L. P. Carr, C. T. Pillinger, Compositional differences in enstatite chondrites based on carbon and nitrogen stable isotope measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2799–2813 (1986).
14. J. F. Kerridge, Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1707–1714 (1985).
15. M. Roskosz, M. A. Bouhifd, A. P. Jephcoat, B. Marty, B. O. Mysen, Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 15–28 (2013).
16. Y. Li, B. Marty, S. Shcheka, L. Zimmermann, H. Keppler, Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. *Geochem. Perspect. Lett.* **2**, 138–147 (2016).
17. C. Dalou, M. M. Hirschmann, A. von der Handt, J. Mosenfelder, L. S. Armstrong, Nitrogen and carbon fractionation during core–mantle differentiation at shallow depth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **458**, 141–151 (2017).
18. A. A. Kadik *et al.*, Formation of N–C–O–H molecules and complexes in the basalt-basaltic andesite melts at 1.5 GPa and 1400°C in the presence of liquid iron alloys. *Geochem. Int.* **55**, 151–162 (2017).
19. I. M. Speelmanns, M. W. Schmidt, C. Liebske, Nitrogen solubility in core materials. *Geophys. Res. Lett.* **45**, 7434–7443 (2018).
20. I. M. Speelmanns, M. W. Schmidt, C. Liebske, The almost lithophile character of nitrogen during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **510**, 186–197 (2019).
21. D. S. Grewal, R. Dasgupta, C. Sun, K. Tsuno, G. Costin, Delivery of carbon, nitrogen, and sulfur to the silicate Earth by a giant impact. *Sci. Adv.* **5**, eaau3669 (2019).
22. D. S. Grewal *et al.*, The fate of nitrogen during core-mantle separation on Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **251**, 87–115 (2019).
23. E. A. Schauble, Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 65–111 (2004).
24. D. C. Rubie *et al.*, Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **301**, 31–42 (2011).
25. J. Badro, J. P. Brodholt, H. Piet, J. Siebert, F. J. Ryerson, Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 12310–12314 (2015).
26. D. C. Rubie *et al.*, Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water. *Icarus* **248**, 89–108 (2015).
27. J. Wade, B. J. Wood, The oxidation state and mass of the Moon-forming impactor. *Earth Planet. Sci. Lett.* **442**, 186–193 (2016).
28. C. Cartier, T. Hammouda, M. Boyet, M. A. Bouhifd, J. L. Devidal, Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nat. Geosci.* **7**, 573–576 (2014).
29. B. O. Mysen, M. L. Fogel, Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure. *Am. Mineral.* **95**, 987–999 (2010).
30. J. Bigeleisen, M. G. Mayer, Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261–267 (1947).
31. H. C. Urey, The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* **1947**, 562–581 (1947).
32. M. M. Hirschmann, Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **341**, 48–57 (2012).
33. L. S. Armstrong, M. M. Hirschmann, B. D. Stanley, E. G. Falksen, S. D. Jacobsen, Speciation and solubility of reduced C–O–H–N volatiles in mafic melt: Implications for volcanism, atmospheric evolution, and deep volatile cycles in the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **171**, 283–302 (2015).
34. H. L. Zhang, P. A. Solheid, R. A. Lange, A. von der Handt, M. M. Hirschmann, Accurate determination of $Fe^{3+}/\sum Fe$ of andesitic glass by Mössbauer spectroscopy. *Am. Mineral.* **100**, 1967–1977 (2015).
35. M. M. Hirschmann, Constraints on the early delivery and fractionation of Earth's major volatiles from C/H, C/N, and C/S ratios. *Am. Mineral.* **101**, 540–553 (2016).
36. E. Leonova, J. Grins, M. Shariatgorji, L. L. Ilag, M. Edén, Solid-state NMR investigations of Si-29 and N-15 enriched silicon nitride. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **36**, 11–18 (2009).
37. A. V. Sobolev *et al.*, Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature* **531**, 628–632 (2016).
38. A. A. Kadik *et al.*, Solution behavior of reduced N–H–O volatiles in FeO–Na_2O–SiO_2–Al_2O_3 melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature. *Phys. Earth Planet. Inter.* **214**, 14–24 (2013).
39. A. von der Handt, C. Dalou, Quantitative EPMA of nitrogen in silicate glasses. *Microsc. Microanal.* **22** (suppl. 3), 1810–1811 (2016).
