

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE

Energie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers

Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS

THÈSE présentée par :

Fabien BERNADOU

soutenue le : **30 Novembre 2023**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : **Sciences de la Terre**

Etude de la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés en conditions magmatiques

THÈSE dirigée par :

Fabrice GAILLARD

Directeur de recherche, ISTO, CNRS, Orléans

RAPPORTEURS :

Mr LIBOUREL Guy

Professeur, Université Côte d'Azur, Nice

Mr SOSSI Paolo

Professeur, ETH Zürich (**Président du jury**)

JURY :

Mme DALOU Celia

Chargée de recherche, CRPG, Nancy

Mr KOGA Kenneth

Professeur, Université d'Orléans (Invité)

Mr ROSKOSZ Mathieu

Professeur, MNHN, Paris (Invité)

Table des matières

Remerciement.....	5
Avant-propos.....	8
Introduction	9
Questionnements sur l'azote.....	9
Chapitre 2 : État de l'art.....	11
I. L'atmosphère primitive de la Terre.....	11
II. Origine de l'azote terrestre.....	14
III. L'azote dans les silicates fondus	16
IV. L'azote dans les fluides HP HT.....	22
V. L'azote entre alliage métallique et liquide silicaté.....	25
VI. L'azote dans les minéraux.....	27
VII. Equilibres thermodynamiques dans les systèmes magmatiques riches en azote ...	31
Chapitre 3 : Matériels et méthodes utilisée	37
I. Guide de confection des échantillons avant expérimentation	37
1. Obtention d'un produit de départ homogène	37
2. Ajout de l'azote.....	37
3. Préparation de capsules / préparation d'une capsule	38
II. Expérimentation en autoclave à chauffage interne.....	42
1. Principe de fonctionnement.....	42
2. Nos expériences	44
III. Expérimentation en piston cylindre.....	48
1. Principe et fonctionnement.....	48
2. Nos expériences	49
IV. MEB (Microscope électronique à balayage)	52
1. Principe et fonctionnement.....	52
V. Microsonde électronique.....	53
1. Principe et fonctionnement.....	53
2. Programme pour les verres silicatés	53
3. Programme pour les métaux	54
VI. Sonde ionique (SIMS)	55
1. Principe et fonctionnement.....	55
2. Analyse de l'azote	56
VII. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	57
1. Principe et fonctionnement.....	57
Analyse des concentrations en eau (H ₂ O) et dioxyde de carbone (CO ₂)	59
VIII. Traitement des données.....	61

1. Routine obtention fO_2	61
2. Détermination des mélanges gazeux à l'équilibre	65
Chapitre 4 : Solubilité de l'azote dans les silicates fondus dans le système C-(H)-O-N et impact de la fO_2	69
I. Introduction	69
II. Conditions expérimentales	70
1. Compositions en éléments majeurs des silicates et des alliages	71
IV. Variation de la concentration en azote	75
Chapitre 5 : Solubilité de l'azote dans les silicates fondus dans le système C-H-O-N et impact de la fH_2/fO_2	76
I. Introduction	76
II. Conditions expérimentales	78
III. Caractérisation des produits expérimentaux	81
1. Composition en éléments majeurs des silicates et des alliages	81
2. fO_2 des expérimentations	84
3. Composition en élément volatile et détermination de la phase fluide	85
IV. Variation de la concentration en azote	90
Chapitre 6 : Solubilité de l'azote dans les liquides silicatés à basse pression en condition magma océan	92
I. Introduction	92
II. Conditions expérimentales	94
III. Caractérisation des produits expérimentaux	96
1. Composition en éléments majeurs des silicates et des alliages	96
2. fO_2 des expérimentations et atteinte de l'équilibre	99
3. Composition en éléments volatiles et détermination de la phase fluide	100
IV. Variation de la concentration en azote	103
Chapitre 7 : Atteinte à l'équilibre et saturation en fluide de nos expérimentations	104
I. Atteinte à l'équilibre	104
II. Saturation en fluide et détermination de la phase fluide	107
Chapitre 8 : Comparaison avec les données de la littérature à saturation en fluide et création de la base de données	110
I. Comparaison avec la littérature préexistante	110
II. Effet de la pression sur la concentration en azote	112
III. Effet de la fO_2 sur la concentration en azote	115
Chapitre 9 : Modélisation de la solubilité de l'azote en condition magmatique	118
I. Formalisme à deux espèces	118
1. Partie théorique	118
2. Calibration du modèle	120

3. Résultats de modélisation	122
II. Vers un formalisme à trois espèces.	124
1. Comparaison des données buffer en fH_2 avec les modèles préexistants.....	124
2. Partie théorique.....	128
3. Calibration du modèle	129
4. Résultats de modélisation	131
Conclusions et perspectives	139
Bibliographie	141
Annexes	145
I. Analyse in situ des fluides riches en azotes :	145
1. Présentation du montage expérimental	145
II. Nitrogen solubility in basaltic silicate melt - Implications for degassing processes	150
1. Introduction	151
2. Experimental and analytical techniques.....	152
3. Results	159
4. Discussion.....	162
5. Conclusion	168
Declaration of Competing Interest	168
Acknowledgements	168
References.....	169

« Comment veux-tu que la Terre tourne à l'endroit si nos cerveaux tournent à l'envers »

Blacko

Remerciements

Jamais facile l'exercice des remerciements... je vais essayer de faire tenir ça sur une page.
(PS : j'ai menti, j'ai un peu dépassé !)

Je commence par remercier Fabrice pour m'avoir confié cette thèse et pour son aide et son suivi actif tout au long de l'exercice. Je remercie aussi les membres du Jury d'avoir pris le temps de rapporter/examiner ce travail et de s'être déplacés pour la soutenance.

Merci à tous les membres du laboratoire ici et à Nancy avec qui j'ai pu collaborer au cours de ces presque 4 ans, Juan, Ida, Patricia, Sylvain, Philippe, Marielle, Evelyn, Yves, ... Merci également Esteban, Fred et petit Rémi pour ces moments de travail dans la bonne humeur à l'atelier ! Pour finir un merci tout particulier pour Aneta et Rémi, vous m'avez ouvert les portes du laboratoire et de l'expérimental il y a de ça un petit bout de temps durant mon stage de L3. Vous m'avez donné cette chance, vous m'avez formé, je n'oublierai jamais ça.

Merci aux collègues thésards, post doc et aux stagiaires avec qui j'ai passé de bons moments, Benjamin, Olivier, François, Ismaël, FX, Brian, Val, Alex, Thomas, Carla, Elena, Khadija, David, ... Vous êtes trop nombreux et j'ai trop peu de temps mais je n'oublierai pas les moments passés avec vous.

Merci à mes deux collègues de 4^{ème} année, Fédé on en aura passé un bon bout de chemin ensemble dans ce bureau, un vrai plaisir d'échanger avec toi dans les bons et mauvais moments ! Et toi Juju, on en aura chié mais on sera tous les deux arrivés au bout... que de bons moments partagés, des rigolades, des discussions/disgressions et une sacrée complicité !

Maintenant la famille.

Merci à toute ma gigantesque famille. Quel pied de faire partie de ces deux familles merveilleuses et de pouvoir participer à ces réunions de famille. La grand-mère, les oncles, tantes, cousins et cousines, vous êtes trop nombreux pour que j'ai le temps de vous remercier sans écrire une thèse dans la thèse mais vous comptez tous énormément pour moi... et bien sûr je n'oublierai jamais les souvenirs de ceux qui ne sont plus là, ils sont indélébiles.

Maman et papa, merci pour tout. D'abord de m'avoir donné la chance d'être là, de vivre cette vie, je suis le fruit de ce que vous êtes. Merci pour tout votre soutien, votre aide et votre bienveillance durant cette thèse. Merci sœurlette, pour le soutien, les relectures et tout le reste ! Les discussions de deux heures au téléphone, les escapades à la montagne avec Raph, ... J'espère avoir plus de temps maintenant pour venir vous voir. Je vous aime.

Damien, je ne savais pas trop où te placer, mon ami d'enfance, mon meilleur ami, mon frère. On a vécu tellement de choses ensemble avant et durant cette thèse. Partagé tellement de moments intenses et inoubliables. Merci d'avoir toujours été là pour moi dans les bons et les mauvais moments, j'espère que tous nos futurs projets se réaliseront et qu'on continuera de vivre cette vie tous les deux encore longtemps.

Après avoir vécu pleinement ces 4 dernières années, avec tous leurs tumultes, je crois que je peux le dire oui, la vie n'est pas un long fleuve tranquille. L'essentiel dans cette tempête est de savoir garder le cap, avoir de bons ancrages et suivre les étoiles les plus brillantes de notre ciel, celles qui nous font grandir et avancer.

Encore une fois merci pour tout et comme l'a si joliment chanté Ben Howard « Keep your head up, Keep your heart strong » (il mériterait des remerciements lui aussi tiens !)

Avant-propos

J'ai décidé de rédiger cette thèse de façon chronologique, surtout dans les chapitres de résultats et de discussions, tout en gardant une structure scientifique. Ainsi la thèse commence par une introduction générale et la mise en place du questionnement scientifique. Le chapitre 2 est un état de l'art étendu sur le comportement de l'azote dans les magmas. Le chapitre 3 correspond à la description de techniques d'expérimentations, d'analyses, et de calculs utilisés durant la thèse. Les chapitres 4, 5, et 6 sont les chapitres de résultats et viennent dans leur ordre d'acquisition durant la thèse. Les chapitres 7, 8 et 9 sont des discussions, tout d'abord générales (chapitre 7) puis spécifiques aux deux modèles développés durant la thèse (chapitre 8 et 9). La thèse se termine sur une conclusion générale ainsi que des perspectives liées à des questionnements soulevés durant la thèse et encore non résolus. A noter que dans ce manuscrit l'accent est mis sur la création d'un modèle de solubilité de l'azote dans le liquide silicaté, des applications liées au dégazage seront présentées durant la soutenance.

Introduction

Questionnements sur l'azote

L'azote est l'élément le plus concentré dans notre atmosphère ($\approx 78\%$) et il joue un rôle dans beaucoup de processus de surface ainsi que dans les organismes vivants et est donc un paramètre important à prendre en compte quand on parle de concept d'habitabilité. Il est cependant l'un des volatiles les moins étudiés en contexte profond. Ce manque de données peut être expliqué par sa faible concentration dans les conditions oxydantes du magmatisme actuel, allant du ppm à quelques dizaines de ppm dans les liquides silicatés selon la pression et donc la profondeur de ce dernier. Cette faible concentration implique un faible impact sur les dynamismes éruptifs et une faible proportion du dégazage volcanique vis-à-vis d'autres volatiles tels que l'eau ou le dioxyde de carbone. Un deuxième point induit par cette faible concentration est la difficulté d'analyse nécessitant des outils analytiques de grande résolution tels que la sonde ionique.

L'étude de l'azote dans les magmas est pourtant d'un grand intérêt pour répondre à des questions fondamentales concernant la genèse de notre atmosphère et la formation des premières molécules organiques (Fig. 1). De même une bonne compréhension du cycle de l'azote totale (surface + profondeur) s'avère au même titre que l'eau et le dioxyde de carbone être un enjeu important afin de contraindre des bilans et quantifier les flux globaux d'azote.

La grande inconnue sur les échanges d'azote entre magma et atmosphère est le phénomène de dégazage des liquides silicatés, cela implique de contraindre la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés pour de larges gammes de conditions magmatiques (P-T-fO₂). En effet, mieux comprendre comment l'azote se solubilise nous permet de remonter, en ayant connaissance des conditions présentes à un instant t de l'histoire de la Terre, au mécanisme de solubilisation de l'azote dans les liquides silicatés et de discuter de scénario de dégazage de cet azote dans notre atmosphère. Ce genre d'approche est très utile sur Terre pour contraindre l'arrivée de l'azote dans notre atmosphère et en se basant sur les expériences de Miller et Urey (Miller, 1953; Miller and Urey, 1959) pour contraindre sa disponibilité dans un mélange gazeux permettant la synthèse de molécules organiques tels que les acides aminés.

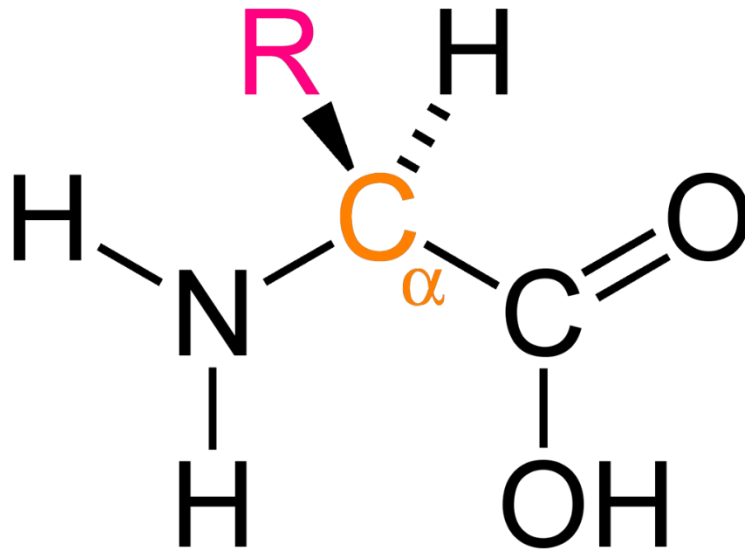


Figure 1: Structure générique d'un acide L- α -aminé, classe d'acides aminés majeure en biochimie entrant notamment dans la constitution des protéines. (wikipedia)

Un autre point important avec l'azote sur Terre est son déficit (Hirschmann, 2016; Johnson and Goldblatt, 2015; Marty, 2012) vis-à-vis d'autres éléments volatiles (C par exemple), du potentiel matériel ayant fournis cet élément durant l'accrétion. La question ici est de comprendre si ce déficit est lié à de gros réservoirs profonds, à des phénomènes d'impacts majeurs durant les stades d'accrétions ayant réinitialisé la composition de notre atmosphère primordiale ou bien à de la fractionation dans les petits corps (planétésimaux) ayant formé notre planète.

Ce mémoire cherche à répondre de la façon la plus complète possible à la question du dégazage de l'azote et donc de sa solubilité dans les liquides silicatés d'un point de vue quantitatif et qualitatif (spéciation). La présence d'azote étant possible dans l'atmosphère mais également dans des couches profondes et réduites du magma océan.

Chapitre 2 : État de l'art

Ce chapitre est un tour d'horizon de la littérature. Il commence par le contexte général de la formation de l'atmosphère de la Terre puis s'oriente vers la thématique de l'élément y étant le plus concentré, l'azote. L'origine de l'azote sur Terre, ces différentes formes dans les différents réservoirs terrestre et pour finir une petite partie thermodynamique pour aborder la modélisation de la solubilité de l'azote.

1. L'atmosphère primitive de la Terre

Les données sur l'atmosphère Hadéenne de la Terre sont rares en raison de l'absence de roche conservée de cette époque. La plupart des données sont tirées de l'étude de zircons très anciens (4,3 à 4,1 Ga). En se basant sur l'étude de ces zircons, l'environnement terrestre Hadéen semble présenter une hydrosphère (Mojzsis et al., 2001; Wilde et al., 2001), du graphite provenant possiblement d'une biosphère (Bell et al., 2015 ; $\approx 4,1$ Ga) et une croûte felsique (liée à la présence de minéraux granitiques en inclusion $\approx 4,5$ Ga) (Harrison et al., 2017). L'atmosphère quant à elle était dépourvue en O_2 et riche en CO_2 et N_2 (Catling and Zahnle, 2020; Dalou et al., 2022).

Pour l'Archéen, la compréhension de l'atmosphère passe par l'étude géochimique de paléosol, de sédiments et de minéraux anciens ou encore d'inclusions fluides dans des roches. L'atmosphère archéenne est de façon générale décrite comme étant une atmosphère très faiblement oxygénée. Un résumé (Catling and Zahnle, 2020) a été produit au sujet de cette atmosphère anoxique archéenne. Cela s'explique dans les sédiments par :

- L'absence de formation dite redbeds (formation sédimentaire riche en fer oxydé)
- Le manque de témoins d'oxydations (rouille) de minéraux présents dans les sédiments de rivière tels que la sidérite ($FeCO_3$), l'uraninite (UO_2) ou la pyrite. (Rasmussen et al., 1999, Johnson et al., 1998)
- La faible concentration en éléments lessivés par altération oxydante puis transportés par les rivières (Scott et al., 2008 ; Large et al., 2014 ; Stüeken et al., 2012)
- Des sédiments continentaux non appauvris en molybdène (Stüeken et al., 2012)
- Un océan profond contenant des ions Fe^{2+} (Konhauser et al., 2017)
- L'absence de fractionnement du soufre entre sulfure continentaux et sulfate charrié par les rivières jusque dans les océans (Habicht et al., 2002 ; Crowe et al., 2014)

L'oxygénation globale de l'atmosphère a commencé avec le boom du GOE (great oxidation event) au début de l'éon Protérozoïque il y a $\approx 2,4$ Ga (Fig. 1).

Le carbone dans l'atmosphère présent avant le GOE se présente sous la forme de CO_2 , CH_4 , CO . Le CO_2 est majoritaire cependant la $p\text{CO}_2$ est fluctuante allant de 10 à 510 fois le niveau atmosphérique présent (Sheldon, 2006 ; Kanzaki et Murakami, 2015). Le CO_2 quitte l'atmosphère sous la forme de pluie acide sur les continents ou de carbonate dans les océans.

Le CO est peut être abondant à l'archéen car il est consommé par des microbes, cependant le niveau de CO a pu fluctuer avec des apports extraterrestres (comètes de glace riche en CO ou matière organique)

Pour l'azote, son origine est archéenne $<1,1$ bar à 3,5 Ga (Marty et al., 2012). L'espèce majoritaire est N_2 mais d'autres gaz sont présents tels que N_2O provenant de la dénitrification ou encore HNO provenant de la réaction d'hydrogène avec du monoxyde d'azote. NO et NO_2 sont aussi relevés sous forme de trace car peut être stables dans les conditions rédox de cette époque. La présence de NH_3 et HCN ($\approx 10^2$ ppmv à l'archéen) est supposée et celle de NH_4^+ est observée dans des phyllosilicates (3,8 Ga) enrichis en NH_4^+ . A cette époque le cycle de l'azote va de la fixation de N_2 biologique puis de l'enfouissement, à la subduction de minéraux réfractaires riches en ammonium (NH_4^+).

L'atmosphère basse archéenne est riche en Hydrogène, une partie de cet hydrogène est convertie en méthane par l'intermédiaire de la réaction $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (méthanogenèse) (Wolfe et Fournier, 2018 ; Ueno et al., 2006 ; Kral et al., 1998). H_2 y est l'un des principaux gaz à effet de serre et est utilisé dans le cadre de la photosynthèse en milieu anoxique (Canfield et al., 2006).

Le soufre se retrouve également dans l'atmosphère archéenne sous la forme d'aérosol réduit (S_8) ou d'aérosol oxydé (H_2SO_4) selon les conditions rédox (Zahnle et al., 2006), ces gaz retiennent les rayons UV mais les conditions de T en surface ($<50^\circ\text{C}$) sont insuffisantes pour le concentrer de façon à créer une couche protectrice (Kasting et al., 1989)

L'atmosphère archéenne a également pu contenir dans ces hautes strates à certaines périodes un mix de CH_4 , CO_2 , N_2 qui sous l'action du rayonnement UV aurait formé une brume « fertile » contenant des molécules organiques (Trainer et al., 2006).

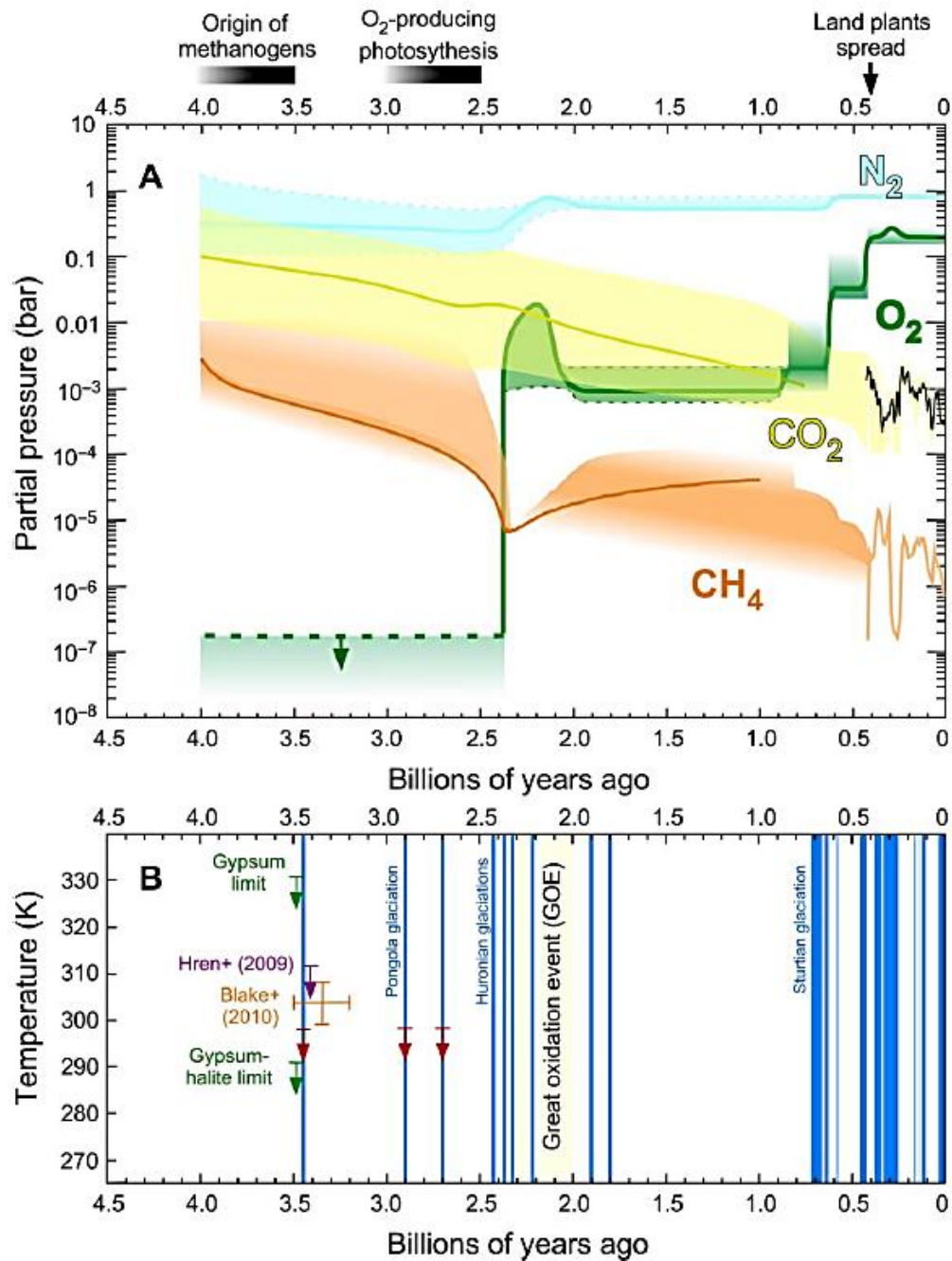


Figure 2 : Evolution atmosphérique post-Archéenne dans le contexte de l'évolution biologique et des contraintes sur la température globale moyenne à l'Archéen (d'après Catling et Zanhle., 2020).