40. E. Füri, E. Deloule, C. Dalou, Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* **493**, 327–337 (2018).
41. J. Mosenfelder *et al.*, Nitrogen incorporation in silicates and metals: Results from SIMS, EPMA, FTIR, and laser-extraction mass spectrometry. *Am. Mineral.* **104**, 31–46 (2019).
42. N. Sugiura, Ion probe measurements of carbon and nitrogen in iron meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 393–409 (1998).
43. N. Sugiura, S. Zashu, M. Weisberg, M. Prinz, A nitrogen isotope study of bencubbinites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 987–996 (2000).
44. E. Médard, C. A. McCammon, J. A. Barr, T. L. Grove, Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H_2O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules. *Am. Mineral.* **93**, 1838–1844 (2008).
45. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1962).
46. J. Wade, B. J. Wood, Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78–95 (2005).
47. B. J. Wood, J. Wade, A. Norris, MetalAct Website (2017) http://norris.org.au/expet/metalact/. Accessed 19 February 2019.
48. H. S. C. O'Neill, S. M. Eggins, The effect of melt composition on trace element partitioning: An experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO_2 and MoO_3 in silicate melts. *Chem. Geol.* **186**, 151–181 (2002).
49. B. D. Stanley, M. M. Hirschmann, A. C. Withers, Solubility of COH volatiles in graphite-saturated martian basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **129**, 54–76 (2014).
50. H. L. Zhang, M. M. Hirschmann, E. Cottrell, M. Newville, A. Lanzirotti, Structural environment of iron and accurate determination of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios in andesitic glasses by XANES and Mössbauer spectroscopy. *Chem. Geol.* **428**, 48–58 (2016).
51. E. D. Young *et al.*, High-temperature equilibrium isotope fractionation of non-traditional stable isotopes: Experiments, theory, and applications. *Chem. Geol.* **395**, 176–195 (2015).
52. A. A. Kadik *et al.*, Influence of oxygen fugacity on the solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na_2O–SiO_2–Al_2O_3 melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400 °C. *Geochem. Int.* **49**, 429–438 (2011).
53. A. A. Kadik *et al.*, Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 melt and liquid iron alloy: Influence of oxygen fugacity. *Geochem. Int.* **53**, 849–868 (2015).
54. C. Dalou, C. Le Losq, M. M. Hirschmann, S. D. Jacobsen, E. Füri, Evolution of COHN volatile species in the magma ocean during core formation. *AGU Fall Meeting Abstr.* V31F-01 (2017). http://adsabs.harvard.edu/abs/2017AGUFM.V31F..01D. Accessed 12 December 2018.
55. M. Roskosz, B. O. Mysen, G. D. Cody, Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2902–2918 (2006).
56. G. Libourel, B. Marty, F. Humbert, Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4123–4135 (2003).
57. E. Soignard, P. F. McMillan, Raman spectroscopy of γ-Si_3N_4 and γ-Ge_3N_4 nitride spinel phases formed at high pressure and high temperature: Evidence for defect formation in nitride spinels. *Chem. Mater.* **16**, 3533–3542 (2004).
58. C. Kendall, E. A. Caldwell, "Fundamentals of isotope geochemistry" in *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, C. Kendall, J. J. McDonnell, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1998), pp. 51–86.
59. C. Dalou, C. Le Losq, B. O. Mysen, In situ study of the fractionation of hydrogen isotopes between aluminosilicate melts and coexisting aqueous fluids at high pressure and high temperature–Implications for the δD in magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **426**, 158–166 (2015).
60. J. Wu *et al.*, Origin of Earth's water: Chondritic inheritance plus nebular ingassing and storage of hydrogen in the core. *J. Geophys. Res. Planets* **123**, 2671–2712 (2018).
61. M. Roskosz *et al.*, Kinetic D/H fractionation during hydration and dehydration of silicate glasses, melts and nominally anhydrous minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **233**, 14–32 (2018).
62. B. O. Mysen, T. Tomita, E. Ohtani, A. Suzuki, Speciation of and D/H partitioning between fluids and melts in silicate-DOHCN systems determined *in-situ* at upper mantle temperatures, pressures, and redox conditions. *Am. Mineral.* **99**, 578–588 (2014).