II. Origine de l'azote terrestre

Les isotopes d'un élément sont couramment utilisés pour tracer la ou les sources d'un élément chimique, les processus en lien avec cet élément ainsi que ses différents réservoirs. Pour l'azote, les deux isotopes utilisés couramment sont le ^{14}N et le ^{15}N . Ces deux isotopes sont dits stables, c'est-à-dire qu'ils n'ont pas de radioactivité décelable. Le rapport utilisé en cosmochimie est $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$. La valeur de ce rapport pour la Terre ($\approx 3,7 \cdot 10^{-3}$) est très proche du rapport observé pour les chondrites carbonées (Marty, 2012; Marty et al., 2016). Ces observations sur le $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ de la Terre sont reportés sur les Figures 3a et 3b.

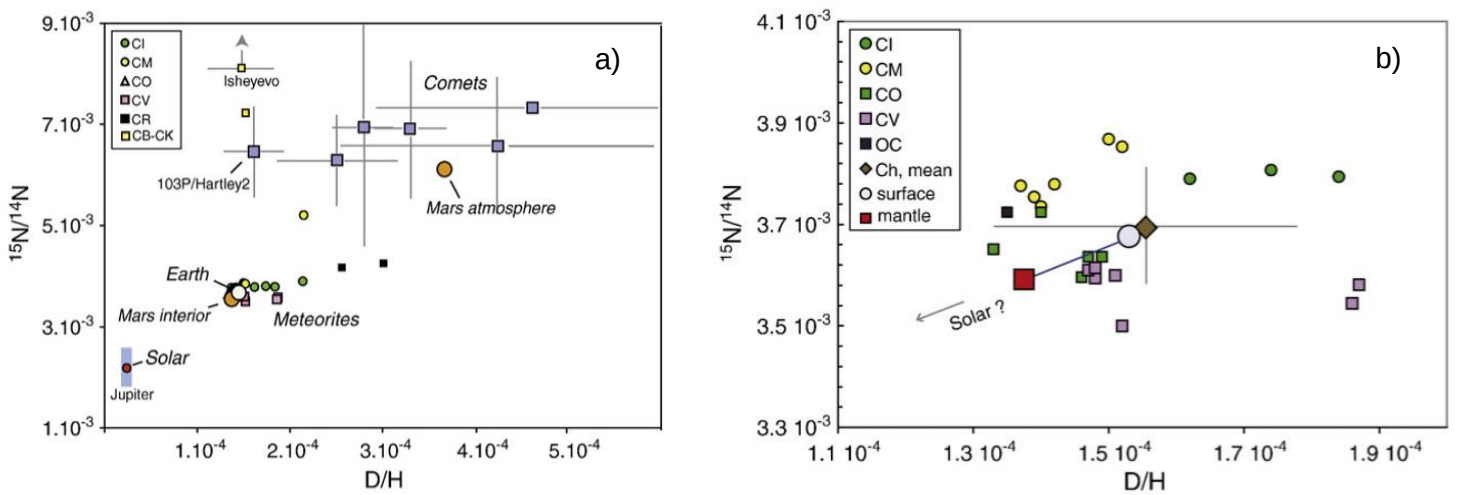


Figure 3 : (a) Rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ et D/H de la Terre comparé à d'autres objets du système solaire, (b) même figure que la (a) mais centrée sur la Terre et ses potentiels sources d'azote. (D'après Marty et al., 2012)

En regardant plus attentivement les signatures isotopiques ($\delta^{15}\text{N}$) de chaque réservoir terrestre, on peut constater un fractionnement isotopique. Cette signature isotopique représente l'écart entre d'abondance entre deux isotopes, ici de l'azote, dans un échantillon en comparaison à une valeur standard (de référence) suivant la formule :

$$\delta^{15}\text{N}(\text{‰}) = \left(\frac{^{15}\text{N}_{\text{échantillon}}}{^{15}\text{N}_{\text{standard}}} - 1 \right) * 1000$$

Sur la Figure 4 sont reportées les signatures isotopiques de différents objets extraterrestres, ainsi que la signature isotopique de différents réservoirs terrestres. Le 0 est représenté par la signature de notre atmosphère. Les signatures isotopiques des réservoirs endogènes actuels que sont les MORB et les OIB sont compris entre les deux end-members, chondrite carbonée

- chondrite enstatite. Une première conclusion pourrait être de dire que la source de l'azote sur Terre n'est pas unique mais correspond à un mix entre deux end-members. La réalité est peut-être autre, ces signatures isotopiques correspondent à des réservoirs qui sont témoins de mélanges plus ou moins importants et donc de fractionnement en liens avec des phénomènes tel que le recyclage en zone de subduction. La signature isotopique de ces deux réservoirs se rapproche de celles des réservoirs de surface via les phénomènes d'assimilation

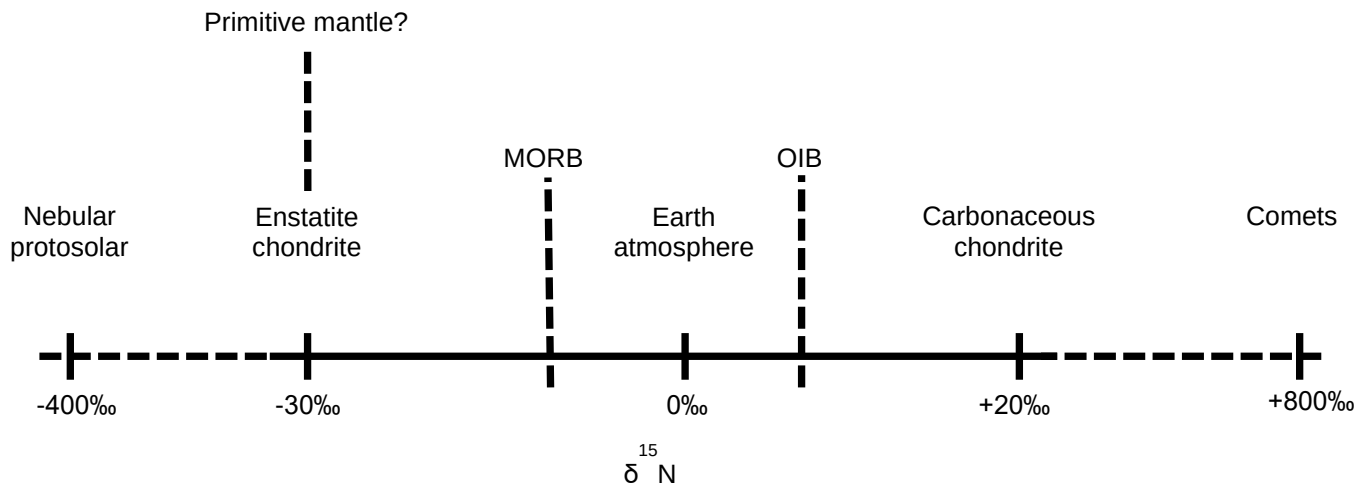


Figure 4 : $\delta^{15}\text{N}$ de différents objets extraterrestres comparés aux valeurs de différents réservoirs terrestres. Le 0 représentant la valeur de l'atmosphère terrestre, on distingue que la signature isotopique de la plupart des réservoirs terrestres a des valeurs variant entre les chondrites à enstatite et les chondrites carbonées.

(e.g. croûte, atmosphère). Ces hypothèses de recyclage et assimilation ont cependant été récemment remis en question dans les articles (Labidi et al., 2020), Labidi et al., 2021 et (Labidi, 2022) venant investiguer l'isotopie de l'azote dans les réservoirs OIB, MORB et en subduction. Ces études viennent contrebalancer l'hypothèse des mélanges et conclut que les réservoirs OIB et MORB se sont très peu mélangés et ont des signatures isotopiques indépendantes des réservoirs de surfaces, remettant en cause l'efficacité du recyclage via subduction et étant plutôt liés à des phénomènes internes à la Terre.

Pour finir, certains rares diamants contenant des inclusions de liquide silicaté, montrent des valeurs encore plus déplétées en ^{15}N que les MORB (-5‰), ces diamants dont les inclusions montrent des $\delta^{15}\text{N}$ à -30‰, correspondant à la signature des chondrites à enstatite (Javoy et al., 1986), sont caractérisés comme étant des témoins du manteau primitif de la Terre et souligneraient donc une origine de l'azote provenant des chondrites à enstatites. (Cf. Geochemical perspectives volume 9 number 2)

III. L'azote dans les silicates fondus

Dans le silicate fondu, l'azote est étudié selon deux axes majeurs. Le premier concerne la quantification des teneurs en azote, le deuxième concerne l'identification des espèces azotées. Pour décrypter le comportement de l'azote les auteurs font varier des conditions expérimentales telles que la pression, la température, la fO_2 , la composition du liquide silicaté et la fH_2 .

A pression atmosphérique, le contenu en azote dans un silicate fondu type MORB est variable et dépend de la fO_2 . Pour une fO_2 allant de l'air, oxydant, à IW-1,3, réducteur, l'azote est peu soluble et les concentrations sont constantes ($<1\text{ppm}$) (Fig. 5).

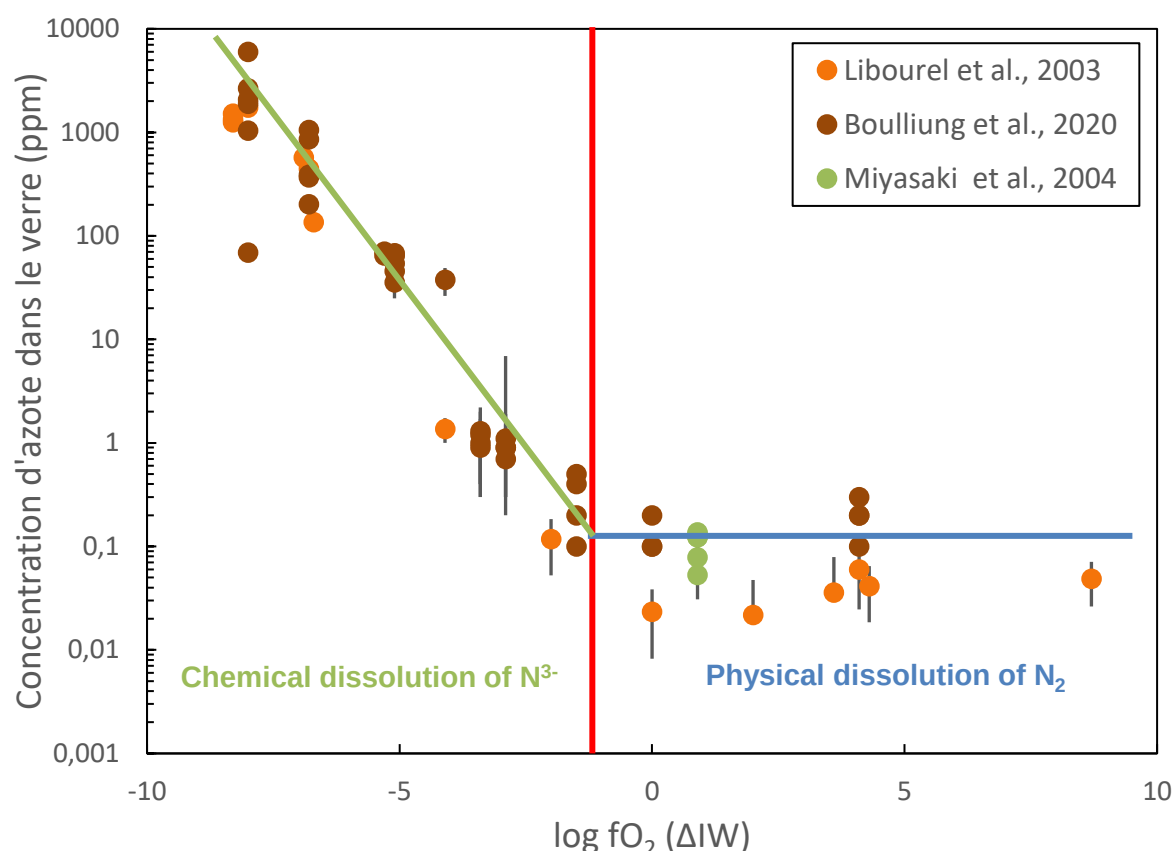


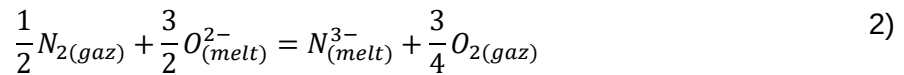
Figure 5 : Variation de la concentration en azote dans les liquides silicatés en fonction de la fO_2 à une atmosphère dans le système C-O-N. Matérialisation des domaines de prédominance des deux espèces majoritaires N_2 en bleu et N^{3-} en vert.

L'espèce dominante observée est la molécule de diazote N_2 (Libourel et al., 2003) dissoute suivant la réaction :

$$N_{2(gaz)} = N_{2(melt)} \quad 1)$$

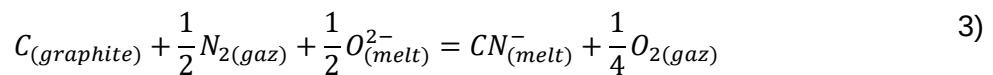
Le diazote se trouve dans les interstices laissés vides du liquide silicaté (Libourel et al., 2003). Il n'est pas directement lié avec le réseau du silicate fondu, la dissolution est dite physique et dépend d'un autre paramètre qui est la porosité ionique (nombre et taille des pores à l'échelle de la structure moléculaire du liquide).

Pour une fO_2 inférieure à IW-1,3, la concentration en azote dans le liquide silicaté augmente de quatre ordres de grandeur jusqu'à atteindre un palier à ≈ 1500 ppm pour une $fO_2 = IW - 7$ (Fig. 5). Cette augmentation rapide est due au changement d'espèce dissoute dominante qui devient N^{3-} , suivant la réaction :



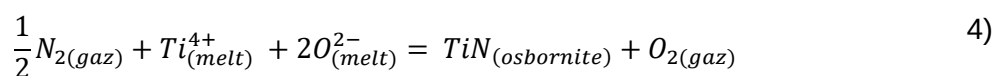
L'azote sous cette forme est soluble chimiquement, il vient se lier au réseau du liquide silicaté par le biais des oxygènes non-pontants (Libourel et al., 2003). L'azote est dissout sous la forme de l'ion nitrure : N^{3-} .

La présence de carbone dans le système peut aussi amener à la dissolution de l'azote sous la forme de cyanure CN^- (Libourel et al., 2003), suivant cette réaction :

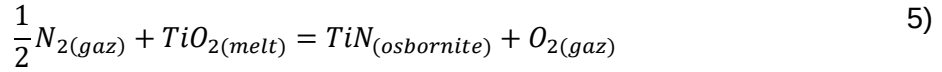


Ces réactions sont valables en milieu réduit et dans le système C-N-O sans hydrogène.

Le processus chimique qui vient tamponner dans le système C-N-O les concentrations en azote dans le liquide silicaté en dessous de $fO_2 = IW - 7$ est la cristallisation d'osbornite (Libourel et al., 2003). Ce minéral de formule TiN vient cristalliser suivant cette réaction :



Ou



La cristallisation de l'osbornite est liée à une saturation en N dans le liquide silicaté. Or en réduisant la fO_2 en dessous du tampon IW, la concentration en ion N^{3-} et Ti^{3+} dans le liquide silicaté augmente jusqu'à atteindre la saturation pour une valeur de fO_2 égale à IW-7. A partir de cette valeur de fO_2 le système devient triphasé (fluide, liquide silicaté et osbornite) et une prolongation de la baisse de la fO_2 entraîne uniquement une augmentation de la proportion de la phase TiN (Libourel et al., 2003), jusqu'à épuisement du Ti.

On retrouve ce contrôle redox sur la solubilité de l'azote dans les expériences sous pression entre magmas mafiques plus complexes, contenant de l'hydrogène (C-H-O-N). Dans ces systèmes, les fO_2 sont contrôlées par des méthodes de types buffer solide (double capsule) ou en imposant la présence d'un alliage de fer liquide (4GPa). Pour une fO_2 proche du manteau actuel (FMQ) la solubilité de l'azote dans le liquide silicaté est basse ≈ 1 ppm et correspond à la dissolution physique de la molécule N_2 .

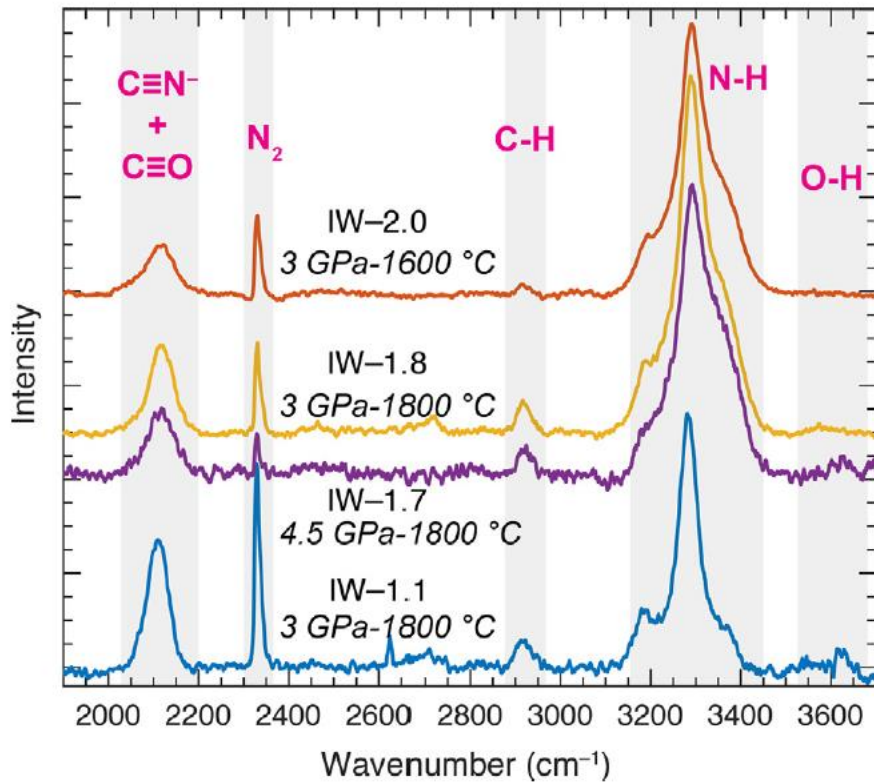
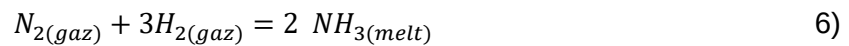
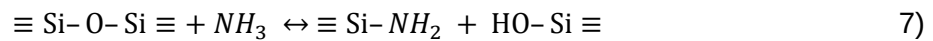


Figure 6 : Spectre raman d'échantillons de silicates fondus riches en azote synthétisé à différentes pressions et températures (D'après Grewal et al., 2020). On observe la présence dans ces échantillons réduits de l'azote sous deux formes majoritaires qui sont N_2 et NH_3 .

Pour ces mêmes conditions mais à des fO_2 inférieures à IW et en présence d'hydrogène, la solubilité de l'azote dans le liquide silicaté augmente fortement jusqu'à atteindre plusieurs pourcent poids (Kadik et al., 2015, 2013, 2011). Cette forte augmentation semble liée à un changement du mécanisme de dissolution de l'azote et implique des interactions entre l'azote et l'hydrogène. Les espèces obtenues par réaction entre azote et hydrogène sont NH_3 , NH_4^+ , NH_2^- observables au RAMAN formant un pic vers $\approx 3300\text{cm}^{-1}$ (Fig. 6). Cela implique pour ce système plus complexe (C-H-O-N), par rapport au système C-O-N précédemment décrit, qu'un nouveau paramètre vienne jouer sur la solubilité de l'azote dans nos verres, c'est la fH_2 . Plus la fugacité en H_2 sera grande plus l'azote pourra être solubilisé dans le liquide silicaté (Mysen et al., 2008) sous la forme d'espèce NH par l'intermédiaire de réactions telles que celle-ci :



L'espèce dominante en milieu réduit devient NH_3 formant possiblement



par interaction chimique avec le réseau du liquide silicaté (Kadik et al., 2015). D'autres espèces comme NH_4^+ , NH_2^+ (modificateur de réseau) ou NH_2^- sont identifiées (Kadik et al., 2015 ; Mysen et al., 2008). Retenons aussi que malgré la faible valeur de fO_2 , N_2 est toujours présent dans le liquide silicaté et augmente avec l'oxydation du système et du rapport NBO/T ; mais il se trouve en bien plus faible concentration que NH_3 selon Kadik et al. (2015).

D'autres paramètres, tels que la température, la pression ou la composition du silicate fondu ont été soulignés comme ayant un impact direct sur la solubilité de l'azote.

L'impact de la composition ou degré de polymérisation du silicate fondu, nommé NBO/T, sur le comportement de l'azote dans les silicates fondus a quant à lui été abordé récemment dans le papier de (Boulliung et al., 2020). Cette étude, à une atmosphère et 1425°C , utilise 6 produits de départ de NBO/T et donc de composition chimique variée, allant d'échantillon de NBO/T similaire au magma océan, à des échantillons bien plus polymérisés (i.e. NBO/T proche de 0). La conclusion majeure de l'étude est que l'effet du NBO/T n'est visible qu'en condition extrêmement réduite (i.e. $<IW-7$). Pour ces conditions extrêmement réductrices une augmentation du NBO/T et donc une diminution du degré de polymérisation du silicate fondu entraîne une forte augmentation de la concentration en azote dissout (Fig. 7). Ceci est expliqué dans l'étude comme résultant de la dissolution chimique de N^{3-} venant se lier à l'oxygène non pontant du système. Cette observation est très intéressante cependant les fO_2 rencontrées durant les stades les plus réduits de la Terre indiqueraient plutôt des conditions $>IW-5$ (Wood et al., 2006).

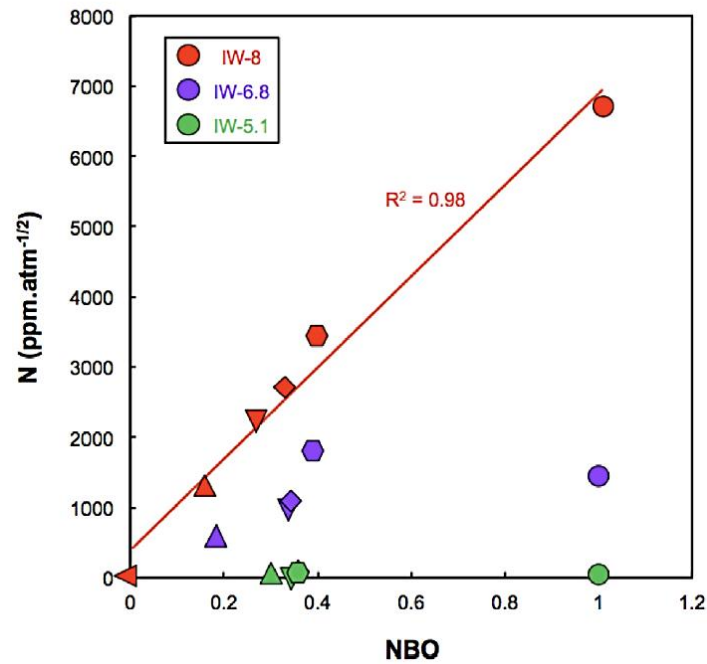


Figure 7 : Impact du nombre d'oxygène non pontant dans la structure du silicate fondu sur la concentration en azote de ce dernier. Les silicates les plus polymérisés se trouvent à droite, proche de 0, les liquides les moins polymérisés se trouvent à gauche. Les résultats sont reportés pour différentes fO_2 . (D'après Boulliung et al., 2020)

Pour la température, l'effet n'est que très rarement mis en avant, car passant pour un paramètre de second ordre. Une étude récente (Keppler et al., 2022) a pu isoler l'effet de ce paramètre sur la solubilisation de l'azote. Les résultats sont très intéressants car on peut voir

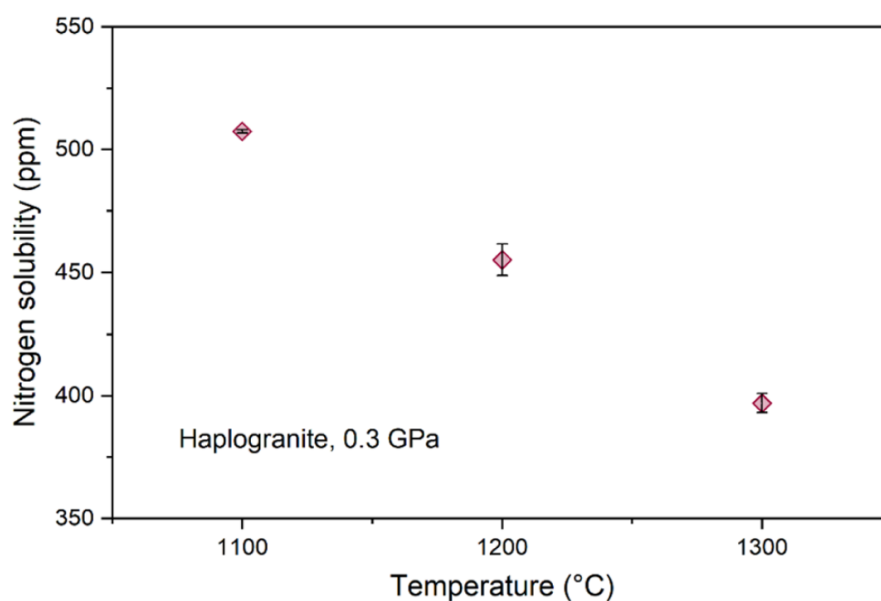


Figure 8 : Variation de la concentration en azote dans le silicate fondu en fonction de la température pour un haplogranite à 0.3 GPa (D'après Keppler et al., 2022).

qu'une augmentation de la température a pour effet de baisser la concentration en azote dans le silicate fondu de façon linéaire (Fig. 8). Cependant comme souligné dans ce même article l'effet de T ($^{\circ}\text{C}$) est complexe car il s'inverserait pour des pressions supérieures à 1 GPa. Ce changement d'impact est expliqué dans cet article par le changement d'entropie de la phase fluide. Une augmentation de la température va favoriser le partage de l'élément, ici l'azote, dans la phase à plus forte entropie. Or en suivant le raisonnement d'une augmentation de la pression on passe d'un gaz à basse pression (faible densité + haute entropie) qui coexiste avec le liquide silicaté à plus faible entropie à un fluide beaucoup plus dense à hautes pressions (densification + entropie plus proche de celle du liquide silicaté). L'augmentation de la température favorisant la phase avec la plus grande entropie, entraîne ici une augmentation de la concentration d'azote dans le liquide silicaté à haute pression.

Pour la pression, on observe un effet linéaire et positif, une augmentation de la pression entraîne une augmentation de la concentration en azote dans le silicate fondu (Fig. 9). Ce paramètre sera retraité en fin de l'état de l'art, plus en profondeur, dans une partie thermodynamique des équilibres silicates fondus/fluides sous la forme de pression partielle.

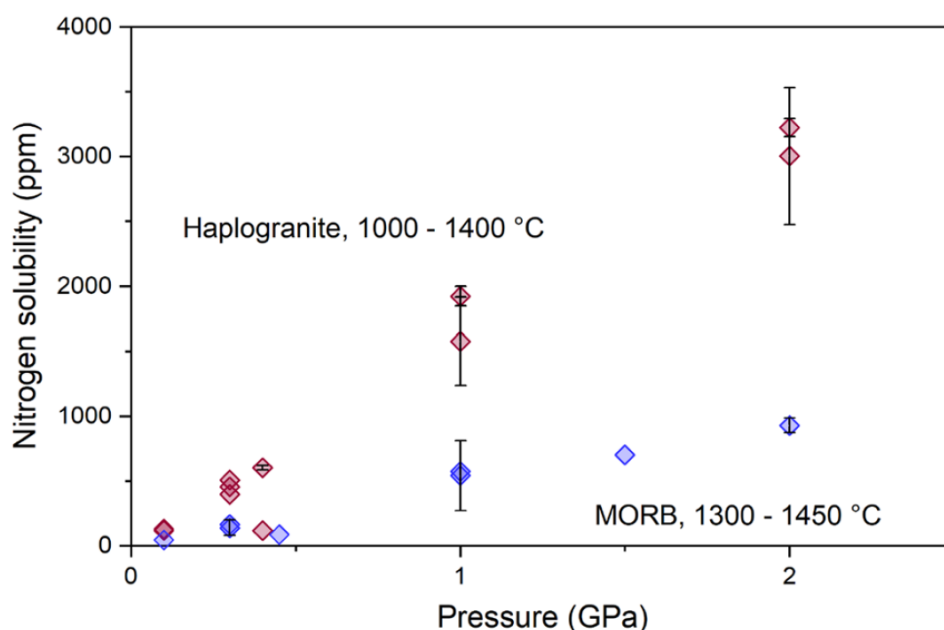
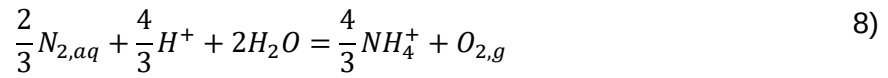


Figure 9 : Impact de la pression sur la concentration en azote dans le silicate fondu pour deux compositions, MORB et Haplogranite (D'après Keppler et al., 2022).

IV. L'azote dans les fluides HP HT

La recherche sur l'azote dans les fluides, sous haute pression et haute température est récente et découle de questionnements liés aux fluides actuels profonds, au gaz volcanique et à la composition de l'atmosphère primitive de la Terre et à son évolution au cours des temps géologiques.

Des études se basant sur des calculs thermodynamiques existent sur les fluides mantelliques (Mikhail et al., 2017; Mikhail and Sverjensky, 2014). L'étude de 2014 vise à déterminer la spéciation de l'azote dans un fluide aqueux supercritique en faisant varier, fO_2 , pression, température, et concentration en azote dans le fluide et pH. Les deux espèces considérées sont N_2 et NH_4^+ . L'équilibre utilisé comme base pour leurs calculs thermodynamiques est



Ayant pour constante

$$\log K = \log \frac{a_{NH_4^+}^{\frac{4}{3}} * fO_{2,g}}{a_{N_2,aq}^{\frac{2}{3}} * a_{H^+}^{\frac{4}{3}} * a_{H_2O}^2} \quad 9)$$

En résumé leur modèle montre que l'espèce NH_4^+ est dominante dans des fluides acides pour des valeurs de fO_2 inférieures au tampon FMQ (fayalite, magnétite, quartz). Il montre également l'impact de la pression, de la température et de la concentration en azote. Une augmentation de la pression favorise l'apparition de NH_4^+ à des fO_2 plus oxydantes que FMQ. A l'inverse une augmentation de la concentration en azote dans le fluide et/ou de la température entraîne un déplacement du domaine de prédominance de NH_4^+ vers des fO_2 plus réduites.

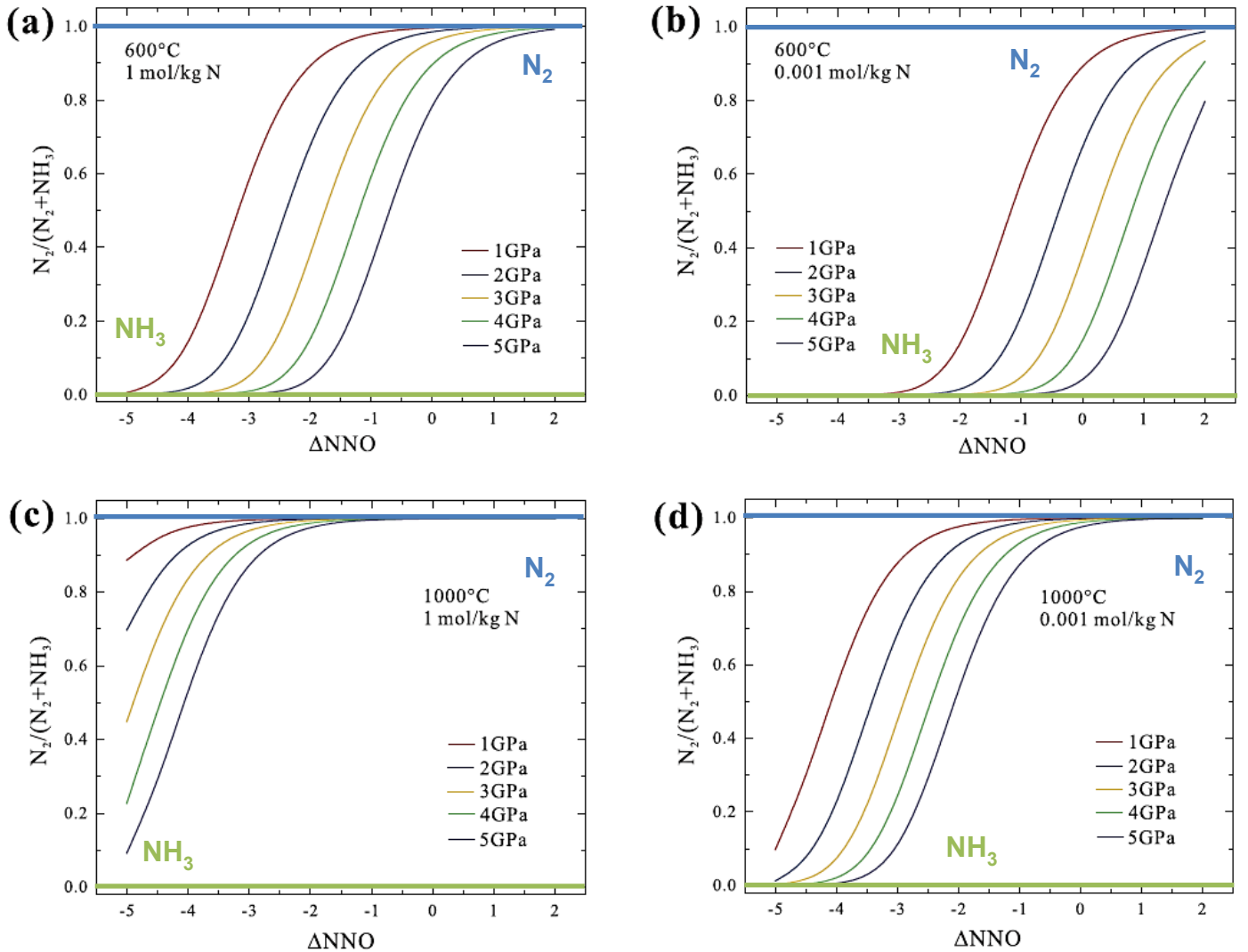


Figure 10: Variation de la fraction de N_2 dans le fluide en fonction de la variation de paramètre tels que la fO_2 , la concentration en N du fluide, la température ou encore la pression (D'après Chen et al., 2019)

D'autres études, expérimentales, existent. Celle de (Li and Keppler, 2014), qui analyse par spectroscopie des inclusions fluides riches en azote dans des olivines et quartz après expérimentation (post mortem). Il existe aussi l'étude in situ de (Chen et al., 2019) combinant expérimentation haute pression en enclume diamant et spectroscopie raman. Cette deuxième étude se situe dans un système vapeur N-H-O. L'azote y est observé sous la forme N_2 et NH_3 avec deux domaines de prédominances distincts. Pour des fluides à l'échelle lithosphérique, par exemple en zone de subduction, la proportion de NH_3 et de N_2 dépend des paramètres de fO_2 , de température et de concentration totale en azote dans le fluide ou encore de la pression (Fig. 10). Une diminution de la fO_2 entraîne une augmentation du rapport X_{NH_3}/X_{N_2} , en d'autres termes, la baisse de la fO_2 augmente la proportion de NH_3 dans la phase fluide. A fO_2 constante le rapport X_{NH_3}/X_{N_2} diminue avec une augmentation de la température, mais également avec l'augmentation de la concentration en azote totale dans le fluide (Fig. 10).

L'étude in situ plus récente (Chen et al., 2019; Dalou et al., 2022b) a observé la spéciation de l'azote dans un fluide aqueux sous pression. Cette étude a été réalisée par spectroscopie RAMAN sur des fluides placés dans une cellule enclume diamant. La solution étudiée est constituée d'hydroxylamine (NH₂OH) qui se dissocie en :



La phase fluide qu'ils observent est essentiellement constitué de N₂, NH₃, H₂O, H₂. Les conditions expérimentales sont de 800°C et 2GPa. La principale observation de cette étude in situ est que N₂ est l'espèce privilégiée à haute température, alors que NH₃ domine à basse température. Cette observation est tirée après conversion du rapport d'intensité RAMAN NH₃/H₂O et N₂/H₂O en rapport molaire. Cette étude replace ensuite leurs résultats in situ vis-à-vis des résultats obtenus par *Li et Keppler, 2014* post mortem. L'observation principale faite grâce à leurs résultats in situ est que les données concernant la constante de la réaction

$$Kf = \frac{f_{NH_3}^2 * f_{O_2}^{1.5}}{f_{N_2} * f_{H_2O}^3} \quad (11)$$

ainsi que le domaine de stabilité thermodynamique de NH₃ pour l'étude de *Li et Keppler, 2014* sont surestimés.

Cette étude confronte également ces données avec un modèle de spéciation et en tire des fractions de NH₃ et N₂ variant en fonction de la température, de la pression, de la fO₂ et de la concentration en azote dans le fluide. Ils observent que la proportion de N₂ dans le fluide augmente avec une augmentation des paramètres de température, de fO₂ et de concentration en azote, résultat similaire aux observations obtenues par calcul de *Mikhail et al., 2014*.

L'étude in situ de la spéciation d'espèces volatiles dans les fluides est un des axes de développement du laboratoire. Soutenues par le projet PlanEx, de nouvelles techniques mêlant expérimentation à haute pression et température et analyse in situ sont développées (ex : autoclave couplé à spectroscopie RAMAN). L'analyse in situ RAMAN de l'azote dans les fluides est un point qui a été abordé durant la thèse et qui sera présent en annexe.

V. *L'azote entre alliage métallique et liquide silicaté*

L'étude de l'azote dans les métaux a pour but de répondre des questionnements sur les hétérogénéités de signature isotopique du N dans les différents réservoirs terrestres, ainsi qu'au déficit d'azote sur Terre vis-à-vis d'autres éléments tels que le carbone (Hirschmann et al., 2016) présents dans les matériaux d'accrétions (chondrites). De nombreuses études portant sur le partage de l'azote entre métal et silicate en conditions magmatiques ont tenté de quantifier l'azote pouvant être contenu dans des alliages métalliques (Fe-C, Fe-Ni, ...) fondus. L'hypothèse testée ici étant de lier le déficit en azote de la Terre (atmosphère + manteau) à une possible séquestration d'azote dans le noyau durant la différenciation des enveloppes terrestres.

Différentes études existent et cherchent à couvrir une grande gamme de conditions de la différenciation des enveloppes terrestres ainsi que de la ségrégation du noyau (Dalou et al., 2017, 2019a; Dasgupta et al., 2022; Grewal et al., 2019; Roskosz et al., 2013; Speelmanns et al., 2018, 2019). Les conditions relevant de cette ségrégation sont atteintes grâce à l'usage d'outils expérimentaux tels que des enclumes diamants, multi-enclumes ou pistons cylindres, permettant d'atteindre des températures supérieures à 1500°C et plus de 10kbar de pression.

Le partage de l'azote entre métaux et silicates dépend de beaucoup de paramètres. Si le coefficient de partage, $D_N^{(\text{métal/silicate})}$ augmente, on tend vers des conditions pour lesquelles l'azote devient plus sidérophile, c'est-à-dire que l'azote vient préférentiellement se stocker dans le métal. Si ce ratio diminue, au contraire, l'azote devient plus lithophile.

Une augmentation de la pression, de la fO_2 , de la dépolymérisation du silicate fondu, entraîne une augmentation du $D_N^{(\text{métal/silicate})}$, l'azote devient donc plus sidérophile. A l'opposé, une augmentation de la température ainsi que de la concentration en S et Si entraîne une diminution du D_N et donc rend l'azote plus lithophile (Cf Fig. 11 ; Grewal et al., 2019).

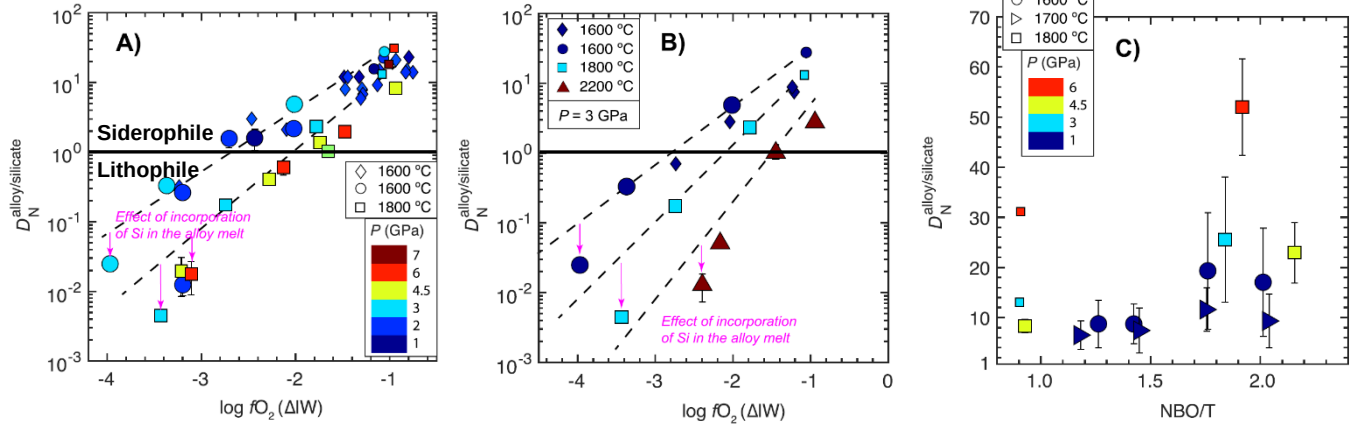


Figure 11 : $D_N(\text{métal/silicate})$ pour un alliage de Fe-Ni-N-C±S±Si, à saturation en graphite, en fonction de (A) fugacité de l'oxygène et pression, (B) fugacité de l'oxygène et température, et (C) NBO/T et pression. Les lignes en pointillés représentent la tendance de la diminution de $D_N(\text{métal/silicate})$ avec la diminution du $\log fO_2$ tandis que les flèches roses délimitent l'effet supplémentaire de l'incorporation de Si dans l'alliage fondu dans des conditions extrêmement réductrices. (D'après Grewal et al., 2019)

Ces effets des différents paramètres cités dans la figure 11 sont d'ailleurs vérifiés par les points de la littérature ayant travaillé sur un sujet similaire dans la figure 12.

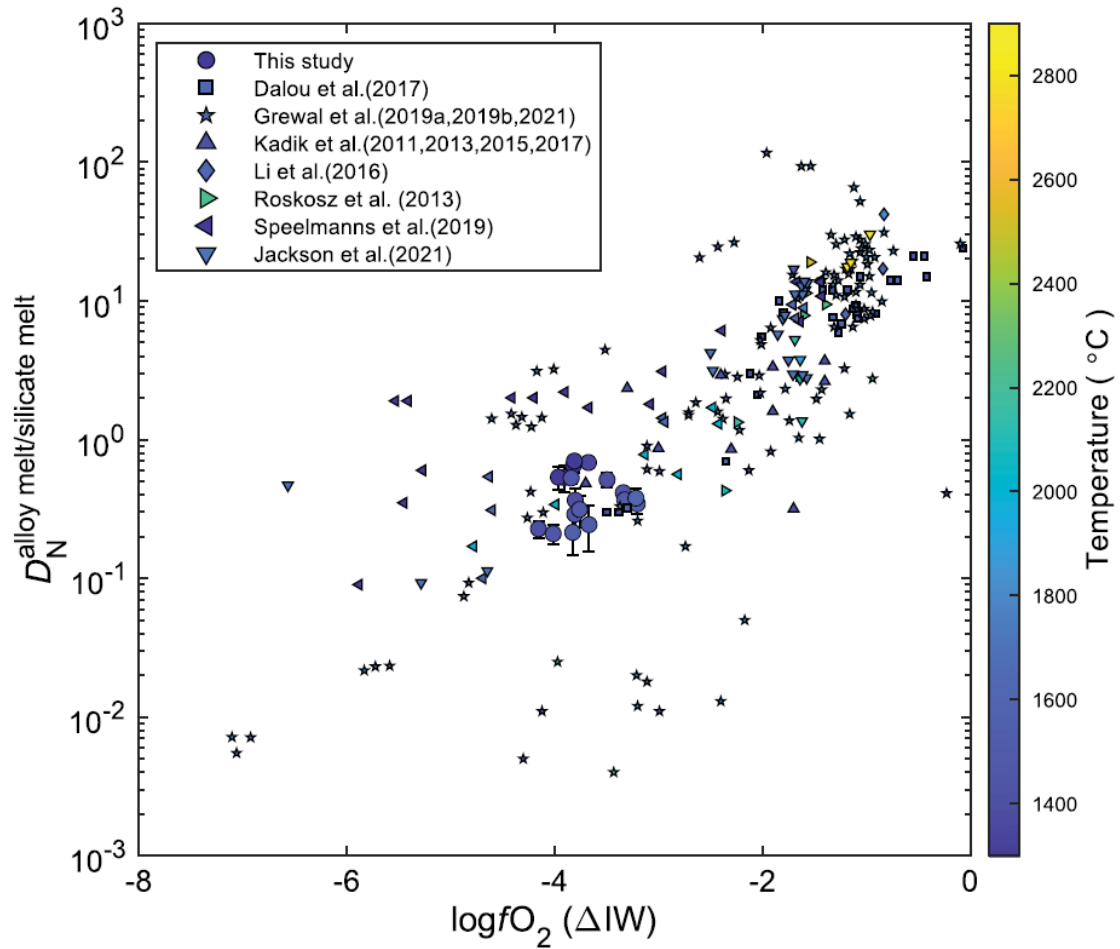


Figure 12 : Variation du coefficient de partage de l'azote entre métal et silicate en fonction du $\log$ de la fO_2 pour différentes études (D'après Dasgupta et al., 2022)

VI. *L'azote dans les minéraux*

Différentes études ont été consacrées à l'assimilation de l'azote dans les minéraux présents sur Terre dans différents contextes. Les questionnements reposent sur les thématiques de recyclage de l'azote entre surface et profondeur, via les zones de subduction, mais également sur la quantification du réservoir d'azote profond possible que représentent les minéraux mantelliques.