63. B. Mysen, Experimentally-determined carbon isotope fractionation in and between methane-bearing melt and fluid to upper mantle temperatures and pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **445**, 28–35 (2016).
64. B. Mysen, Experimental *in-situ* carbon solution mechanisms and isotope fractionation in and between (C–O–H)-saturated silicate melt and silicate-saturated (C–O–H) fluid to upper mantle temperatures and pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **459**, 352–361 (2017).
65. B. Bourdon, M. Roskosz, R. C. Hin, Isotope tracers of core formation. *Earth Sci. Rev.* **181**, 61–81 (2018).
66. O. Namur, B. Charlier, F. Holtz, C. Cartier, C. McCammon, Sulfur solubility in reduced mafic silicate melts: Implications for the speciation and distribution of sulfur on Mercury. *Earth Planet. Sci. Lett.* **448**, 102–114 (2016).
67. J. Labidi *et al.*, Experimentally determined sulfur isotope fractionation between metal and silicate and implications for planetary differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **175**, 181–194 (2016).
68. W. R. Fenner, H. A. Hyatt, J. M. Kellam, S. P. S. Porto, Raman cross section of some simple gases. *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 73–77 (1973).
69. B. O. Mysen, S. Yamashita, N. Chertkova, Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature-amine groups and hydrogen fugacity. *Am. Mineral.* **93**, 1760–1770 (2008).
70. L. Lei, W. Yin, X. Jiang, S. Lin, D. He, Synthetic route to metal nitrides: High-pressure solid-state metathesis reaction. *Inorg. Chem.* **52**, 13356–13362 (2013).
71. B. Mysen, Silicate solution, cation properties, and mass transfer by aqueous fluid in the Earth's interior. *Prog. Earth Planet. Sci.* **5**, 1–18 (2018).
72. Y. Wang, S. X. Cody, D. Foustoukos, B. O. Mysen, G. D. Cody, Very large differences in intramolecular DH partitioning in hydrated silicate melts synthesized at upper mantle pressures and temperatures. *Am. Mineral.* **100**, 1182–1189 (2015).
73. C. Le Losq, B. O. Mysen, G. D. Cody, Intramolecular fractionation of hydrogen isotopes in silicate quenched melts. *Geochem. Perspect. Lett.* **2**, 87–94 (2016).
74. A. Morbidelli *et al.*, Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1309–1320 (2000).
75. E. A. Bergin, G. A. Blake, F. Ciesla, M. M. Hirschmann, J. Li, Tracing the ingredients for a habitable earth from interstellar space through planet formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 8965–8970 (2015).
76. B. Marty, The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **313**, 56–66 (2012).
77. E. Füri, B. Marty, Nitrogen isotope variations in the Solar System. *Nat. Geosci.* **8**, 515–522 (2015).
78. A. Mallik, Y. Li, M. Wiedenbeck, Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere–mantle system assessed by recycling in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **482**, 556–566 (2018).
79. P. Cartigny, S. Boyd, J. Harris, M. Javoy, Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: The mantle signature. *Terra. Nova* **9**, 175–179 (1997).
80. M. Moreira, Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth's volatiles. *Geochem. Perspect.* **2**, 229–230 (2013).
81. A. Caracausi, G. Avice, P. G. Burnard, E. Füri, B. Marty, Chondritic xenon in the Earth's mantle. *Nature* **533**, 82–85 (2016).
82. P. Cartigny, M. Palot, E. Thomassot, J. W. Harris, Diamond formation: A stable isotope perspective. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* **42**, 699–732 (2014).
83. H. Bureau, L. Remusat, I. Esteve, D. L. Pinti, P. Cartigny The growth of lithospheric diamonds. *Sci. Adv.* **4**, eaat1602 (2018).
84. K. Hashizume, M. Chaussidon, B. Marty, F. Robert, Solar wind record on the moon: Deciphering presolar from planetary nitrogen. *Science* **290**, 1142–1145 (2000).
85. S. Péron, M. Moreira, A. Agranier, Origin of light noble gases (He, Ne, and Ar) on Earth: A review. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **19**, 979–996 (2018).
86. B. Marty, M. Chaussidon, R. C. Wiens, A. J. G. Jurewicz, D. S. Burnett, A ^{15}N-poor isotopic composition for the solar system as shown by Genesis solar wind samples. *Science* **332**, 1533–1536 (2011).
87. D. Andrault *et al.*, Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history. *Earth Planet Sci. Lett.* **304**, 251–259 (2011).

Annexe 2

Les teneurs obtenues pour les compositions KH/C1 et KH/C2 ainsi que pour la majorité des composition de cette étude à IW -9.2 sont données dans le tableau suivant.

Echantillon	fO_2 (IW)	log fO_2	VG-5400 (v) Noblesse N (ppm)	SIMS N (ppm)
KH/C1	IW-6.8	-16.2	10.5 ± 0.3 (n)	18.4 ± 5.7
KH/C1	IW-8	-17.4	170 ± 2 (v)	62.8 ± 2.6
KH/C2	IW-8	-17.4	1061 ± 55 (v)	1451 ± 26
AND1	IW-9.2	-18.6	1782 ± 44 (n)	1460 ± 41
KH/C1	IW-9.2	-18.6	382 ± 10 (n)	243 ± 29
KH/C2	IW-9.2	-18.6	1798 ± 49 (n)	1862 ± 50
KH/C3	IW-9.2	-18.6	1701 ± 43 (n)	1811 ± 48
KH/C4	IW-9.2	-18.6	1053 ± 29 (n)	1067 ± 42
CC3	IW-9.2	-18.6	1837 ± 50 (n)	1741 ± 49

Annexe 3

EMPG - Clermont-Ferrand - 2018

Nitrogen solubility and speciation in silicate glasses

J. Boulliung[a], E. Füri[a], C. Dalou[a], Y. Marrocchi[a], L. Tissandier[a], M.-C. Caumon[b]

[a] Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS-UL, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

[b] Université de Lorraine, CNRS, CREGU, GeoRessources Laboratory, BP239, 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France.

Nitrogen isotopes are key tracers to investigate the origin of volatiles of planetary bodies because $^{15}N/^{14}N$ ratios show outstanding variability across the Solar System [Füri and Marty, 2015]. Therefore, a quantitative understanding of nitrogen incorporation into different materials (melt, glass, minerals, metal) is necessary to constrain the volatile evolution of planetary objects. However, only a few data on nitrogen solubility and behavior in silicate melts and glasses are available today. In this study, we investigate the nitrogen solubility in silicate melts as a function of the oxygen fugacity (fO_2) and chemical composition (i.e., NBO/T) using a one atmosphere, high temperature equilibration system under controlled nitrogen and oxygen partial pressures. Different melt compositions were investigated: basaltic (CMAS), rhyolitic, chondrule mesostasis, enstatite chondrite mesostasis. The oxygen fugacity was varied from IW-8 to IW. The nitrogen content of the quenched run products was determined by CO_2 laser-extraction, static-mass spectrometry (VG-5400) and by secondary ionization mass spectrometry (SIMS). Our new results demonstrate, that the nitrogen concentration increases linearly (from 1144.3 to 3252.8 ppm at IW-8) in silicate glasses with increasing melt polymerization (NBO/T) (from 0.206 to 0.494). Step-wise heating mass-spectrometry analyses reveal that nitrogen cannot be extracted from the glass at temperatures below 1000°C. Consistently, Raman spectroscopy results suggest that nitrogen is chemically incorporated into silica network by forming Si-N complexes in silicate glasses. More data are being acquired to investigate the combined effects of the oxygen fugacity and melt composition on the nitrogen solubility and speciation. These results are key for constraining the nitrogen incorporation into and release from silicate melts and glasses, and, ultimately, for improving our understanding of the nitrogen signature of planetary objects.