Ici commençons par l'étude du recyclage de l'azote entre surface et profondeur via la subduction. L'azote est en surface considéré comme étant un élément majoritairement volatile très présent dans notre atmosphère sous différentes formes tels que les NO_x et le diazote (N_2). Dans les zones de subduction l'azote est incorporé dans les minéraux du slabs plongeant. Essentiellement sous forme de NH_4^+ dans les micas blancs par substitution avec les ions K^+ (Harris et al., 2022). Les chlorites, minéral très présent dans les facies à schiste vert, sont aussi citées comme étant de possible hôtes pour l'azote, cependant son rôle n'a pas encore été étudié de façon assez élargie en termes de contexte et de zone d'étude. Le flux d'azote recyclé en zone de subduction via les minéraux de la croûte océanique subduite est estimé à environ de 0.6 à 2.4×10^{11} (dernières estimations de Harris et al., 2022).

Penchons-nous maintenant sur l'assimilation de l'azote dans les minéraux présents dans le manteau. Dans le manteau supérieur, l'azote peut être incorporé dans différentes phases minérales que sont, la forstérite, l'enstatite, le diopside ou encore le pyrope (Li et al., 2013). Pour la forstérite, l'assimilation d'azote semble favorisée par la présence de conditions réductrices ($\approx \text{FeFeO}$) ainsi que par de fortes pressions et températures, cela indique que les olivines présentes dans le manteau inférieur ont une capacité de stockage d'azote plus grande que celle du manteau supérieur, liée notamment aux conditions plus réduites en profondeur. Pour le diopside, l'enstatite et le pyrope un effet similaire est observé, la réduction des conditions de $f\text{O}_2$ ainsi qu'une augmentation de la pression et de la température augmentent la solubilité de l'azote (Li et al., 2013). Tous ces résultats tendent à démontrer que les minéraux étudiés ici sont des réservoirs bien plus efficaces dans les conditions du manteau profond (i.e. haute pression et condition plus réductrice).

Pour des minéraux présents plus profondément dans notre manteau, wadsleyte, ringwoodite (transition zone) et bridgmanite, perovskite (manteau inférieur), les paramètres majoritairement investigués sont la pression et la température. Pour les minéraux de la zone de transition, on note qu'une augmentation de la température entraîne une augmentation de la solubilité de l'azote (Fig.13). Pour la pression en revanche l'effet est moins marqué, suivant les interprétations de l'article de (Yoshioka et al., 2018) une augmentation de pression entraîne une augmentation de la solubilisation de l'azote dans la wadsleyte mais pas dans la ringwoodite.

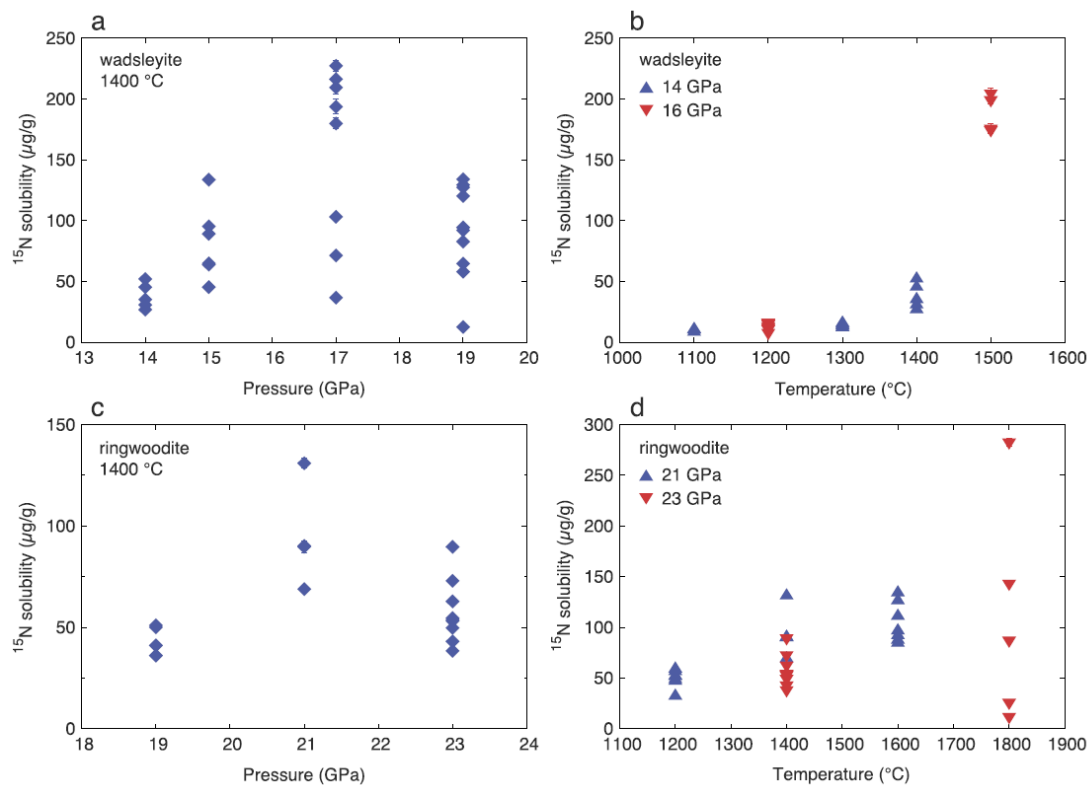


Figure 13 : Solubilité de l'azote dans les minéraux de la zone de transition, en fonction de la pression et de la température (D'après Yoshioka et al., 2018).

Pour les minéraux du manteau inférieur que sont la bridgmanite et la perovskite, les concentrations en azote sont beaucoup plus faibles que pour les minéraux de la zone de transition avec des coefficients de partage $D_N^{\text{bridgmanite/ringwoodite}} = 0.24$, à cela s'ajoute le fait que le $D_N^{\text{ringwoodite/wadsleyte}} = 0.49$ et l'on se rend compte que les minéraux de la zone de transition sont en effet de bien meilleurs réservoirs à azote (Yoshioka et al., 2018). La stishovite, polymorphe de haute pression du quartz également présent dans le manteau profond, incorpore de l'azote sous forme N^{3-} dans sa structure cristalline ainsi que sous forme de N_2 dans les défauts cristallins. Ce minéral peut contenir selon les conditions de pression, de température et de fugacité en oxygène de 90 à plus de 400 ppm d'azote (Fukuyama et al.,

2020), ce qui fait du manteau profond un réservoir important, estimé comme pouvant contenir 25 PAN (present atmospheric nitrogen) en combinant minéral et alliage métallique contenu dans le manteau profond (Yoshioka et al., 2018 ; Fukuyama et al., 2020).

Les nitrures (TiN , Si_3N_4) sont également citées comme pouvant être des réservoirs profonds (Daviau et al., 2021; Daviau and Lee, 2021), pour des scénarios de manteau primitif très réduit, aux alentours ou sous le tampon MOOC (moissanite-olivine-orthopyroxene-carbon) (cf fig. 14).

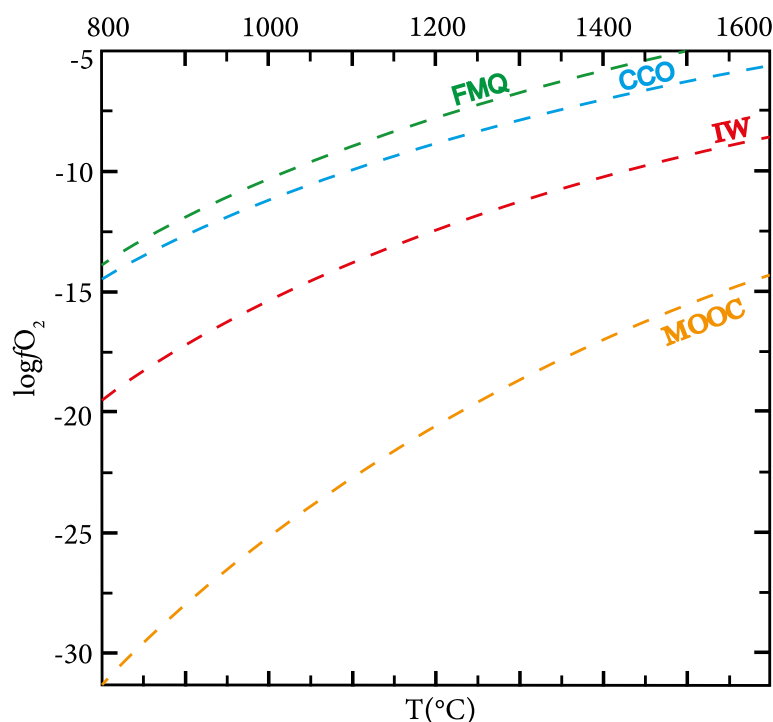


Figure 14 : Diagramme de phase T (°C) en fonction $\log f\text{O}_2$, ici le point d'intérêt est le report des buffers redox (Modifié d'après Golubkova et al., 2016)

Pour conclure ce chapitre et faire le lien avec cette thèse, et donc nous rapprocher des silicates fondus, je vais aborder le sujet du coefficient de partage minéral/silicate fondu. De manière générale l'azote est un élément fortement incompatible avec des valeurs de $D_N^{\text{minéral/melt}}$ variant de 0.01 à 0.00001 selon les études, les minéraux ainsi que les conditions d'expérimentation (Li et al., 2013 ; Keppler et al., 2022). Le paramètre de $f\text{O}_2$ a été souligné comme jouant un rôle sur ce coefficient de partage, en passant du buffer NiNiO au buffer FeFeO les valeurs du D_N augmente ce qui indique que des conditions plus réductrices favorisent la présence d'azote dans les minéraux au détriment du silicate fondu. Le défaut majeur de ces deux études est que les D_N étaient calculés à partir de données minérales provenant de leurs études et de silicates provenant d'autres études. Les premières datas à l'équilibre obtenues dans des expérimentations contenant silicate et cristal sont récentes (Dasgupta et al., 2022). Ces derniers points vérifient la tendance déjà observée par les études précédentes (Fig.15), avec un effet marqué de la $f\text{O}_2$.

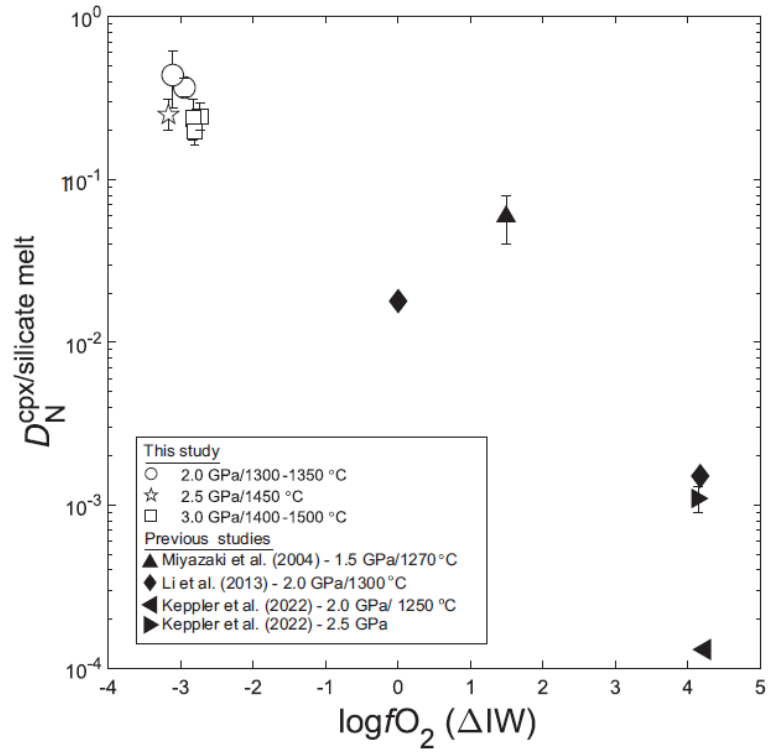


Figure 15 : Variation du coefficient de partage de l'azote en fonction du log de la $fO_2 (\Delta IW)$ (D'après Dasgupta et al., 2022)

VII. Equilibres thermodynamiques dans les systèmes magmatiques riches en azote

Dans le chapitre précédent nous avons abordés le cycle de l'azote sur Terre à grande échelle, dans ce dernier chapitre de l'état de l'art nous allons revenir à l'échelle de l'étude des magmas.

Dans cette partie nous allons aborder les équilibres thermodynamiques qui régissent les échanges d'azotes en conditions magmatiques. La figure 16 est un schéma résumant les échanges d'azote entre les différents réservoirs présents dans le magma. Ici nous nous concentrons sur un système à trois corps régulièrement utilisé dans les études parlant de différenciation au stade magma océan, le silicate fondu, les alliages métalliques et une phase fluide. Les espèces principalement présentes dans le silicate fondu sont N_2 , N^{3-} et NH_3 . Pour la phase fluide, l'azote se retrouve majoritairement sous la forme de N_2 , NH_x et NO_x . Dans le métal l'azote est incorporé sous la forme d'un atome d'azote N . Les doubles flèches représentent les échanges d'azote entre les différents réservoirs suivant les réactions thermodynamiques figurées le long de ces dernières.

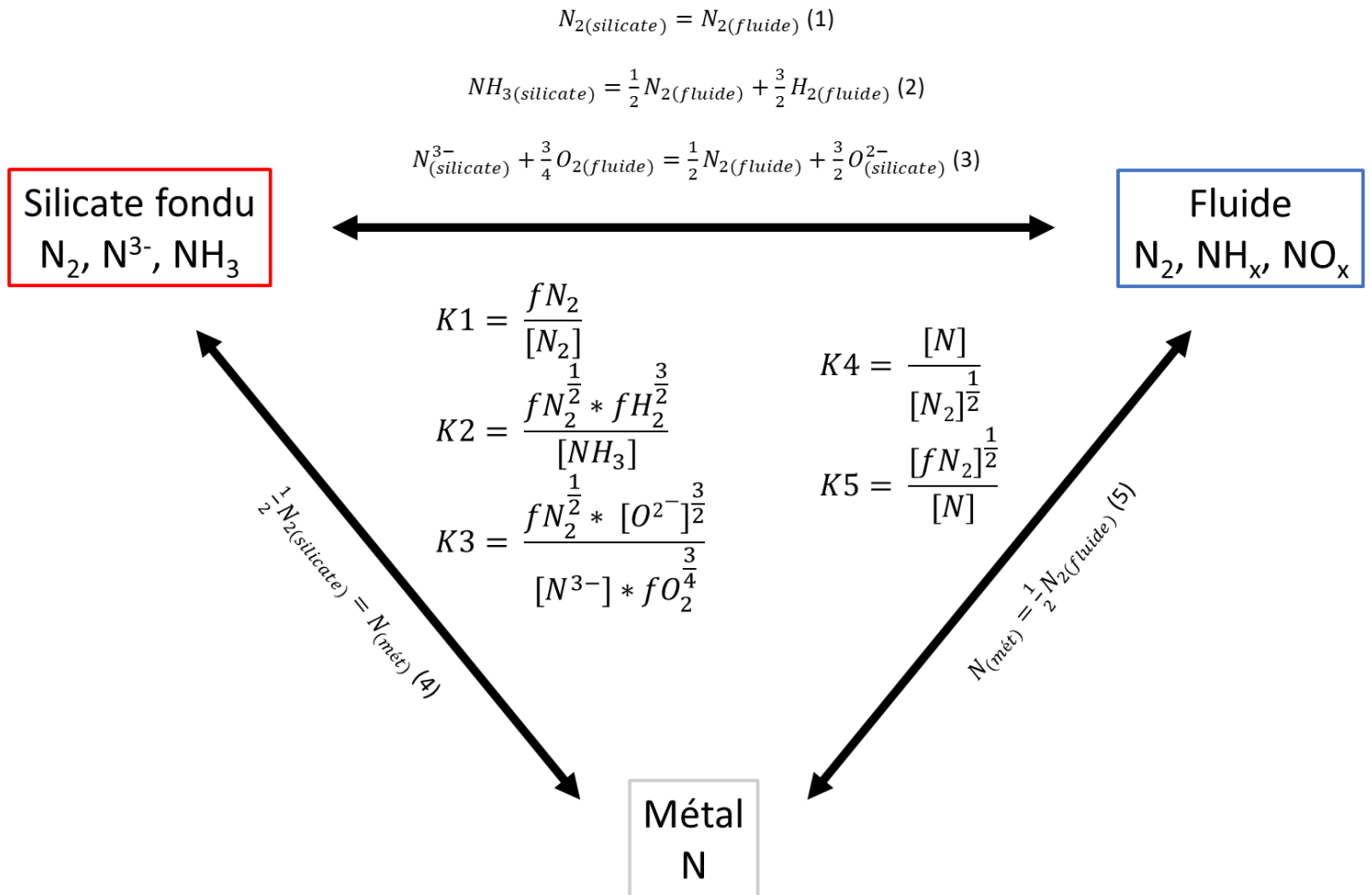


Figure 16 : Schéma regroupant les différentes phases contenant de l'azote étudiées durant la thèse. Pour chaque phase nous avons reporté la spéciation de l'azote que l'on peut y trouver. Nous avons également reporté les réactions permettant les échanges entre les différents réservoirs (dégazage et solubilisation) et les constante d'équilibre de chacune d'entre elles.

Chacun de ces équilibres est relié à un terme K appelé constante d'équilibre de la réaction. Ces constantes d'équilibres sont l'expression des différents paramètres contrôlant les réactions d'équilibres et prennent en compte la stœchiométrie de la réaction.

Dans notre cas d'étude, l'azote dans les systèmes magmatiques, ces constantes d'équilibres permettent d'appréhender les différents paramètres contrôlant la concentration d'une espèce dans une phase donnée. Si l'on prend l'exemple de l'azote dissous dans les liquides silicatés sous forme de diazote (N_2) on a :

$$N_{2(gaz)} = N_{2(melt)} \quad 12)$$

Ayant pour constante d'équilibre :

$$K = \frac{[N_2]}{PN_2} \quad 13)$$

Où $[N_2]$ représente la concentration de diazote dans le liquide silicaté, et la PN_2 , ou fN_2 pour les hautes pressions, représente la pression partielle d'azote dans le gaz. A partir de cette équation 13) on peut calculer des concentrations en azote dans le liquide silicaté suivant :

$$[N_2] = K_{13} * PN_2 \quad 14)$$

Le même style de formalisme peut être utilisé pour caractériser l'espèce N^{3-} dans les liquides silicatés suivant la réaction :

$$\frac{1}{2}N_{2(gaz)} + \frac{3}{2}O_{(melt)}^{2-} = N_{(melt)}^{3-} + \frac{3}{4}O_{2(gaz)} \quad 15)$$

Ayant pour constante d'équilibre

$$K = \frac{[N^{3-}] * fO_2^{\frac{3}{4}}}{PN_2^{\frac{1}{2}} * [O^{2-}]^{\frac{3}{2}}} \quad 16)$$

Où $[N^{3-}]$ représente la concentration en ion nitrure dans le liquide silicaté, fO_2 représente la fugacité en oxygène du système, PN_2 la pression partielle d'azote, et $[O^{2-}]$ la concentration en ion oxygène. Ce dernier paramètre témoigne de la façon dont l'azote sous forme N^{3-} se dissout chimiquement dans la structure du liquide silicaté en se substituant aux oxygènes des tétraèdres de silice.

Le calcul de la concentration en azote sous forme N^{3-} peut s'écrire à partir de l'équation 16) :

$$[N^{3-}] = fO_2^{-3/4} * K_{15} * fN_2^{1/2} \quad 17)$$

Partant de cette base à deux espèces, deux modèles de solubilisation sont sortis ces dernières années. Un premier article en 2021, découlant du travail de cette thèse (Bernadou et al., 2021), présent en annexe et sur lequel nous reviendrons dans le chapitre 8. Un deuxième article plus récent publié en 2022 (Dasgupta et al., 2022) reposant sur un formalisme similaire et ayant comme formule de calcul de l'azote dissous dans le liquide silicaté :

$$N(ppm) = PN_2^{0,5} * \exp\left(5908 * \frac{P_{total}^{0,5}}{T} - 1,60 * \Delta IW\right) + PN_2 * \exp(4,67 + 7,11 * X_{SiO_2} - 13,06 * X_{Al_2O_3} - 120,67 * X_{TiO_2}) \quad 18)$$

Où T est la température en K, PN_2 est la pression partielle d'azote en GPa, P_{total} est la pression totale en GPa, ΔIW est le log de la fugacité en oxygène relative au buffer iron-wurstitite et X_{SiO_2} , $X_{Al_2O_3}$, X_{TiO_2} correspond à la fraction molaire des constituants SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 . La qualité de reproduction des données expérimentales par le modèle est reportée dans la figure 17. Dans cette figure log des concentrations en azote prédites par le modèle en fonction du log des concentrations mesurées dans les échantillons, on remarque que le modèle arrive bien à reproduire les données dont ils se sont servis pour le calibrer, sauf pour les points de Dalou et al., 2022 qu'ils ont reporté avec une $PN_2 = P_{total}$ mais pas pris en compte dans le modèle car ne permettant pas la détermination d'une PN_2 .

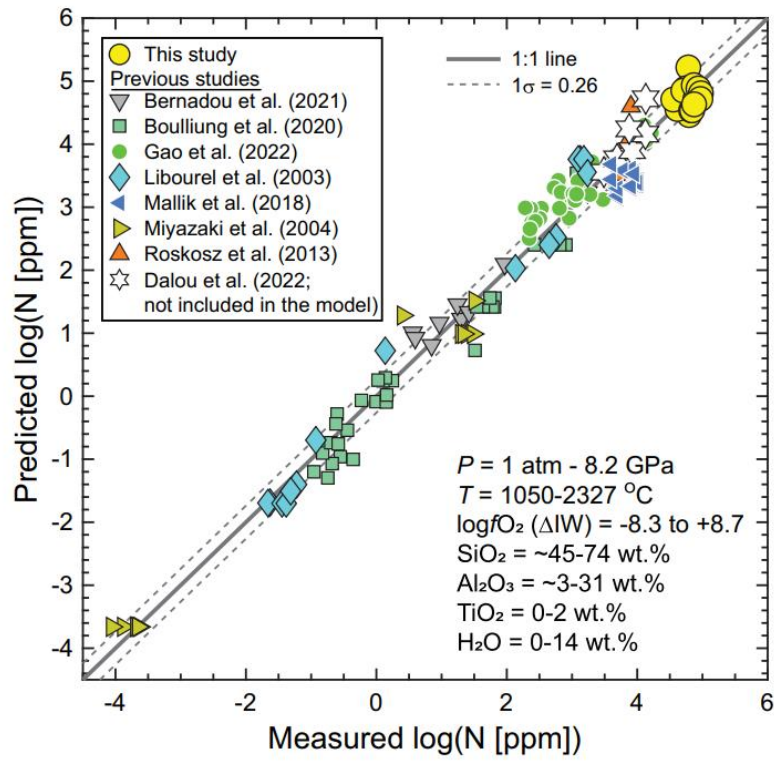


Figure 17 : Comparaisons de la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés, déterminée expérimentalement et prédite par modèle de solubilité de l'azote de Dasgupta et al., 2022. La ligne continue est la ligne 1:1 tandis que les lignes en pointillés sont les limites 1σ . La légende dans le coin inférieur droit comprend la P, T, $f\text{O}_2$, et les plages de composition du liquide silicaté de l'ensemble de données d'entraînement utilisées pour l'étalonnage du modèle. (Dasgupta et al., 2022)

Une application directe de ce genre de modèle est le calcul de courbe de solubilité en azote. Dans la figure tirée de l'article de Dasgupta et al., 2022 sont reportés les isobars de pression

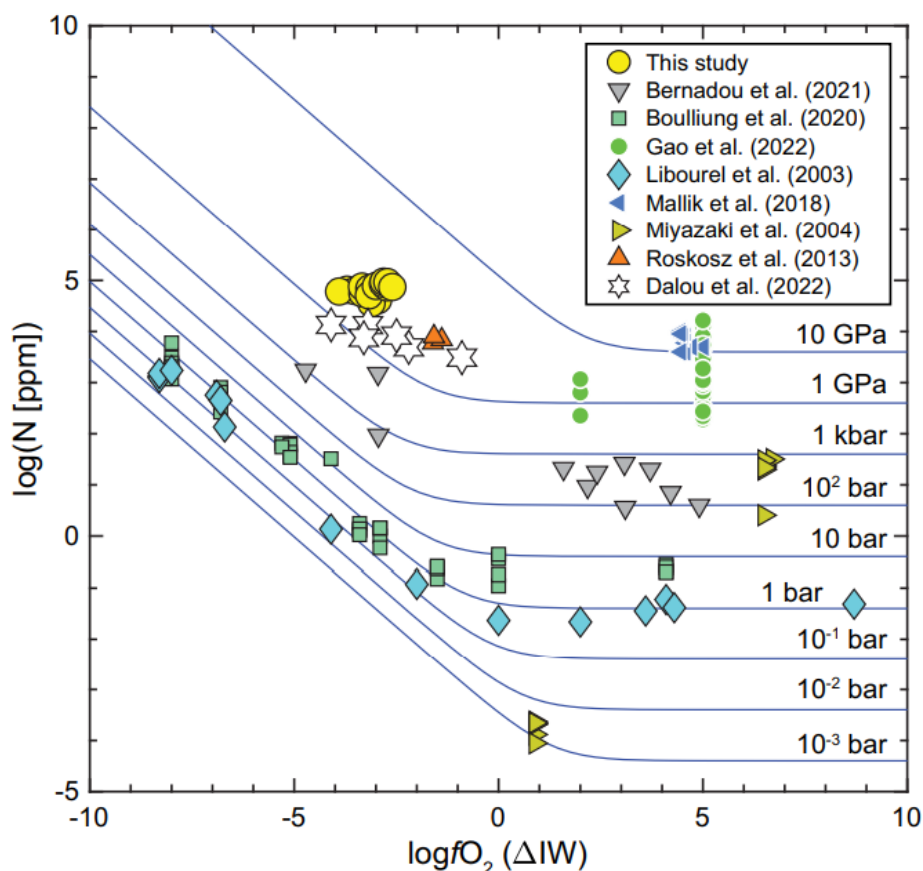


Figure 18 : Solubilité de l'azote dans un liquide silicaté de composition basaltique en fonction de la fugacité en oxygène sur la base du modèle développé dans l'article de Dasgupta et al., 2022. Les courbes sont les résultats du modèle à différentes pressions, les pressions étant indiquées à côté des courbes, à droite. Les données de solubilité provenant d'expériences actuelles et antérieures sont représentées à l'aide de divers symboles indiqués dans la légende. Les courbes sont tracées pour une température constante de 1500°C et une composition fixe de liquide silicaté : $X_{SiO_2} = 0,56$, $X_{Al_2O_3} = 0,11$, et $X_{TiO_2} = 0,01$.

totale sur un diagramme log de la concentration en N (ppm) dans le liquide silicaté en fonction du log de la fO_2 relative au buffer IW. Les isobars représentent ici la variation de la solubilité de l'azote dans le liquide silicaté en fonction de la fO_2 et de P_{tot} .

La présence de ces modèles à deux espèces et l'observation d'espèce du type NH_3 dissous dans le liquide silicaté dans beaucoup d'études ayant effectué de la spectroscopie raman sur des échantillons riches en azote (cf. (Dalou et al., 2019b; Grewal et al., 2020; Kadik et al., 2011; Mysen and Fogel, 2010)) nous a conduit à vouloir prolonger cette approche de modélisation dans un système à trois espèces et à acquérir de nouveau points expérimentaux. Ces derniers points seront abordés respectivement plus tard dans les chapitres 5 et 8. II du manuscrit.

Nous finissons ce chapitre état de l'art sur l'apport de la thermodynamique et le volet prédictif qu'elle permet via la modélisation des phénomènes de solubilité. Nous allons maintenant passer à l'explication du matériel et des méthodes, qu'elles soient expérimentales ou analytiques, utilisées durant cette thèse.

Chapitre 3 : Matériels et méthodes utilisée

Ce chapitre présente différents outils utilisés durant la thèse allant de la confection des échantillons à l'analyse de ces derniers en passant par tout un volet expérimental. Le déroulement suivi pour présenter ces outils est intuitif, allant de l'explication de la préparation des échantillons pré expérimentation, à la description des différentes machines expérimentales utilisées et des outils analytiques mis en œuvre afin d'obtenir nos données expérimentales. Une dernière partie reposant sur le traitement des données et l'obtention de paramètres après expérience (fO_2 , ...) est incluse. Dans ce chapitre n'est pas abordé le set-up expérimental in situ combinant autoclave à fenêtre et spectroscopie raman nous ayant permis de débiter l'étude des fluides riches en azote. Le set-up et les résultats préliminaires sont présentés en annexe.

1. Guide de confection des échantillons avant expérimentation

1. Obtention d'un produit de départ homogène

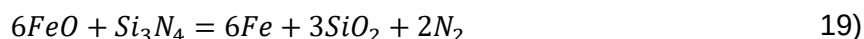
Avant toute expérimentation, notre produit de départ (basalte, rhyolite...) doit être transformé en un verre homogène. Pour cela il est nécessaire dans un premier temps de réduire la roche en poudre à l'aide d'un marteau et d'un pilon métallique. La poudre grossière obtenue est ensuite placée dans un mortier en agate où elle est broyée plus finement (quelques micromètres).

La poudre fine est placée au four à une atmosphère à 1400°C pour fusion dans un creuset en platine. Le verre obtenu est extrait d'un creuset et est rebroyé finement pour une deuxième fusion à 1400°C. Le produit de cette deuxième fusion est un verre homogène que l'on va finement broyer. La poudre obtenue est notre produit de départ que nous utilisons comme base dans les capsules utilisées durant nos expérimentations.

2. Ajout de l'azote

Dans notre cas, les échantillons que l'on cherche à synthétiser sont dopés en azote. Pour cela, différentes sources azotées sont utilisables, chacune ayant ses avantages. L'azote peut être ajouté sous la forme de solution aqueuse type ammoniacale (30%) et acide nitrique (65%) afin d'obtenir des conditions oxydantes liées à la présence d'eau insérée en grande quantité avec ces solutions. Mais l'azote a aussi été ajouté sous forme de nitrure $Fe_{3.5}N$ et

Si_3N_4 ; nous permettant de descendre à des $f\text{O}_2$ très réduites, le nitrure de silicium étant un fort agent réducteur au contact de nos charges expérimentales.



3. Préparation de capsules / préparation d'une capsule

La confection d'une capsule en or palladium ou en platine se déroule toujours selon le même protocole allant de son lavage à son remplissage jusqu'à sa fermeture.

Premièrement, toute capsule est lavée dans une solution chauffée contenant nos capsules, de l'eau et de l'acide chlorhydrique. Les capsules restent 15 minutes dans ce premier bain (à compter du début de l'ébullition). Elles sont ensuite rincées deux fois, une fois avec de l'eau à chaud puis une deuxième fois à l'eau froide. Les capsules sont ensuite séchées et recuites à l'aide d'un chalumeau dont la flamme a été préalablement réglée avec un certain débit d'oxygène afin d'éviter les dépôts carbonisés (flamme bleu). La capsule lavée et séchée doit ensuite être soudée et remplie. On vient souder un premier côté de la capsule ; la capsule est alors prête à être chargée avec les différents composants servant à synthétiser l'échantillon final (poudre, eau, ...).

Les étapes du remplissage sont toutes ponctuées d'une pesée (cf. Tableau 1). Le tableau ainsi établi permet un suivi précis de ce qu'il y a dans notre capsule, mais également la mise en évidence de possibles fuites au niveau des soudures avec des pesées entre différentes étapes de vérification (bain d'huile bouillant, étuve). Une fois remplie la capsule est fermée à l'aide d'une pince plate, les bords peuvent ensuite si nécessaire être égalisés en coupant à la pince coupante l'extrémité pour avoir une bonne surface à souder. Nous veillons toujours durant le remplissage de capsules contenant des fluides à introduire l'eau ou les éventuelles solutions aqueuses en premier puis les poudres afin de les « isoler » au maximum de la dernière soudure de la capsule, et éviter des pertes de masse liées à l'évaporation de l'eau.

Tableau 1 : Tableau type de pesée de capsule simple (noir) et double (noir+vert).

Nom	
Capsule intérieur seul	
Avec basalte	
Avec $\text{Fe}_{3,5}\text{N}$	

Avec Si ₃ N ₄	
Avec C (graphite, AgCO ₃)	
Avec S (FeS)	
Avec Palladium	
Après fermeture	
Après soudure	
Après bain	
Capsule extérieure seule	
Avec capsule intérieure	
Avec H ₂ O	
Poudre métal	
Poudre oxyde	
Avec bouchon	
Après soudure	
Après bain	
Après étuve	

Dans le cadre de cette thèse, j'ai pu confectionner des capsules simples mais également des doubles capsules pour des expériences à fH_2 contrôlée. Pour la confection des doubles capsules, une capsule interne classique est placée dans une capsule externe (Fig. 19)

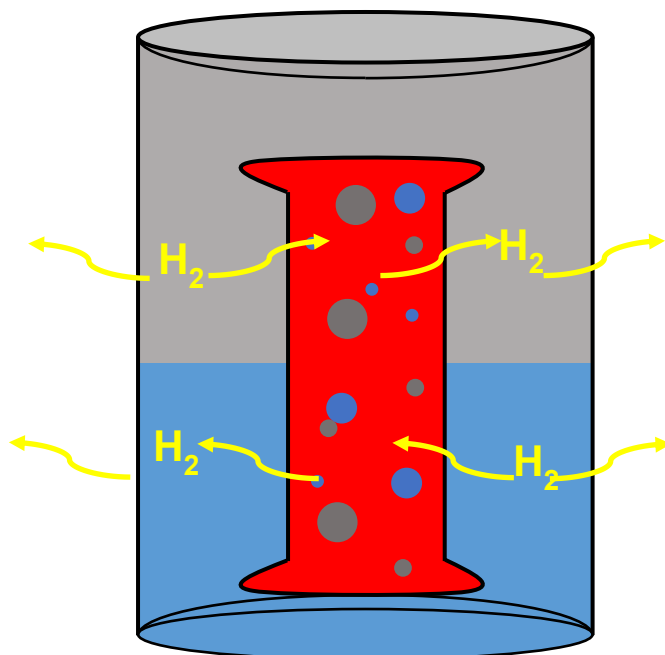


Figure 19 : Schéma d'une double capsule classique. La capsule interne contenant le silicate fondu (rouge), des bulles (bleu), et des alliages (gris). La capsule externe en forme de boîte de conserve, contenant de grande quantité d'eau (bleu) et d'un mélange Métal/Oxyde type Ni/NiO, Co/CoO (gris).

La confection de la capsule externe est bien plus délicate. Cette dernière, en forme de boîte de conserve (Fig. 20 B), est remplie avec de grandes quantités d'eau (50 μ L) pour garder un assemblage tamponnant la fugacité en hydrogène actif durant toute l'expérience. Cette grande quantité d'eau combinée avec la technicité de la soudure des capuchons font que pour ne pas

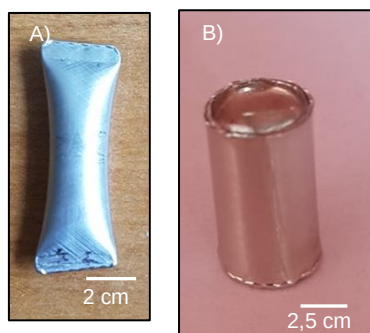


Figure 20 : Capsule simple en platine (A) et double capsule boîte de conserve (B)

perdre d'eau durant la soudure une bonne partie de la capsule est insérée dans un manchon de papier humide enroulé autour, puis, trempée régulièrement dans l'azote liquide afin de garantir une masse d'eau équivalente avant et après fermeture de la capsule.

Ces capsules nous ont ensuite permis de faire nos expérimentations en autoclave à chauffage interne et en piston cylindre, deux dispositifs expérimentaux permettant d'investiguer le comportement de l'azote dans différentes conditions de pression et de température.

II. Expérimentation en autoclave à chauffage interne

1. Principe de fonctionnement

A. Généralités

L'autoclave à chauffage interne est un outil expérimental permettant de simuler les conditions du magmatisme sur Terre. Permettant d'atteindre des pressions de plusieurs

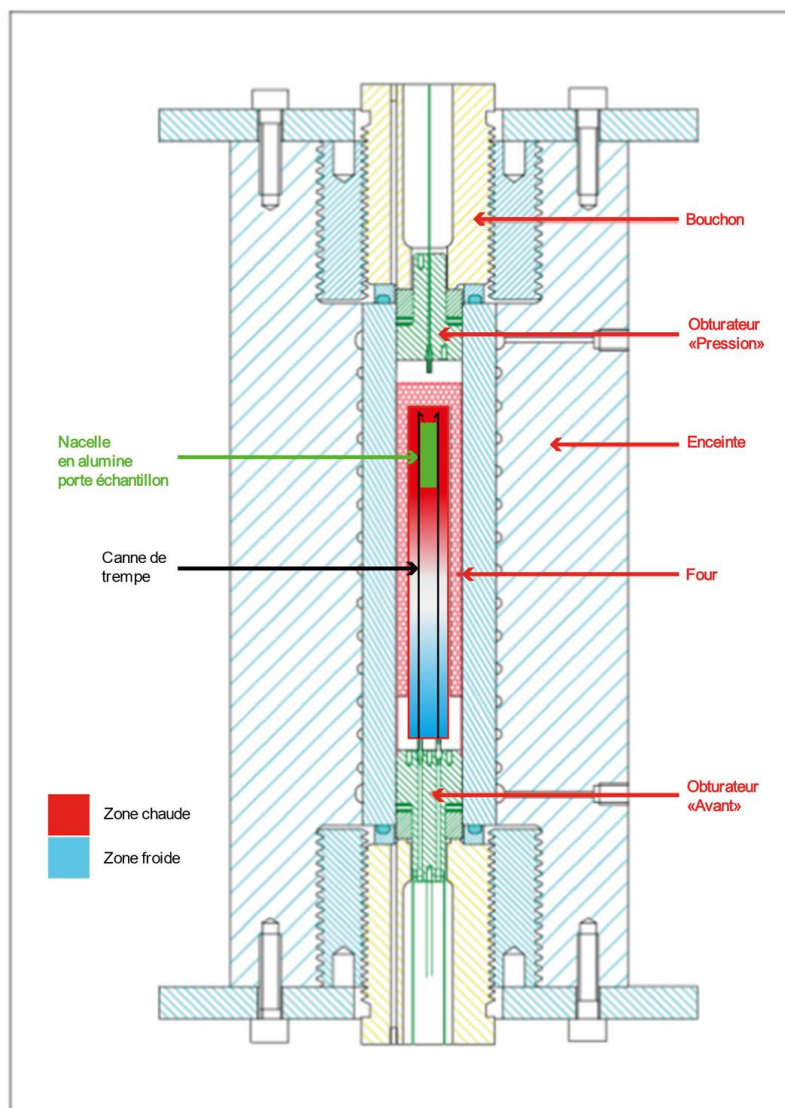


Figure 21 : Schéma de coupe d'un autoclave à chauffage interne (tiré et modifié de la thèse de Rémi Champallier). En bleu l'enceinte, en jaune les bouchons, en vert les obturateurs et en rouge le four. Dans le four, partie sous pression et température, on trouve deux cannes de trempe auxquelles sont suspendus nos échantillons dans une nacelle attaché aux cannes par un fil (Pt, ou Pt Rh). Les deux thermocouples ne sont pas représentés.

kilobars (4 kbar) et des températures allant jusqu'à 1400°C, il est utilisé la plupart du temps pour simuler les conditions typiques du volcanisme et des systèmes de stockage/chenaux magmatiques dans la croûte terrestre.

Les autoclaves sont de grandes enceintes métalliques étanches composées d'une enceinte évidée dans laquelle on trouve un serpentín (où circule l'eau du système de refroidissement), et un système de bouchon et d'obturateur garantissant l'étanchéité de la partie interne sous pression contenant nos échantillons et le four (Fig. 21 & 22). La pression y est injectée sous forme gazeuse à l'aide d'un compresseur allant jusqu'à 500 bars et pouvant atteindre des pressions supérieures à 4 kbars grâce à l'utilisation de deux multiplicateurs et des systèmes de pistons permettant de pressuriser notre volume de gaz de base. Le gaz injecté est le plus souvent de l'argon mais peut aussi être un mix d'argon et d'hydrogène, en proportion variable, permettant de simuler des milieux plus réducteurs. Comme explicité précédemment, la partie sous pression est la partie interne de l'autoclave où l'on trouve le four, en alvéole rouge sur le schéma de la figure 21. Dans notre cas, le four est constitué de résistances en molybdène et permet d'atteindre des températures allant jusqu'à 1400°C. A l'intérieur du four on trouve deux cannes de trempe, 2 thermocouples et nos échantillons.

B. Obturateur, thermocouples et système de trempe :

Le système de trempe utilisé dans les autoclaves de l'ISTO est celui décrit dans l'article Roux et Roux and Lefèvre, 1992. Les cannes de trempe sont deux tiges en platine qui permettent de maintenir nos échantillons dans la partie chaude de l'autoclave, ces derniers sont suspendus dans une nacelle en alumine aux cannes à l'aide d'un fil fin de 0.2 mm (Pt ou PtRh). La trempe s'effectue via l'envoi d'une décharge électrique dans les cannes qui vient faire céder le fil, précipitant la nacelle et les échantillons de la zone chaude (+1000°C) à la zone froide (-100°C) (cf. Fig. 21 & 22). Les deux thermocouples (types S [Pt_{90%}Rh_{10%}/Pt]) permettent de lire

la température dans une zone d'environ 5 cm de haut dans laquelle se situent nos échantillons. La température est lue et régulée à partir de ces thermocouples grâce à un Eurotherm.



Figure 22 : Photo d'un obturbateur avant, surmonté par les thermocouples et cannes de trempes enchemisés dans des gaines en alumine. On entrevoit au sommet du guide en alumine la nacelle contenant les échantillons suspendus au fil de trempe en platine.

2. Nos expériences

Les paramètres qui ont varié durant nos différentes expérimentations en autoclave à chauffage interne ont été la température, la pression, la fH_2 , la fO_2 ainsi que la présence ou l'absence d'eau ajoutée, de soufre ainsi que de graphite.

Nous distinguons deux séries d'expérimentations : les expérimentations de début de thèse sur la solubilité de l'azote à moyenne pression, qui ont servi de référence avec les points de Li et al., 2015 pour observer l'effet de la fO_2 sur la solubilisation dans des systèmes à des pressions proches de celles rencontrées dans la croûte (A Run 1,2,3,4,5). La deuxième série

d'expérimentations a quant à elle investigué des conditions similaires à celles du dégazage type magma océan (cf. Tableau 2).

Tableau 2 : Récapitulatif des paramètres expérimentaux pour nos expérimentations en autoclave

Série	Echantillon ID	Matériel de départ	Système fluide	Durée (heure)	N (wt%)	H ₂ O (wt%)	C (wt%)	Type capsule	T (°C)	P (bar)	log fO ₂ (ΔIW)	fH ₂ (bar)
A Run 1	AR1FeN	B+Fe ₃ ,5N	N-O	1	0.67	-	-	AuPd	1200	800	1.59	10
	AR1HNO ₃ C	B+HNO ₃ +C	C-(H)-O-N	1	1.44	3.5	10.0	AuPd	1200	800	2.18	10
	AR1NH ₃	B+NH ₃	N-O-H	1	3.45	6.5	-	AuPd	1200	800	3.1	10
A Run 3	AR3FeNFeS	B+Fe ₃ ,5N+FeS	N-O-S	1	0.33	-	-	Pt	1200	800	3.71	5
	AR3HNO ₃ C	B+HNO ₃ +C	C-(H)-O-N	1	1.44	3.5	7.0	AuPd	1200	800	4.21	5
	AR3HNO ₃ AgC _O	B+HNO ₃ +Ag ₂ CO ₄	C-(H)-O-N	1	1.44	3.5	0.8	AuPd	1200	800	4.91	5
A Run 4	AR4NH ₃ FeSCl _r	B+NH ₃ +FeS+C+Ir	C-(H)-O-N-S	1	3.45	6.5	7.0	Pt	1200	2400	2.41	24
	AR4HNO ₃ CPd	B+HNO ₃ +C+Pd	C-(H)-O-N	1	1.44	3.5	7.0	AuPd	1200	2400	3.08	24
A Run 5	AR5SiNFeN	B+Si ₃ N ₄ +Fe ₃ ,5N+C	C-O-N	1	1.78	-	-	AuPd	1300	900	-2.94	9
	AR5SiNFeNx ₂	B+Si ₃ N ₄ +Fe ₃ ,5N+C	C-O-N	1	3.56	-	-	AuPd	1300	900	-4.72	9
B1	B1B0	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,25	Pt	1250	260	-2.67	19
	B1B1	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,25	Pt	1250	260	-2.65	19
	B1B2	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,25	Pt	1250	260	-2.68	19
	B1B'2	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C+H ₂ O	C-H-O-N-S	1	0,10	2,83	0,25	Pt	1250	260	-1.83	19
B2	B2B0	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,75	Pt	1250	250	-2.55	26
	B2B1	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,75	Pt	1250	250	-2.88	26
	B2B2	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,75	Pt	1250	250	-2.71	26
	B2B'2	B+Si ₃ N ₄ +FeS+Fe+C+H ₂ O	C-H-O-N-S	1	0,10	2,05	0,75	Pt	1250	250	-1.91	26

Le déroulé de nos expérimentations en autoclave est le suivant. Une fois nos échantillons mis en place au sein du dispositif four + obturateur, tout le travail de connectique est effectué. En effet, chaque composant interne à la machine doit être relié et monitoré par des consoles et interfaces hors de la machine. Le four est branché et relié à des potards permettant la régulation de la puissance envoyée dans ces résistances. Les thermocouples sont également connectés à un système de lecture et de régulation de la température appelé Eurotherm. Pour finir les cannes de trempe sont également connectées afin de permettre l'action de trempe en fin d'expérimentation.