NEW NITROGEN STUDY IN SILICATE MELTS USING NOBLESSE HR - IMPLICATIONS ON NITROGEN SOLUBILITY IN THE UPPER TERRESTRIAL MAGMA OCEAN. J. Boulliung[1], E. Füri[1], and L. Zimmermann[1], [1]CRPG-CNRS, Univ. de Lorraine, Vandoeuvre-lès-Nancy, France (julienb@crpg.cnrs-nancy.fr).

Introduction: During its accretion and earliest evolution, Earth experienced partial or perhaps complete melting as a result of the heat provided by radioactive decay, energetic impacts, and core formation. Magma ocean (MO) in- or outgassing thus controlled the abundance and distribution of N within the young Earth. Knowledge of nitrogen (N) solubility in silicate melts is key for understanding the origin of terrestrial N and the distribution and exchanges of N between the atmosphere, the silicate magma ocean, and the core forming metal. This study involved constraints on the N behavior in silicate melts and will be focus on the developpment of a new Noblesse mass spectrometer technique for N content analyses on synthetic silicate glasses [1], [2].

Analytical methods: To place constraints on the incorporation mechanism(s) of N in silicate melts, we investigated the effect of the oxygen fugacity (fO_2) and melt composition on the N solubility throught N equilibration experiments at atmospheric pressure and high temperature (1425°C). Oxygen fugacity (expressed in log units reliative to the iron-wüstite buffer, IW) was varied from IW-9.2 to IW, and the melt compositions covered a wide range of polymerization degreees, defined by the NBO/T ratio (the number of non-bridging oxygen atoms per tetrahedrally coordinated cations). Bulk nitrogen abundances of the glasses was analyzed by CO_2 laser extraction static mass spectrometry. Two different mass spectrometers were implied in this study, the VG-5400 and the new Noblesse HR. The Noblesse from CRPG is equipped with three Faraday cups and four ion counter collectors, thus allowing N isotope data to be acquired in multi-collection mode (mass 28 ($^{14}N^{14}N$) on Fa2, mass 29 ($^{14}N^{15}N$) on Fa1, and mass 30 ($^{15}N^{15}N$) on IC0), the opposite of the VG-5400 working in peak-jumping mode only. These two mass spectrometers have the same mass resolution on their electron multipliers ($m/\Delta m \approx 600$) whereas the mass resolution on the Fraday collector is ~200 on the VG-5400 and ~600 on the Noblesse HR. Given the improved mass resolving power (~5280) of the Noblesse HR, the $^{12}C^{16}O$ and $^{12}C_2H_4$ peaks are partially separated from that of the $^{14}N_2$. Thus, our analytical procedure consisted of measuring the $^{12}C^{16}O$ and the $^{12}C^{16}O$ + $^{14}N_2$ signals in peak-jumping mode with a sensitivity of 1.70 ± 0.02 × 10^{-4} A/Torr at a trap current of 150 µA. Following data acquisition, which comprised 25 measurement cycles, the $^{14}N_2$ signal was obtained by correcting for the $^{12}C^{16}O$ contribution.

The N content results obtained by CO_2 laser extraction static mass spectrometry were compared to *in-situ* N content analyses by SIMS (CAMECA 1280 HR2) on the same glass chips in order to characterized new reference material for N content analyses.