L'expérience commence avec l'ajout de la pression via le système de pompe et de multiplicateur, permettant à partir d'un volume de gaz de départ fixe d'atteindre des pressions plus élevées en venant comprimer ce gaz via un système de pistons. L'autoclave est connecté au système de mise sous pression via une vanne durant toute la durée de pressurisation.

Une fois sous pression l'autoclave est isolé du système de pression via la vanne d'entrée précédemment ouverte. Commence la montée en température aboutissant à nos pressions finales, car le volume de gaz chauffé ne pouvant se dilater dans un contenant de volume constant, il entraîne l'augmentation de la pression. La température est tout d'abord régulée manuellement via l'utilisation de potards, un pour chaque résistance du four. Puis arriver à 50°C de notre consigne, température visée pour l'expérience, la chauffe est passée en automatique grâce à l'Eurotherm qui vient réguler cette dernière en se servant des températures lues grâce au thermocouple pour toute la durée de l'expérience.

A la fin de l'expérience on coupe le four, on connecte le système de trempe et on l'active via un bouton. Si la trempe s'effectue avec succès, on observe une augmentation de la pression liée à la précipitation de la nacelle et des échantillons encore chauds dans la zone froide de l'autoclave. Une fois la température ayant assez diminué, la pression est évacuée via une vanne d'échappement. Nos échantillons sont ensuite récupérés et pesés afin de voir si les capsules sont restées intactes durant l'expérience et donc si nos échantillons sont utilisables.

A noter que pour nos expérimentations, l'utilisation de mix H₂-Ar pour pressuriser a amené son lot d'imprévus. En effet, la présence d'hydrogène combiné aux températures et pressions élevées a entraîné des problèmes de trempe imprévus. L'hydrogène venant réagir avec les éléments en platine et les corroder, malgré l'utilisation d'un fil de trempe en Platine/Rhénium, censé réduire l'effet. Il ne fut pas rare de retrouver à la fin de nos expériences des cannes de trempes cassées ayant été corrodées et cédant sous le poids de la nacelle contenant les échantillons, nous obligeant à relancer les expériences.

III. Expérimentation en piston cylindre

1. Principe et fonctionnement

A. Généralités

Les pistons cylindres permettent d'atteindre des conditions de pression et de température supérieures à l'autoclave. Les pistons permettent d'atteindre des pressions solides de plusieurs dizaines de kilobars (30 kbars) et des températures jusqu'à 1800°C. Ces équipements sont utiles pour reproduire les conditions du magmatisme dans le manteau. La pression, solide, est appliquée grâce à un système de pistons sur l'échantillon. La température est appliquée par effet Joule grâce à un courant qui circule dans l'appareillage jusqu'à un four en graphite.

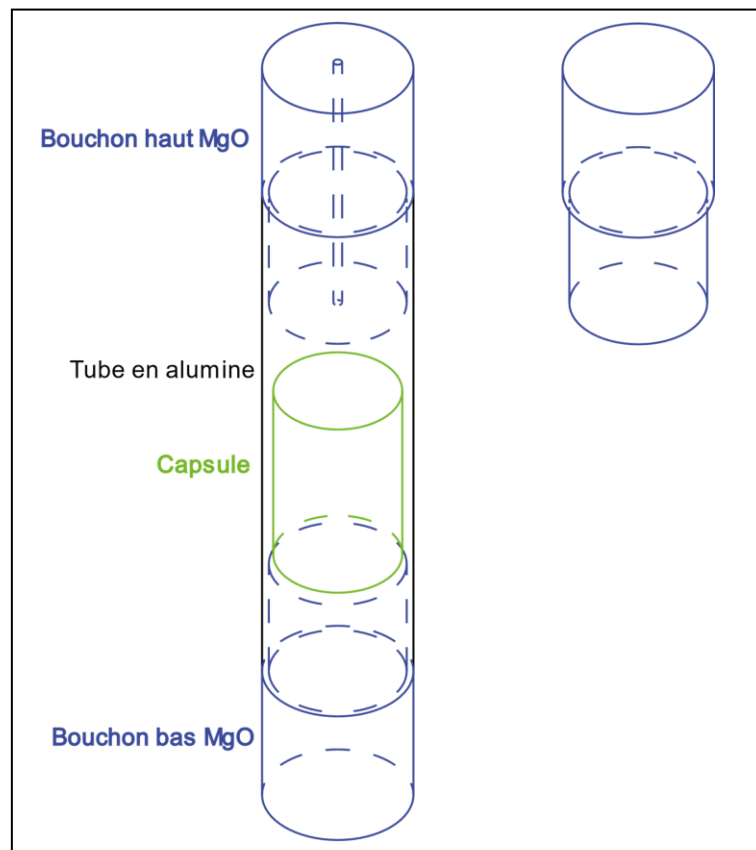


Figure 23 : Schéma de l'assemblage interne constitué d'une gaine en alumine (noir) close par deux bouchons en MgO (bleu) et dont les vides laissés par l'échantillon (vert) sont comblés par de la poudre fine de MgO.

Un piston cylindre est un assemblage complexe décrit dans la Fig. 23 et 24. Nos échantillons sont placés dans un premier assemblage que nous usinons à la main. Il se compose d'un tube en alumine d'une hauteur 14,5 cm, et de deux bouchons en MgO (cf Fig. 23), le bouchon du haut est foré pour laisser passer le thermocouple (PtRh PtRh) permettant de lire la température

durant l'expérimentation. De la poudre de MgO est ajoutée et tassée pour combler les vides entre nos échantillons pour consolider l'assemblage et éviter toute déformation trop importante durant l'expérimentation en réponse à la pression du piston. Ce premier assemblage est inséré dans un deuxième assemblage constitué du four en graphite entouré par du pyrex et du talc (Fig. 24). Le talc, la couche extérieure de ce deuxième assemblage, sert de couche lubrifiante une fois sous pression dans l'enclume. Ce deuxième assemblage est contraint entre deux plugs constitués d'un anneau en pyrophyllite et d'un cylindre en acier inoxydable (Fig. 24). Comme pour le bouchon en MgO, le plug en acier du haut est percé pour pouvoir laisser passer le thermocouple. L'ensemble plugs et assemblage externe est enroulé minutieusement dans une bande de téflon, facilitant l'extraction post expérience (Fig. 24).

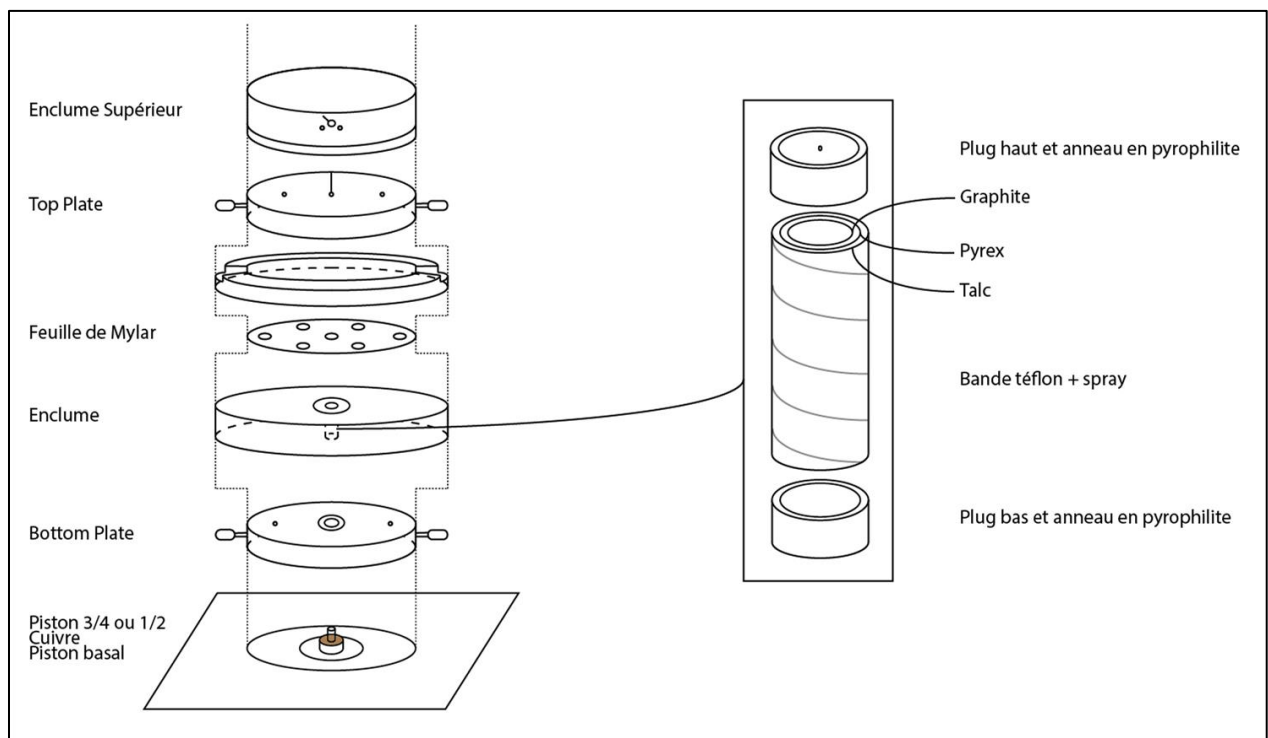


Figure 24 : Schéma de droite : Assemblage externe contenant l'assemblage interne et nos échantillons. Schéma de gauche : Dispositif piston cylindre dans lequel nos échantillons sont insérés dans l'enclume centrale.

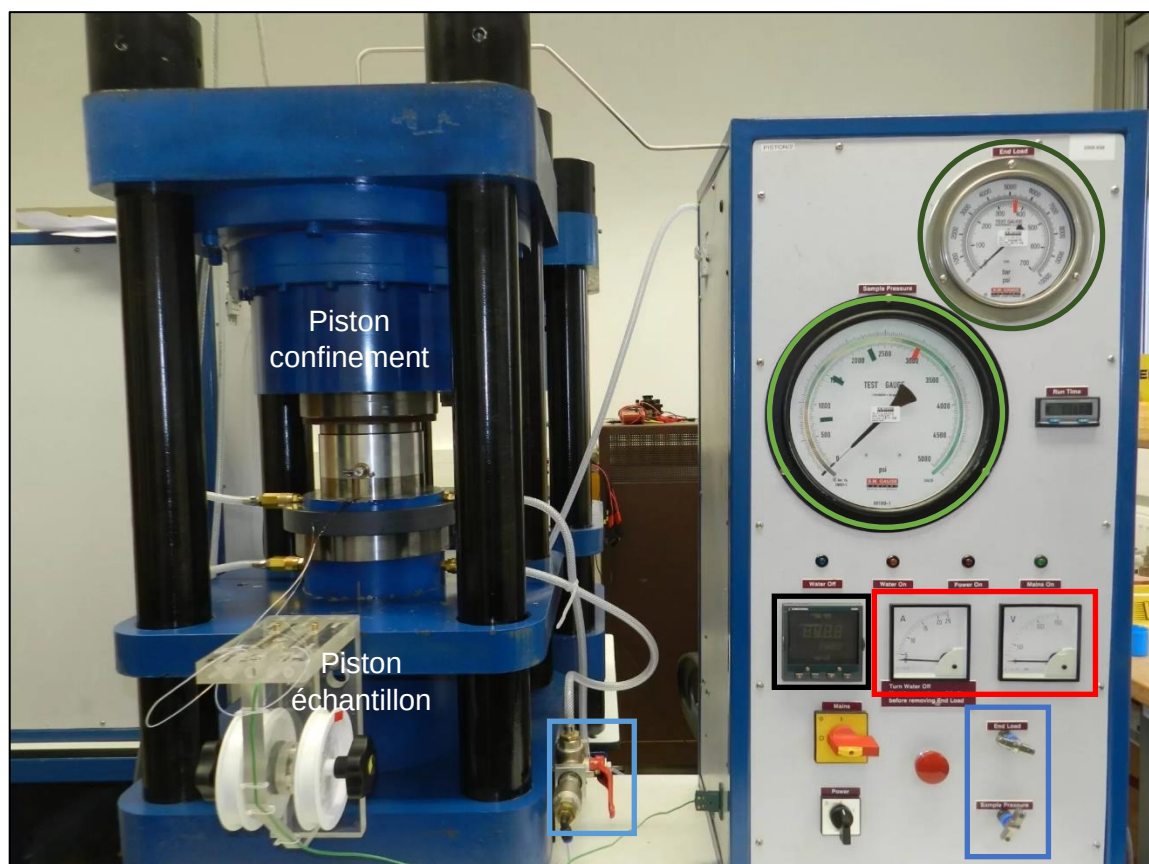
2. Nos expériences

La pression totale a été le paramètre constant entre nos différentes expérimentations piston cylindre, c'est-à-dire 1 GPa (10 kbar). Les deux paramètres variables sont la température, qui varie entre 1300 et 1400°C, ainsi que la fugacité en hydrogène (f_{H_2}) et implicitement la f_{O_2} régulée avec nos systèmes de double capsules (cf. Tableau 3).

Tableau 3 : Récapitulatif des paramètres expérimentaux pour nos expérimentations en piston cylindre

Série	Echantillon ID	Matériel de départ	Système fluide	Durée (heure)	N (wt%)	H ₂ O (wt%)	C (wt%)	Type capsule	T (°C)	P (bar)	log fO ₂ (Δ IW)	fH ₂ (bar)
PC Run 14	PC Run 14	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N+C+Pd	C-H-O-N	3	1.78	-	1	Pt	1300	10000		63
PC Run 20	PC Run 20	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N+C+Pd	C-H-O-N	3	1.78	-	1	Pt	1300	10000		414
PC Run 21	PC Run 21	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N+C+Pd	C-H-O-N	6	1.78	-	1	Pt	1300	10000		414
PC Run 33	PC Run 33	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N+Pd	N-O-H	1	1.78	-	1	Pt	1350	10000		441
PC Run 43	PC Run 43	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N+Pd	N-O-H	1	1.78	-	-	Pt	1400	10000		766
PC Run 44	PC Run 44	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N+C+Pd	C-H-O-N	1	1.78	-	1	Pt	1400	10000		766

Le déroulé de nos expériences se passe comme suit. Premièrement la pression est ajoutée grâce à l'activation manuelle d'un bras mécanique qui vient pomper de l'huile. L'huile s'injecte dans le piston entraînant son mouvement et sa mise sous pression. Tout d'abord la pression est mise dans le piston du haut, aussi appelé piston end load, qui permet d'appliquer la pression de confinement. Une fois la valeur de 5 GPa atteinte, le piston du haut est isolé du système de pompage grâce à une vanne (Fig. 25). A l'aide d'une seconde vanne, le piston du bas (piston venant appliquer la pression sur notre échantillon) est ouvert et couplé avec le système de pompage. On pompe pour atteindre la pression voulue, 1GPa dans nos expérimentations. On active ensuite le système de refroidissement à l'aide d'une vanne (Fig. 25). Une fois la pression atteinte et le refroidissement en place on peut commencer à augmenter la température grâce au cadran de l'Eurotherm (Fig. 25). On rentre la consigne de température maximum, puis en manuel on commence à monter la puissance envoyée dans le four en graphite afin d'augmenter la température. La montée en température s'effectue à la main jusqu'à environ 50°C de notre température de consigne. Arrivé à ce palier, les 50 derniers degrés se font automatiquement. Une fois la température stabilisée, l'expérience commence.



Cadran de pression :

-Confinement

-Echantillon

Eurotherm

Cadran alimentation four (Ampérage et Voltage)

Vannes du système de pression (Haut piston confinement – Bas piston échantillon)

Vanne système refroidissement

Figure 25 : Photo d'un piston cylindre, à gauche le dispositif, avec les deux pistons et le système d'enclume contenant l'échantillon. A droite l'armoire contenant les cadrans de lecture et les systèmes de régulations de la pression et la température.

IV. MEB (*Microscope électronique à balayage*)

1. Principe et fonctionnement

Le MEB (figure 26) est un outil analytique permettant de faire de l'imagerie et des analyses semi-quantitatives de nos échantillons (sans standard).



Figure 26 : Photo setup microscope électronique à balayage Zeiss (ISTO).

Le principe de la microscopie électronique consiste à balayer la surface de nos échantillons avec un faisceau d'électrons primaires généré par un filament en tungstène. Ce faisceau interagit avec la matière constituant nos échantillons. De cette interaction découle l'émission par l'échantillon de différentes particules qui sont captées par différents détecteurs.

Les électrons secondaires issus de la désexcitation de la couche d'atomes superficiels permettent d'imager la surface de l'échantillon.

Les électrons rétro-diffusés résultent d'interactions internes aux atomes entre les électrons primaires et le noyau des atomes. Un contraste de densité entre les différents atomes composant les différentes phases s'illustre alors par des contrastes de clarté. Les objets les moins denses paraissent sombres, et les phases les plus denses sont claires.

Les rayons X, ou photons X, qui sont émis par les atomes ionisés par le faisceau d'électrons cherchent à revenir à leur état fondamental. Ces photons X ont une énergie caractéristique propre à chaque élément. Ils sont captés et classés par le détecteur EDS qui permet une analyse chimique semi quantitative de nos échantillons.

Les échantillons polis dans leurs plots en résine ont été analysés grâce au MEB de l'ISTO (Merlin Compact Zeiss) et à son capteur EDS (Bruker-Quantax-XFlash6). Les photos de nos échantillons obtenues et présentées dans cette thèse ont toutes été obtenues en BSE (Back-Scattered Electron), c'est-à-dire, en électron rétro-diffusé. Les analyses effectuées à l'aide du détecteur EDS ne sont pas reportées dans le manuscrit car elles ont surtout servi à titre indicatif et ont été effectuées de façon quantitative à la microsonde ultérieurement.

V. Microsonde électronique

1. Principe et fonctionnement

La microsonde (figure 27) est l'outil analytique qui nous a permis de caractériser de façon quantitative et précise la composition chimique de nos silicates fondus et de nos alliages métalliques. Pour cela des standards de composition et concentration connus ont été utilisés pour les oxydes (Cf Tableau 4) de nos verres et pour les métaux de nos alliages (Cf Tableau

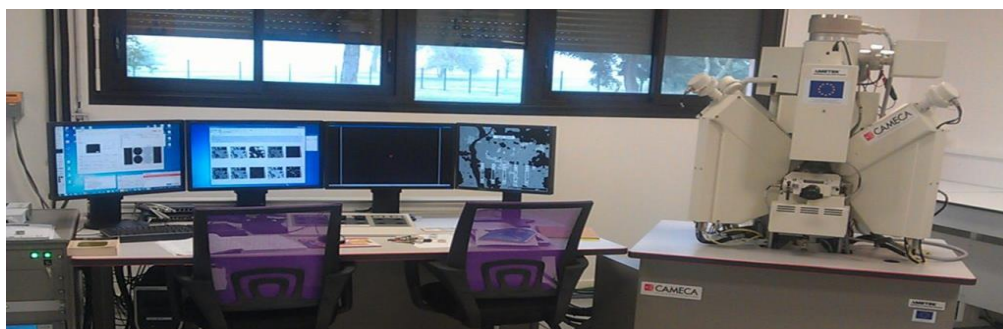


Figure 27 : Photo setup microsonde électronique Cameca SXFive (ISTO).

5).

Tout comme pour le MEB, la microsonde électronique fonctionne grâce à l'utilisation d'un faisceau d'électrons généré par un filament en tungstène. Le faisceau vient interagir avec la surface de l'échantillon. Les atomes qui le constituent changent d'état et produisent des photons X pour retourner à leur état fondamental. Ces photons X caractéristiques pour chaque élément sont captés et analysés. L'analyse s'effectue par dispersion des longueurs d'onde (WDS). Ce système offre une meilleure résolution que l'EDS du MEB et permet d'éviter les chevauchements d'éléments lors des analyses grâce à son principe de fonctionnement. La méthode WDS s'appuie sur l'analyse par dispersion des photons X sur des cristaux couvrant des longueurs d'onde caractéristiques d'un nombre d'éléments limités. La microsonde électronique (Cameca SXFive) utilisée au laboratoire contient cinq spectromètres composés de 2 à 4 cristaux diffracteurs. En sélectionnant les longueurs d'ondes des éléments à analyser, ainsi que les cristaux utilisés, il est possible d'analyser avec précision et sans « chevauchement d'éléments » nos échantillons. Cette technique est cependant un peu plus longue qu'une analyse EDS car elle mesure une longueur d'onde à la fois.

Dans le cadre de la thèse nous avons utilisé 2 programmes d'analyses principaux. Un programme pour la composition en oxyde de nos échantillons et un pour les métaux présents dans nos alliages.

2. Programme pour les verres silicatés

Les réglages du faisceau pour les analyses silicates sont : une puissance 15 KeV 10 nA avec un faisceau focalisé et défocalisé 5, 10, 15, 20 μm .

Le programme silicate utilisé est récapitulé dans le tableau suivant :

Tableau 4 : Composition du programme silicate utilisé durant la thèse

Eléments
SiO ₂
Al ₂ O ₃
TiO ₂
MgO
MnO
FeO
K ₂ O
CaO
Na ₂ O

Ce programme nous a permis de faire des analyses ponctuelles mais également des profils dans l'échantillon ainsi qu'en bordure pour observer la diffusion du fer en bordure de la capsule en platine.

3. Programme pour les métaux

Les réglages du faisceau pour les analyses métaux sont : une puissance de 15 KeV 20 nA avec un faisceau focalisé et défocalisé 5, 10, 15, 20 μm .

Le programme utilisé pour analyser les billes d'alliages ainsi que la diffusion du fer dans les capsules est récapitulée dans le tableau 3 suivant :

Tableau 5 : Composition du programme métaux utilisé pendant la thèse

Eléments
Fe
Pd
Pt
Si
P

Le platine (1) et le silicium (2) sont ajoutés au programme pour vérifier deux choses : (1) que les objets métalliques présents dans les échantillons que nous analysons sont bien les alliages riches en fer et non des morceaux de capsules en platine (2) que nos points d'analyses n'aient pas traversé l'alliage et échantillonné une partie du verre silicaté environnant. Le soufre est présent afin d'analyser les potentiels sulfures présents dans nos expériences dopées en soufre. Le reste des éléments (Fe, Pd, P) sont ceux présents habituellement dans nos alliages.

VI. Sonde ionique (SIMS)

Les mesures ont été effectuées au CRPG (Nancy) avec la sonde IMS 1280 HR2. La sonde ionique a permis l'acquisition de données de concentration en azote dans nos charges expérimentales. Les analyses ont porté sur les verres synthétisés.

1. Principe et fonctionnement

La sonde ionique est un instrument permettant l'analyse des concentrations chimiques à l'échelle microscopique de presque tous les éléments en concentration faible.

La sonde ionique peut être décomposée en quatre unités symbolisées par différentes couleurs sur le schéma (figure 28). En gris la partie sous vide contenant l'échantillon dans le porte échantillon. En jaune la source du faisceau d'ion primaire et son système de focalisation composé de lentilles, diaphragmes et déflecteurs. En vert le « tunnel », composé de lentilles et d'aimants permettant de focaliser et trier le faisceau d'ions et d'atomes secondaires. En bleu la zone de détection permet de quantifier les différents éléments analysés lors d'un point d'analyse.

Dans le détail, le principe d'une analyse sonde ionique est le suivant :

Une source composée de carbonate de césium (Cs_2CO_3) est chauffée et libère de la vapeur de césium. Cette vapeur est ionisée à l'aide d'une plaque de tungstène chauffée à 1100°C (Storms et al., 1977) afin d'obtenir des ions Cs^+ . Ce type de source sert à la mesure d'ions secondaires chargés négativement, NO^- dans notre cas. Le faisceau d'ions primaire focalisé vient frapper notre échantillon qui libère un faisceau d'ions secondaires composé d'atomes et de molécules ionisés. Ce faisceau est dirigé dans le tunnel permettant sa focalisation et son tri. Le faisceau est d'abord focalisé, les ions secondaires qui le composent sont triés une première fois en fonction de leur énergie cinétique grâce à l'analyseur électrostatique, ils sont ensuite filtrés par un réseau de lentilles et de déviateurs électrostatiques. Les ions secondaires sont triés une seconde fois par un aimant en fonction de leurs rapport masse/charges. Puis, les ions sont analysés et collectés dans la zone de détection. Les signaux obtenus sont traités en fonction de leur intensité pour les différentes masses mesurées.

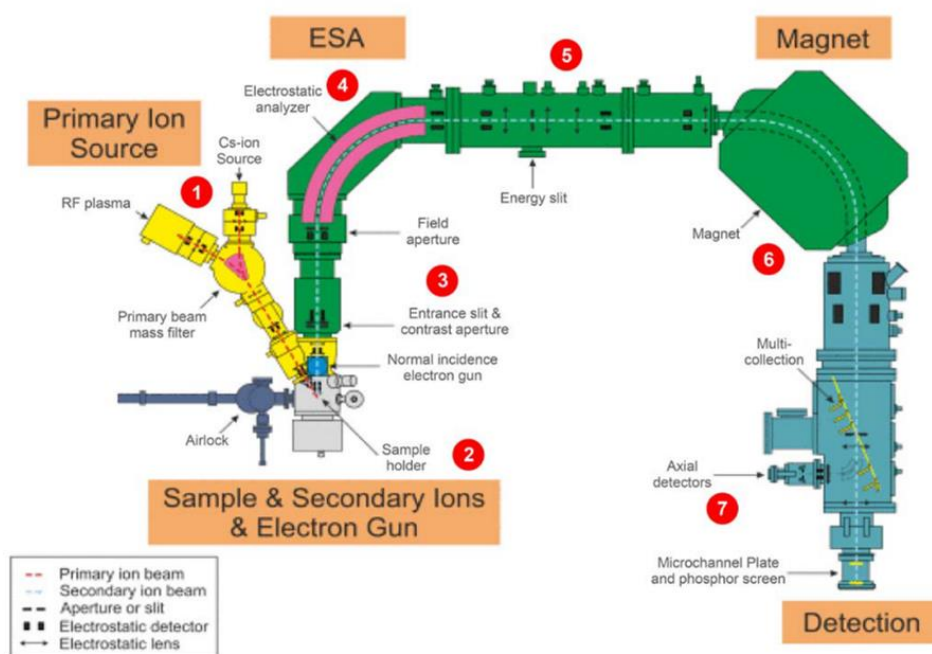


Figure 28 : Schéma d'une sonde ionique (1280 HR2)(Tiré de la thèse de Julien Boulliung)

2. Analyse de l'azote

La concentration en azote (^{14}N) des verres trempés a été mesurée par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) au CRPG (Nancy, France), à l'aide de la microsonde ionique CAMECA 1280 HR2 (Füri et al., 2018). Les fragments de verre polis ont été montés dans de l'indium et recouverts d'une fine couche de carbone. Le montage de l'échantillon a été stocké pendant 48h sous vide dans le sas de l'ISSM pour éliminer toute eau terrestre adsorbée avant l'analyse. Les analyses ponctuelles des ions secondaires $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^-$ ont été effectuées à une résolution de masse nominale $m/m = 13'000$ avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ de 10 kV,

un courant de ~10 nA et un canon à électrons à incidence normale pour compenser la charge à la surface de l'échantillon. Des verres basaltiques, exempts de Fe, avec des teneurs en N comprises entre <1 et 3906 ppm N (déterminées par analyse de spectrométrie de masse des gaz rares au CRPG ; travaux de thèse de Humbert, 1998) ont été utilisés comme matériaux de référence pour calibrer le rapport d'intensité des ions secondaires $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^-/^{16}\text{O}^{2-}$ aux abondances d'azote des verres. Il a été confirmé que cette méthode permet d'obtenir des concentrations d'azote dans des verres de silicate de composition variable (synthétisés à $\text{fO}_2 = \text{IW}-8$ à $\text{IW}+4,1$, $T = 1425^\circ\text{C}$, $P = 1$ bar) qui sont en excellent accord avec les mesures de spectrométrie de masse statique (Boulliung et al., 2020), pour une large gamme de teneurs en N comprises entre 1 et ~6000 ppm ; par conséquent, tout effet de matrice sur les rendements des ions moléculaires secondaires ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}^-$ et $^{16}\text{O}^{2-}$) est considéré comme négligeable. Pour vérifier l'homogénéité de la distribution de l'azote, trois analyses ponctuelles ont été effectuées pour chaque échantillon de verre, analyses effectuées au cœur et en bordure des échantillons afin d'attester de la diffusion homogène de l'azote dans nos échantillons pendant la durée de nos expérimentations.

VII. *Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)*

1. Principe et fonctionnement

La spectroscopie correspond à l'ensemble des méthodes utilisées pour étudier les rayonnements électromagnétiques émis, absorbés ou diffusés par une substance. Elle permet d'identifier certains des composés et également de déterminer la composition d'un échantillon. La spectroscopie nécessite l'usage d'une source de rayonnement qui peut être l'objet étudié ou une source extérieure qui vient interagir ou exciter le dit objet (lampe IR).

Le montage optique permettant l'acquisition du signal infrarouge varie selon la source irradiante. Si la source du rayonnement est l'échantillon placé dans des conditions spéciales de température, le montage ne comportera pas de source de rayonnement extérieur type lampe infrarouge. Le deuxième élément important du spectromètre FTIR est l'interféromètre de Michelson (figure 29.A). Il se compose d'une lame séparatrice servant à diviser le faisceau incident/source en deux faisceaux d'intensité $I=1/2$. Un faisceau est dirigé vers un miroir fixe, l'autre vers un miroir mobile. Les deux faisceaux sont réfléchis vers la séparatrice qui les recombine et les envoie vers l'échantillon déphasé d'une différence de marche correspondant à 2 fois la distance d (figure 29.A).

Au contact de l'échantillon le faisceau incident peut être réfléchi, transmis et/ou absorbé (figure 30). Nos mesures ont été effectuées en transmission. Nous avons acquis des spectres d'absorbance de nos échantillons analysés en transmission.

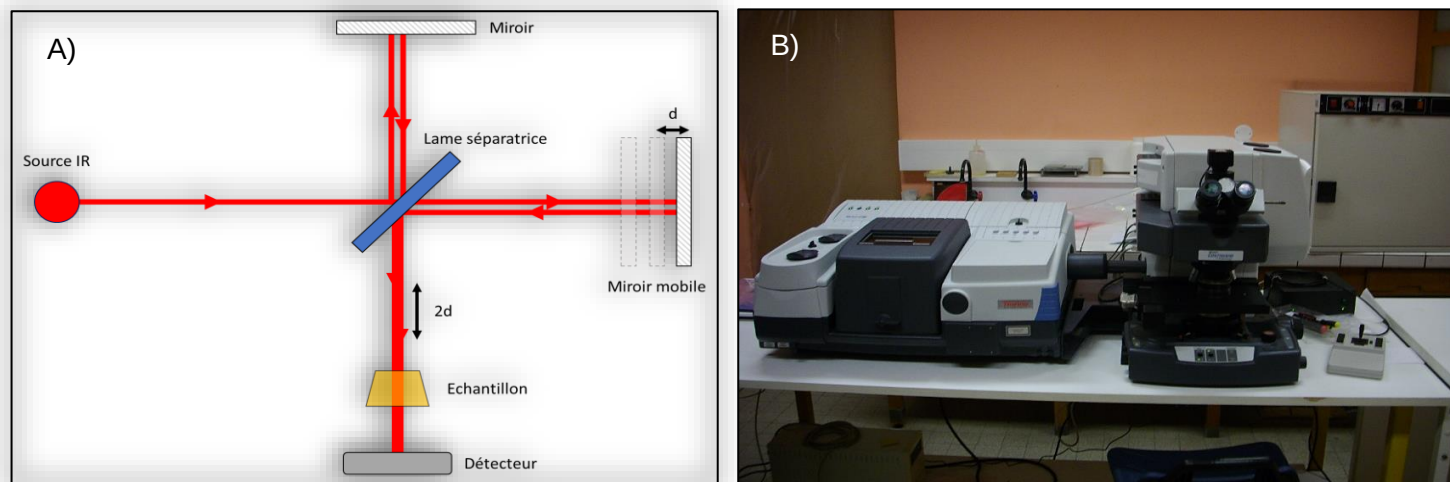


Figure 29 : A) Schéma de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson B) Photo du dispositif, spectromètre FTIR Nicolet 6700 couplé au microscope Nicolet Continuum.

Les mesures infrarouges ont été réalisées au sein du laboratoire ISTO et ont nécessité l'utilisation d'un microscope (Nicolet Continuum) couplé à un spectromètre infrarouge (Nicolet 6700 FTIR) (Fig. 29.B).

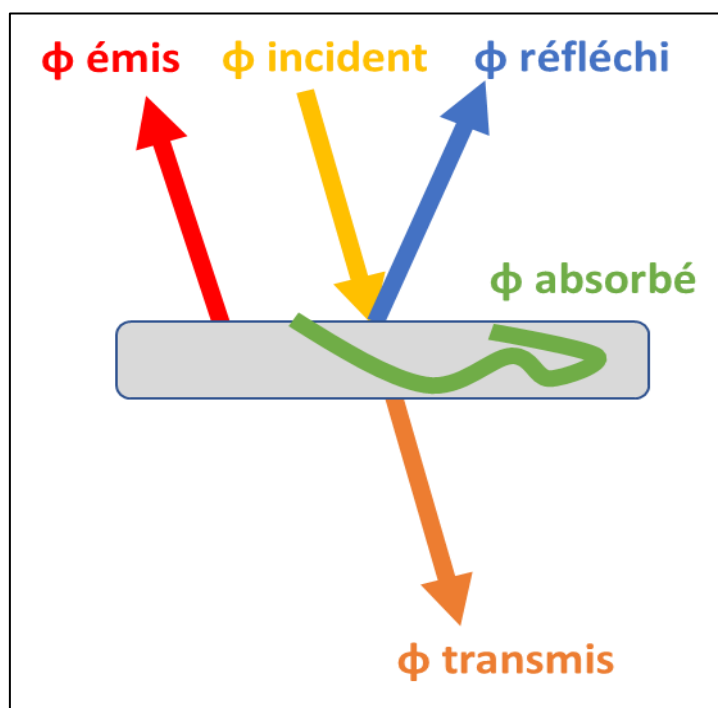


Figure 30 : Schéma montrant différent scénario d'interaction entre le rayonnement et notre échantillon.

L'utilisation du microscope étant indispensable pour pouvoir mesurer avec précision certaines zones de petite taille de nos échantillons. Les spectres obtenus sont traités à l'aide du logiciel OMNIC puis Origin, logiciel permettant d'effectuer une correction de la ligne de base des spectres, des superpositions, ...

Analyse des concentrations en eau (H_2O) et dioxyde de carbone (CO_2)

L'eau détectable en spectroscopie infrarouge dans nos verres se distingue en trois bandes. Une bande dite principale à 3500 et deux harmoniques à 4500 et 5200 cm^{-1} ainsi qu'un pic dit de bending à 1630 cm^{-1} (figure 31).

L'intensité de ces bandes, une fois la ligne de base corrigée, est convertie en concentration en H_2O dans nos échantillons via l'épaisseur de l'échantillon, sa densité, et son coefficient d'extinction propre à chaque composition de verre étudié (Shishkina et al., 2010).

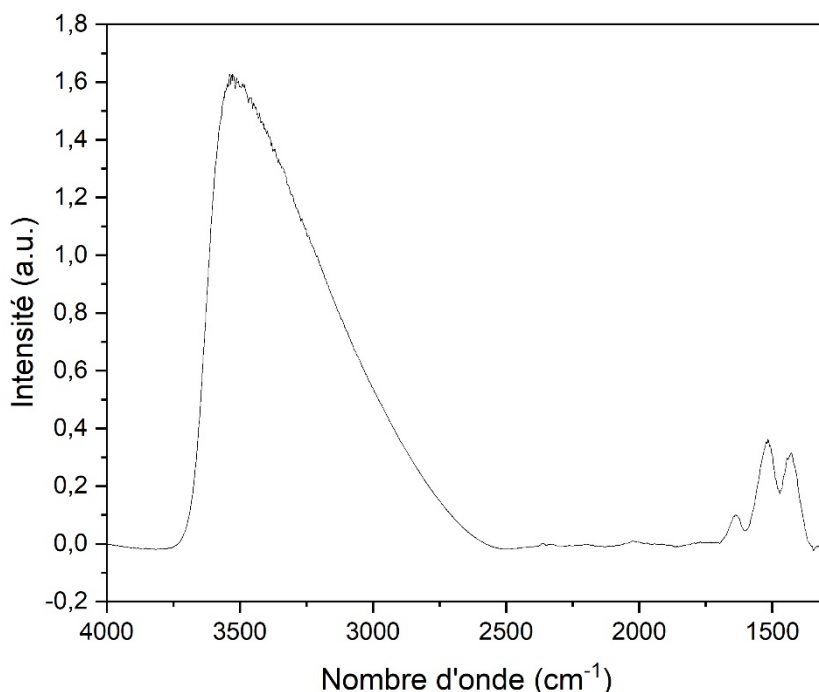


Figure 31 : Spectre infrarouge d'un échantillon contenant H_2O et CO_2 . On observe la bande principale de l'eau aux alentours des 3500 cm^{-1} , une bande secondaire à 1630 cm^{-1} ainsi que la double bande du CO_2 sous forme carbonate à 1515 et 1430 cm^{-1} .

Le CO₂ se trouve dans nos échantillons sous la forme d'un doublet à 1515-1430 cm⁻¹ (figure 31) correspondant au carbonate. De même que pour l'eau, la concentration en CO₂ est déterminée via l'intensité des bandes.

Toutes ces données acquises à l'aide de l'infrarouge, mais aussi du MEB, de la microsonde et de la sonde ionique nous ont permis de caractériser nos échantillons, mais également, grâce à un traitement complet des données brutes, de caractériser les conditions expérimentales type fugacité en oxygène et composition de la phase fluide à l'équilibre.

VIII. Traitement des données

1. Routine obtention fO_2

La mesure de la fO_2 est cruciale lorsque l'on travaille sur la thématique de l'azote comme nous avons pu le mettre en avant dans l'introduction. Lors de cette thèse les mesures de fO_2 ont été effectuées dès que possible par différentes méthodes que l'on va expliquer dans cette partie.

Pour rappel la fO_2 est l'abréviation de fugacité en oxygène. Cette fO_2 correspond à la pression partielle en oxygène du milieu. Plus la fO_2 du système étudié est basse, plus il est pauvre en oxygène et plus il est dit réduit. A l'opposé, plus le système a une fO_2 élevée, plus il est riche en oxygène et plus il est dit oxydant.

En géologie, mais également en planétologie, ce paramètre est très utilisé. Dans la figure 32 sont classés différents objets géologiques terrestres ainsi qu'extraterrestres en fonction de leurs fO_2 et de leurs températures. Sur la figure sont reportés différents équilibres redox qui tamponnent, par la présence d'un assemblage de phases, les conditions de fO_2 .

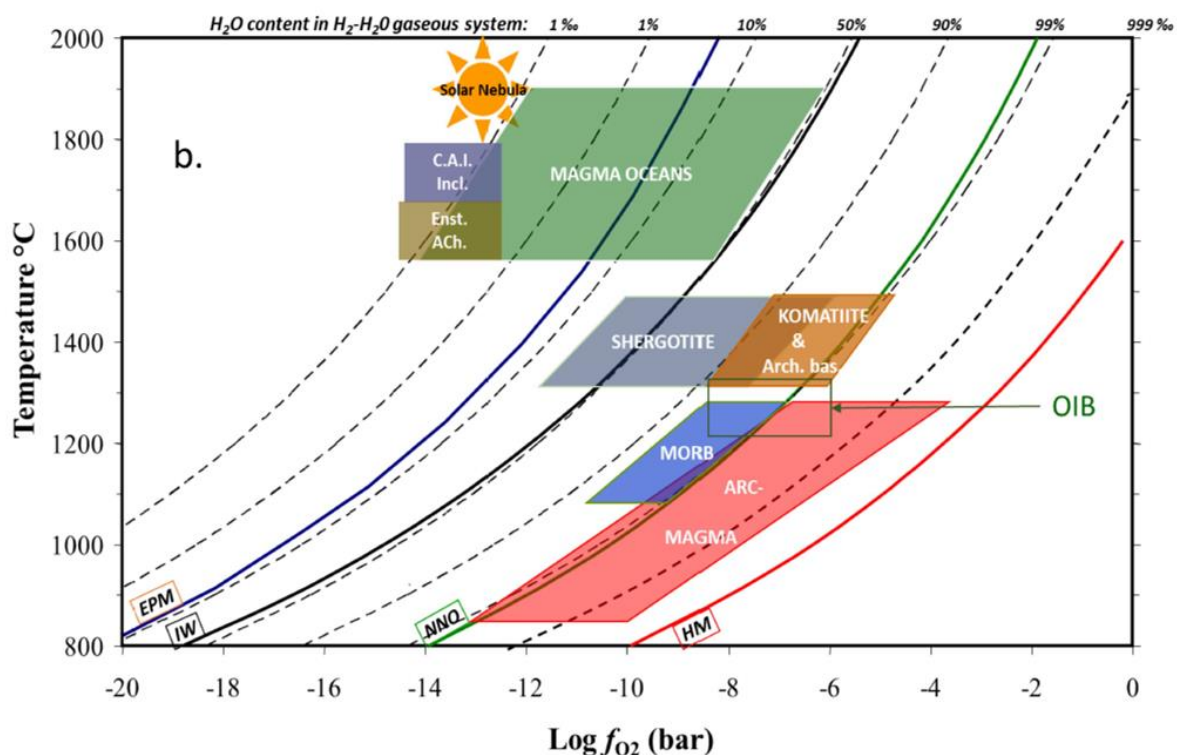


Figure 32 : Diagramme température et fO_2 remplaçant différent contexte magmatique au cours de l'évolution terrestre. On note également la présence d'objet extraterrestre très réduit. (Gaillard et al., 2021)

Une observation importante pour le reste du manuscrit est l'évolution des conditions redox en contexte magmatique devenant de plus en plus oxydantes avec le temps. La fO_2 passe de réduit aux alentours du tampon IW (Iron-Wustite) aux conditions plutôt oxydantes actuelles aux alentours de NNO (Nickel-Nickel oxyde).

A l'aide de sensor

Le sensor est une technique régulièrement utilisée pour déterminer la fugacité en oxygène en pétrologie expérimentale à partir d'un mix de poudre entre un métal et son oxyde. Deux types de sensor sont majoritairement utilisés, Nickel-Nickel oxyde (NiNiO) et Cobalt-Cobalt oxyde (CoCoO). (Bernadou et al., 2021)

Le sensor est une capsule (or, platine) qui contient deux pellets de composition connue, de la poudre de zirconium et de l'eau en quantité suffisante pour pouvoir alimenter la réaction redox durant toute l'expérimentation (figure 33).

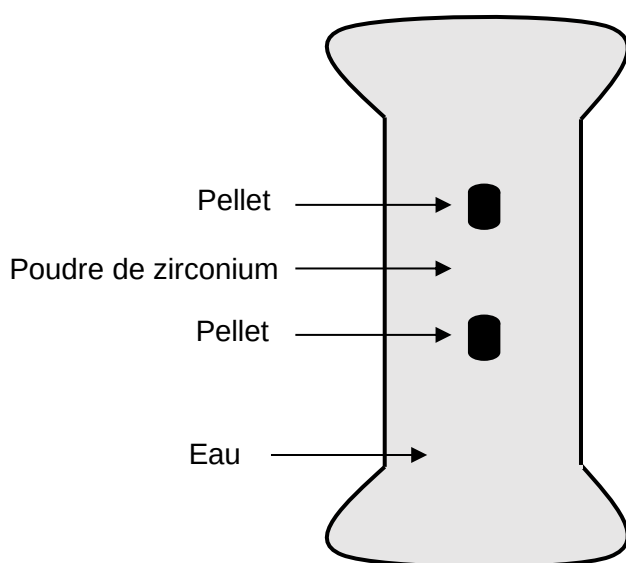


Figure 33 : Schéma d'un sensor. Composé de deux pellets de composition variable isolés l'une de l'autre par de la poudre de zirconium. De l'eau est aussi présente en quantité suffisante dans la capsule afin d'alimenter le sensor durant toute l'expérimentation.

Pour expliquer les étapes du protocole de confection de la capsule sensor au traitement des données nous allons utiliser l'exemple Pd-Co/CoO majoritairement utilisé durant la thèse. La conception du sensor passe d'abord par la confection des poudres de Pd-Co-CoO, 2 poudres sont réalisées, l'une contenant un mix 85% de Pd et 15% Co et l'autre un 50/50 (Pd/Co). Les

poudres obtenues sont ensuite consolidées sous forme de petits pellets, un pour chaque composition. Une fois les pellets prêts, le remplissage de la capsule commence, tout d'abord 20 µL d'eau est déposé à l'aide d'une micropipette au fond de la capsule, c'est-à-dire, du côté déjà soudé et donc à l'opposé de là où l'on va souder pour fermer la capsule afin d'éviter la perte d'eau par vaporisation. Vient ensuite l'ajout d'un premier lit de poudre de zirconium pour recouvrir l'eau. Est ensuite ajouté un premier pellet de composition, recouvert par un autre lit de zirconium. Pour finir le deuxième pellet est ajouté et recouvert de poudre de zirconium. La poudre de zirconium sert essentiellement d'isolant entre les différents pellets et a l'avantage d'avoir un point de fusion à plus de 1800°C ce qui lui donne une bonne stabilité durant nos expériences (<1500°C).

Le sensor après expérience est analysé à la microsonde. Le programme utilisé est similaire à celui utilisé pour les métaux (Voir Chapitre 3. V).

Les analyses brutes sont reçues sous la forme d'un tableau contenant les concentrations en Soufre, Fer, Cobalt, Nickel, Palladium, Platine et Or.

Pour nos calculs de fO_2 nous avons besoin des valeurs de concentration en Cobalt et Palladium. Il faut tout d'abord vérifier que les deux pellets de compositions de départ connues et différentes ont bien convergé vers une même composition, attestant de l'atteinte de l'équilibre du sensor. La formule de détermination de la fO_2 utilisée est tirée de l'article de (Taylor et al., 1992) :

$$\log fO_2(CoPd) = -2\log X_{Co} - \frac{1}{(2.3025 * R * T)} * ((491649 - 508.527 * T + 122.6909 * T * \log \log T - 0.02518 * T^2) + (2(1 - X_{Co})^2 * (-9.76 * T + 16445 * (4X_{Co} - 1))))$$

Où X_{Co} est la fraction moyenne de Cobalt dans le sensor, T est la température en °K. Une formule similaire existe pour les sensors NiNiO :

$$\log fO_2(NiPd) = -2\log X_{Ni} - \frac{1}{(2.3025 * R * T)} * ((480104 - 244.700 * T + 21.1078 * T * \log \log T) + (2(1 - X_{Ni})^2 * (-8.93 * T + 7647 * (4X_{Ni} - 1))))$$

Par mesure de l'activité du fer dans les alliages

La mesure de la fO_2 peut être effectuée pour les échantillons les plus réduits s'ils contiennent des billes d'alliages métalliques riches en fer (figure 34).