First Results: The results obtained by CO_2 laser extraction static mass spectrometry and SIMS analyses are in good agreement. They highlight a fundamental control of the fO_2 (as observed by [3]) and the degree of polymerization of the silicate melt on the nitrogen solubility. The nitrogen contents of the glasses increased from 0.30 ± 0.10 ppm (NBO/T = 0.2) to 1.51 ± 0.27 ppm (NBO/T = 0.4) at IW, and from 15.6 ± 0.4 ppm in highly polymerized melts (NBO/T = 0.05) to 5847 ± 454 ppm in moderatly polymerized melts (NBO/T = 1.2; [4]) at IW –8.

Interpretations: We extrapolate our results to higher degrees of melt polymerization to constrain the behavior of N in the shallow part of a planetary magma ocean. A mafic to ultra-mafic magma ocean (NBO/T = 2–3.5) could have incorporated ~180 ppm to 2.1 wt.% N under reduced conditions (i.e., at IW –5 to IW –8). The N storage capacity of a reduced magma ocean in equilibrium with a N-rich atmosphere is thus significantly higher than the N content of the present-day terrestrial mantle, consistent with the notion that Earth has lost N to the atmosphere/space and/or that N is stored in its deep interior (i.e., transition zone, core).

References:

[1] Dalou et al. (2019), PNAS, accepted manuscript.

[2] Boulliung et al., under review, Geochim. Cosmochim. Acta.

[3] Libourel G. et al. (2003), Geochim. Cosmochim. Acta, 67, 4123-4135.

[4] Humbert F. (1998), Ph.D. dissertation.

Additional Information: A poster focus on the implications of these data will be presented during DINGUE VI workshop.

Nitrogen solubility in the upper terrestrial magma ocean: an experimental approach

J. BOULLIUNG[1]*, E. FÜRI[1], C. DALOU[1], L. TISSANDIER[1], L. ZIMMERMANN[1], AND Y. MARROCCHI[1]

[1]CRPG-CNRS, Univ. de Lorraine, Vandoeuvre-les-Nancy, France (*correspondence: julienb@crpg.cnrs-nancy.fr)

During its accretion and earliest evolution, Earth experienced partial or perhaps complete melting as a result of the heat provided by radioactive decay, energetic impacts, and core formation. Magma ocean (MO) in- or outgassing thus controlled the abundance and distribution of nitrogen (N) within the young Earth. In this study, we investigate the influence of the oxygen fugacity (fO_2) and melt composition on the N solubility in silicate melts through N equilibration experiments at atmospheric pressure and high temperature (1425°C). The oxygen fugacity (expressed with respect to the Fe-FeO (IW) buffer) was varied from IW-9.2 to IW, and the melt composition covered a wide range of polymerization degrees, defined by the NBO/T ratio (i.e., the number of non-bridging oxygen atoms per tetrahedrally-coordinated cations). The N content of the quenched run products (i.e., silicate glasses) was analyzed by both in-situ SIMS and bulk CO_2-laser extraction-static mass spectrometry. The results from the two methods are in good agreement. Furthermore, SIMS analyses demonstrate that the N concentration is homogenous across the glass spherules, confirming that equilibrium is reached between the gas and the melt during the 24-hour experiments.

The data obtained here highlight a fundamental control of both the fO_2 and the polymerization degree of the silicate melt on the N solubility. The N content at IW increases from 0.3±0.1 (NBO/T = 0.2) to 1.51±0.27 ppm (NBO/T = 0.4) and at IW-8 from 15.6±0.4 for highly polymerized melts (NBO/T = 0.05) to 5847±454 ppm for moderately polymerized melts (NBO/T = 1.2).

The new N solubility results provide constraints on the behavior of N in the shallow part of a MO. Mafic to ultramafic melts can incorporate up to 180 ppm to 2.1 wt.% N under reduced conditions (i.e., at IW-5 to IW-8). The N storage capacity of a reduced MO, in equilibrium with a N-rich atmosphere, is thus significantly higher than the N content of the present-day terrestrial mantle, suggesting that Earth has lost N to the atmosphere and/or space, or, alternatively, that N is stored in its deep interior (i.e., transition zone, core).

Résumé

L'azote (N) fait parti des éléments volatils (comme l'hydrogène et le carbone) essentiels à la vie sur Terre. Le comportement de cet élément lors des processus géologiques à haute température comme par exemple durant les processus magmatiques reste aujourd'hui très parcellaire. Cette thèse est centrée sur la solubilité, la spéciation et la diffusion de N dans les verres et silicates fondus dans le but de mieux comprendre comment cet élément se comporte lors de ces processus. La solubilité de N dans les silicates fondus a été étudiée pour différentes compositions et pour une large gamme de fO_2 (IW –8 à IW +4.1) à 1425°C et 1 atm. Les résultats montrent un effet majeur de la fO_2 et du degré de polymérisation des silicates fondus sur la solubilité de N. Ces nouvelles données suggèrent qu'un océan magmatique mafique à ultra-mafique aurait pu incorporer autant voir plus de N que ce qui est présent dans la Terre silicatée actuelle, supposant qu'une partie de N se soit échappée vers l'atmosphère ou que celle-ci est stockée dans la Terre profonde (i.e., manteau profond, noyau). Pour l'étude de la diffusion de N dans les verres et liquides silicatés, un développement expérimental et analytique a été nécessaire. Le premier coefficient de diffusion de N (sous la forme N^{3-}) dans les silicates fondus, à partir de diffusion uni-axiale, a été mis en évidence pour un liquide de type basalte à andésite (i.e., 4.2×10^{-8} $cm^2.s^{-1}$). Cette étude a aussi permis de mettre en évidence l'effet de la composition du liquide sur la vitesse de diffusion de N^{3-} dans les silicates fondus. Cette dépendance à la composition des silicates fondus est plus importante pour N^{3-} que pour l'argon (Ar). Cela implique que le rapport N/Ar peut alors être fractionné lors de processus magmatiques en conditions réductrices (e.g., durant l'océan magmatique terrestre).

Mots clés: azote, solubilité, spéciation, diffusion, silicates fondus, verres silicatés, océan magmatique, Terre primitive.

Abstract

Nitrogen (N) belongs to the volatile elements (like hydrogen and carbon) that are essential for life on Earth. The behavior of N during high temperature geological processes, such as during magmatic processes, remains poorly understood. This study focuses on N solubility, speciation, and diffusion in silicate glasses and melts to better understand the N behavior during these processes. N solubility in silicate melts was studied for different melt compositions and for a wide range of fO_2 (IW –8 to IW +4.1) at 1425°C and 1 atm. The data obtained highlight the fundamental control of fO_2 and the degree of polymerization of the silicate melt on N solubility. These new data suggest that a mafic to ultra-mafic magma ocean could have incorporated a similar or higher amount of N compared to the actual bulk silicate Earth, suggesting that N may have been to the atmosphere and/or stored in Earth's deep interior (i.e., deep mantle, core). For the study of N diffusion in silicate glasses and melts, experimental and analytical developments were necessary. The first diffusion coefficient of N (as N^{3-}) in silicate melts was determined from uni-axial diffusion experiments in a basaltic andesitic melt (4.2×10^{-8} $cm^2.s^{-1}$). The data highlight that N^{3-} diffusivity depends on melt composition. This dependence on the melt composition is more important than that of argon (Ar). Furthermore, N^{3-} diffusion is significantly slower than that of Ar in similar silicate melts, implying that N/Ar ratios can be fractionated during reducing magmatic processes (e.g., during Earth's magma ocean stage).

Keywords: nitrogen, solubility, speciation, diffusion, silicate melts, silicate glasses, magma ocean, primitive Earth.