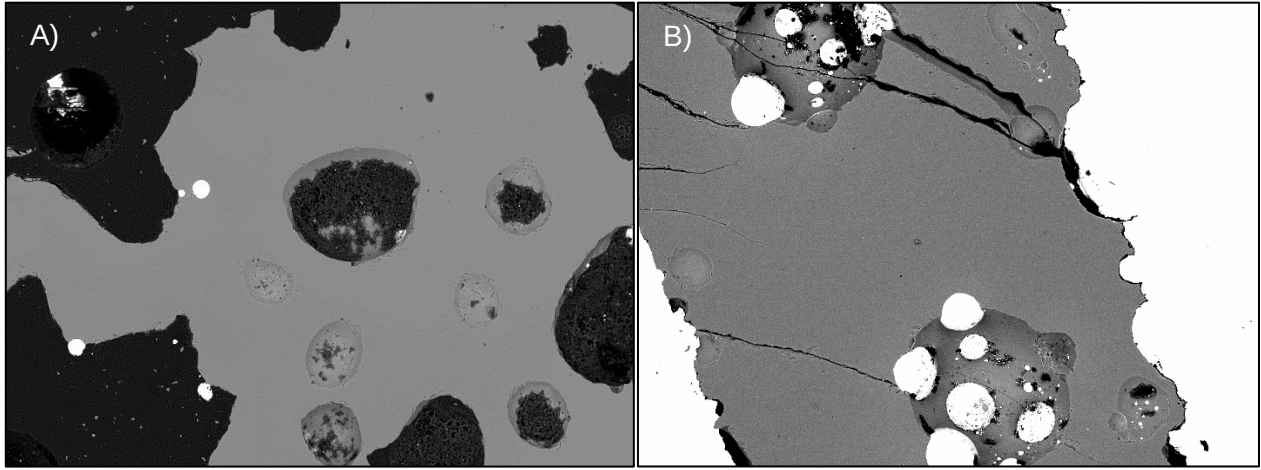


Figure 34 : Photos MEB de deux échantillons contenant, bulles, billes d'alliages et verres (Echantillon A) AR5SiNFeN et B) PCR44))

Cette technique permet d'avoir accès à la fO_2 relative à la fO_2 vue par l'échantillon dans sa capsule, sachant que seul l'hydrogène peut s'échanger entre l'échantillon dans sa capsule et l'intérieur du four durant les expériences.

La lecture de la fO_2 passe par l'équilibre,



La constante d'équilibre de cette réaction s'écrit (Gaillard et al., 2003),

$$K = \frac{a_{FeO}^{melt}}{a_{Fe}^{alloy} \cdot fO_2^{1/2}} \quad (21)$$

Sachant que $a_{FeO}^{melt} = \gamma_{FeO}^{melt} \cdot X_{FeO}^{melt}$ et $a_{Fe}^{alloy} = \gamma_{Fe}^{alloy} \cdot X_{Fe}^{alloy}$, ou a_{FeO}^{melt} et l'activité du FeO dans le silicate fondu et a_{Fe}^{alloy} l'activité du Fe dans l'alliage. Les deux activités sont calculées à partir de la fraction molaire de FeO dans le silicate X_{FeO}^{melt} et de Fe dans le métal. Le coefficient d'activité de FeO (suivant Medard et al., 2008) et la fO_2 peuvent se calculer selon l'équation,

$$\log fO_2 = \frac{2}{\ln(10)} \left(\ln \left(\frac{X_{FeO}^{melt}}{X_{Fe}^{alloy}} \right) - \ln(\gamma_{Fe}^{alloy}) + \ln(\gamma_{FeO}^{melt}) - \ln K_6 \right) \quad (22)$$

Où X_{FeO}^{melt} et X_{Fe}^{alloy} sont respectivement les fractions de FeO dans le silicate fondu et de Fe dans l'alliage et que

Dans nos expérimentations les alliages observés sont principalement fer palladium (FePd), fer iridium (FeIr). Pour certains échantillons très réduits, les billes sont presque pures en fer. Les coefficients d'activités du fer utilisés pour les différents alliages sont calculés à l'aide d'équation

de Woodland and O'Neill, 1997 pour les alliages Fe-Ir et Aukrust and Muan, 1962 pour les alliages Fe-Pd.

L'incertitude sur nos mesures de fO_2 avec cette méthode est exprimée après propagation des incertitudes sur les mesures de concentration en Fe et FeO suivant l'équation,

$$\Delta \log fO_2 = \frac{2}{\ln(10)} * \frac{aFe}{aFeO} * \sqrt{\frac{\Delta aFeO^2}{aFe^2} + \frac{aFeO^2 * \Delta aFe^2}{aFe^4}} \quad (23)$$

Par mesure de l'activité de l'eau

La dernière technique de calcul de fO_2 citée ici repose sur l'équilibre (Gaillard et al., 2003),



La constante d'équilibre de la réaction se note

$$K_5 = \frac{f_{H_2O}^{gas}}{f_{H_2}^{gas} \cdot fO_2^{\frac{1}{2}}} \quad (25)$$

De cette équation est tiré le calcul de la fO_2 liée à la fH_2O et la fH_2 ,

$$\log fO_2 = 2 \times (\log fH_2O - \log K_5 - \log fH_2) \quad (26)$$

Afin de déterminer la précision de nos mesures de fO_2 à partir de cette méthode nous avons propagé les incertitudes sur les mesures jusqu'à nos calculs de fO_2 via la formule suivante

$$\Delta \log fO_2 = \frac{2}{\ln(10)} * \frac{fH_2}{fH_2O} * \sqrt{\frac{\Delta fH_2O^2}{fH_2^2} + \frac{fH_2O^2 * \Delta fH_2^2}{fH_2^4}} \quad (27)$$

2. Détermination des mélanges gazeux à l'équilibre

Les mélanges gazeux de nos expérimentations sont composés de différents éléments en concentration variable. Les échantillons synthétisés durant la thèse étaient dans des systèmes C-N-O-H-S. Pour déterminer les différentes espèces volatiles composant nos gaz expérimentaux nous sommes passés par une caractérisation minutieuse des volatiles de nos échantillons. Après analyses sonde ionique (C, H) et infrarouge (H_2O , CO_2 , ...) des échantillons, nous avons travaillé sur la mise en place d'une routine de détermination de la composition de la phase fluide de nos échantillons durant les expériences.

Caractérisation de la PH₂O et PCO₂

Après analyse infrarouge des échantillons, nous avons traité les spectres obtenus. C'est-à-dire que nous corrigeons les lignes de bases et relevons les intensités des pics correspondant au groupement OH et carbonate (respectivement 3500, 4500 et 1515-1430 cm⁻¹). La pression de H₂O et de CO₂ a été déterminée après les analyses FTIR de nos échantillons. L'intensité de la bande IR a été convertie en concentration de ces éléments dans le verre silicaté suivant (Shishkina et al., 2010) prenant en compte la densité de l'échantillon, son épaisseur et son coefficient d'extinction. La concentration calculée a ensuite été convertie en pression partielle de H₂O et de CO₂ en utilisant l'outil numérique présent sur le site de l'ISTO tiré du modèle Iacono-Marziano et al., 2012 prenant en compte la pression, la température, la composition du liquide silicaté ainsi que la concentration en eau dans nos verres.

Caractérisation de la PN₂ et des autres espèces pouvant être présentes dans le mélange gazeux

La connaissance de la pression d'azote P(N₂) ou de la fugacité fN₂ dans la phase fluide pendant les expériences est fondamentale. Contrairement aux expériences à basse pression (1 bar ; (Boulliung et al., 2020; Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004)), la pression d'azote dans notre expérience ne peut pas être considérée pendant l'expérience comme la fraction de N₂ injectée dans le mélange gazeux en entrée. De même, son importance dans les processus de solubilisation de l'azote comme souligné par les équations de dissolution, fait que ce paramètre ne peut pas être approximé. Nous avons donc calculé la phase fluide et la P(N₂) dans nos expériences à haute pression en quantifiant la pression partielle des autres espèces composant la phase fluide. Dans nos expériences à basse pression (T>1200°C, P<2.5 kb), nous supposons le mélange idéal d'espèces gazeuses idéales de N₂, H₂O, CO₂, CO, H₂ (cf. Iacono-Marziano et al., 2012).

La P(CO) a été déterminée en utilisant l'activité de C (graphite) et la fO₂ de l'expérience en utilisant l'équilibre : $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$.

La P(H₂) est un paramètre d'entrée de nos expériences via l'utilisation de doubles capsules et d'un tampon type FeFeO, CoCoO, NiNiO. C'est l'option qui a été choisie pour nos expériences en piston cylindre. Pour nos expériences en autoclave, la P(H₂) est introduite dans le gaz mix de départ et nous pouvons donc contrôler la fraction de H₂ dans la pression

totale injectée. Il est également possible de retrouver les PH_2 in situ grâce à la détermination des PH_2O et fO_2 en utilisant l'équilibre : $H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O$

La $P(N_2)$ a quant à elle été déterminée comme étant la différence entre la pression partielle de tous les autres gaz et la pression totale de l'expérimentation. C'est pour cela que la caractérisation et la quantification de toutes les autres espèces volatiles présentes dans le verre a été importante.

$$PN_2 = P_{tot} - (PH_2O + PCO_2 + PH_2 + PCO + PCH_4) \quad (28)$$

Pour les conditions de forte pression (ie. > 2000 bars) dans la suite du manuscrit nous allons parler en fugacité. La fugacité est une unité de mesure de pression représentant l'écart entre le gaz étudié à haute pression et son état standard de gaz parfait à basse pression et est calculé suivant la relation :

$$f_i = \gamma_i * P_i \quad (29)$$

Où γ_i est le coefficient de fugacité traduisant l'écart à l'état standard. Durant cette thèse les γ des espèces « courantes », H_2O , CO_2 et H_2 sont calculés via l'utilisation de l'outil Gfluid (Zhang et Duan, 2009). Pour l'espèce N_2 le γ est directement calculé par notre modèle et calibré via nos points expérimentaux en condition oxydante ainsi que ceux de l'étude de Gao et al., 2022 à haute pression via la formule :

$$\gamma_{N_2} = \exp \left(0,14 * \frac{P}{T} - 0,40 * \frac{1}{T} \right) \quad (30)$$

La figure 35 ci-dessous montre deux résultats de calcul de ces γ en fonction de P (bar) et T (°C).

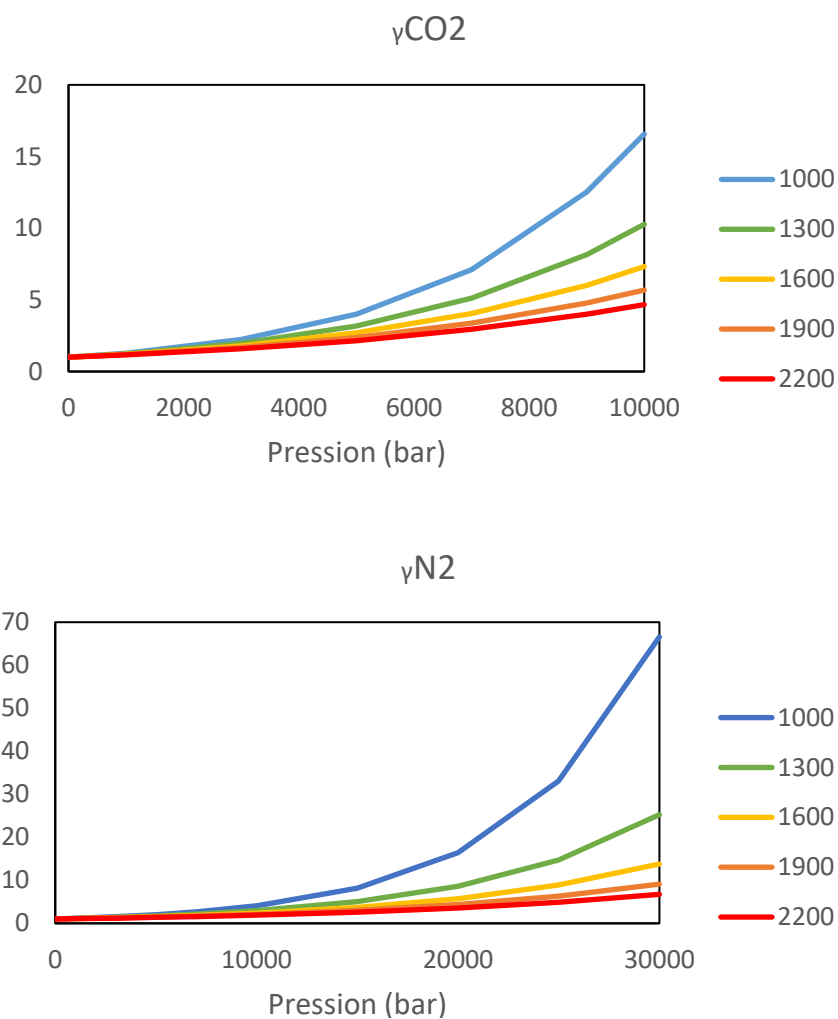


Figure 35 : Evolution des coefficients de fugacité de deux espèces présentes dans nos mélanges gazeux en fonction de la pression (bar) et la température (°C).

Chapitre 4 : Solubilité de l'azote dans les silicates fondus dans le système C-(H)-O-N et impact de la fO_2

Les résultats présentés dans ce chapitre sont ceux présentés dans notre article de 2021 (Bernadou et al., 2021). Ici sont reportés de façon détaillée les résultats d'analyses d'échantillons provenant d'expérimentations majoritairement synthétisés en autoclave à chauffage interne et visant à caractériser l'effet de la fO_2 à moyenne pression (~1 kbar). On y trouve répertoriées les conditions expérimentales ainsi que les compositions en éléments majeurs et volatiles.

I. Introduction

Actuellement, l'étude de Libourel et al. 2003 reste la référence en matière de modélisation du comportement de l'azote entre le liquide silicaté et la phase fluide. Elle relie la fugacité en oxygène et en azote dans le fluide aux teneurs en N dans le liquide silicaté. Cependant, ce modèle utilise des données de basse pression (i.e. 1 atm) dans un système sans hydrogène. L'étude de Li et al, 2015 à moyenne pression (i.e. > 1kbar) est intéressante car elle fournit des données sur la solubilité de l'azote dans les systèmes contenant de l'azote mais leur interprétation étant basée sur un coefficient de partage empirique fluide-liquide silicaté, empêche un lien avec la fugacité de l'azote et ne permet pas l'utilisation du modèle de solubilité de Libourel et al. (2003). Il reste donc une grande zone d'ombre concernant la modélisation des moyennes et hautes pressions.

Ici nous avons étudié la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés de composition basaltique, c'est-à-dire la teneur en azote dans les liquides silicatés trempés à saturation en fluide. Nous avons réalisé une série d'expériences à des pressions intermédiaires (0,8 à 10 kbar), à des températures élevées (1200°C et 1300°C) et sur une large gamme de fO_2 (IW-4,72 à IW+4,91) dans le système C-(H)-O-N avec un matériau de départ de composition basaltique.

II. Conditions expérimentales

Nous avons utilisé l'autoclave à chauffage interne équipée d'un dispositif de trempe de l'Institut des sciences de la Terre d'Orléans (Iacono-Marziano et al., 2009). La température de la plupart des expériences était de 1200°C, tandis que pour l'expérience (AR5SiNFeN, AR5SiNFeNx2, PCR2SiNFeN), avec de l'azote ajouté sous forme d'un mélange de Fe_{3,5}N et de Si₃N₄, la température était de 1300°C afin d'éviter la nucléation de l'olivine et du clinopyroxène (Tableau 6). Ces expériences ont été menées sous pression de gaz. Le gaz était composé d'un mélange d'argon et d'hydrogène. Entre les différents runs, c'est à dire expérimentations, nous avons changé la fraction d'hydrogène du gaz mélangé afin de contrôler la fugacité en oxygène dans l'enceinte de l'autoclave en basant sur la réaction (Gaillard et al., 2003)



Une expérience a été réalisée dans un piston cylindre, expérience en demi-pouce, à une pression de 10 kbar (1 GPa) et à une température de 1300°C (Tableau 6).

Tableau 6 : Récapitulatif des conditions expérimentales de nos expériences

Run	Sample ID	Starting material ⁽¹⁾	Duration (hour)	N (wt%)	H ₂ O (wt%)	C (wt%)	Type capsule	T (°C)	P (bar)	fH ₂ (bar)
A RUN 1	AR1FeN	B+Fe _{3,5} N	1	0.67	-	-	AuPd	1200	800	10
	AR1HNO3C	B+HNO ₃ +G	1	1.44	3.5	10.0	AuPd	1200	800	10
	AR1NH ₃	B+NH ₃	1	3.45	6.5	-	AuPd	1200	800	10
A RUN 3	AR3FeNFeS	B+Fe _{3,5} N+FeS	1	0.33	-	-	Pt	1200	800	5
	AR3HNO3C	B+HNO ₃ +G	1	1.44	3.5	7.0	AuPd	1200	800	5
	AR3HNO3AgCO	B+HNO ₃ +Ag ₂ CO ₄	1	1.44	3.5	0.8	AuPd	1200	800	5
A RUN 4	AR4NH ₃ FeSCl _r	B+NH ₃ +FeS+G+Ir	1	3.45	6.5	7.0	Pt	1200	2400	24
	AR4HNO3CPd	B+HNO ₃ +G+Pd	1	1.44	3.5	7.0	AuPd	1200	2400	24
A RUN 5	AR5SiNFeN	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N	1	1.78	-	-	AuPd	1300	900	10
	AR5SiNFeNx2	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N	1	3.56	-	-	AuPd	1300	900	10
PC RUN 2	PCR2SiNFeN	B+Si ₃ N ₄ +Fe _{3,5} N	1	1.78	-	-	Pt	1300	10000	-

III. Caractérisation des produits expérimentaux

1. Compositions en éléments majeurs des silicates et des alliages

Les compositions des verres de nos expérimentations sont rapportées dans le tableau 7. Les échantillons reportés 'AR' sont ceux réalisés à l'autoclave et le 'PCR' aux pistons cylindres. Dans la plupart des cas, les compositions chimiques des verres sont similaires à la composition AR5HNO3C. Les principales différences de composition concernent les échantillons contenant du Si_3N_4 . Ces échantillons sont enrichis en SiO_2 avec une augmentation de 48 wt% à plus de 54 wt%.

Tableau 7 : Composition chimique en éléments majeurs couplés de nos verres et alliages (oxydes et métaux) en wt%.

	AR1HNO ₃ C	1- σ	AR4NH ₃ FeSClIr	1- σ	AR4HNO ₃ CPd	1- σ
SiO ₂	48,36	0,09	45,99	0,26	47,13	1,02
TiO ₂	1,67	0,12	1,46	0,13	1,40	0,12
Al ₂ O ₃	14,70	0,12	14,28	0,09	13,49	0,24
FeO	6,40	0,43	7,48	0,16	8,23	0,23
MnO	0,15	0,02	0,14	0,07	0,12	0,05
MgO	8,37	0,13	8,55	0,05	8,24	0,11
CaO	12,57	0,28	11,12	0,16	10,82	0,18
Na ₂ O	3,49	0,12	3,18	0,03	3,21	0,12
K ₂ O	1,22	0,08	1,25	0,08	1,31	0,06
Total	96,91	0,40	94,08	0,41	93,97	0,70

	AR1HNO ₃ C	1- σ	AR4NH ₃ FeSClIr	1- σ	AR4HNO ₃ CPd	1- σ
Si	0,53	0,57	0.01	0.01	0.52	0.54
P	-	-	-	-	0.01	0.01
S	-	-	1.38	0.73	0.00	0.00
Fe	22,29	0,35	3.52	1.04	10.53	0.21
Pd	77,02	1,94	0.00	0.00	84.66	2.05
Pt	-	-	0.00	0.00	0.22	0.32
Ir	-	-	84.57	5.14	-	-
Total	99,85	1,54	89.47	3.37	95.94	1.97

	AR5SiNFeN	1- σ	AR5SiNFeNx2	1- σ	PCR2SiNFeN	1- σ
SiO ₂	52,99	0,85	56,71	0,76	54,85	0,38
TiO ₂	1,49	0,07	0,79	0,20	1,44	0,05
Al ₂ O ₃	14,80	0,25	14,96	0,21	14,83	0,15
FeO	2,66	0,62	0,46	0,15	1,61	0,35
MnO	0,16	0,05	0,18	0,05	0,18	0,07
MgO	9,11	0,16	9,19	0,27	9,17	0,14
CaO	11,85	0,23	11,90	0,27	11,84	0,19

Na ₂ O	3,31	0,22	3,31	0,10	3,41	0,09
K ₂ O	1,30	0,08	1,29	0,09	1,32	0,04
Total	97,88	0,58	98,82	0,63	98,84	0,57

	AR5SiNFeN	1- σ	AR5SiNFeNx2	1- σ	PCR2SiNFeN	1- σ
Si	0.01	0.01	0,01	0,01	0,01	0,01
P	3.85	1.83	3,09	1,95	6,04	3,96
S	0.01	0.01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	91.06	1.77	91,39	1,58	90,08	2,83
Pd	0.01	0.02	0,01	0,01	0,00	0,00
Pt	0.00	0.00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ir	-	-	-	-	-	-
Total	94.95	0.45	94,51	0,67	96,15	1,23

	AR1FeN	1- σ	AR1NH ₃ C	1- σ	AR3HNO ₃ AgCO	1- σ
SiO ₂	48,15	0,38	47.33	0.81	45,86	0,50
TiO ₂	1,64	0,10	1.59	0.14	1,36	0,10
Al ₂ O ₃	14,67	0,19	15.11	0.33	13,81	0,10
FeO	6,12	0,24	5.68	1.16	9,23	0,25
MnO	0,16	0,04	0.23	0.03	0,09	0,06
MgO	8,39	0,08	7.66	0.10	8,46	0,03
CaO	11,62	0,08	12.44	0.22	10,75	0,18
Na ₂ O	3,76	0,04	3.83	0.21	3,31	0,09
K ₂ O	1,37	0,04	1.22	0.11	1,27	0,08
Total	95,87	0,62	95.10	0.35	94,15	0,68

	AR3FeNFeS	1- σ	AR3HNO ₃ C	1- σ
SiO ₂	48.36	0.19	46,79	0,21
TiO ₂	1.42	0.15	1,53	0,09
Al ₂ O ₃	15.48	0.09	14,08	0,11
FeO	9.27	0.41	9,00	0,21
MnO	0.18	0.08	0,20	0,09
MgO	6.66	0.09	8,73	0,17
CaO	11.47	0.11	11,26	0,19
Na ₂ O	3.53	0.06	3,34	0,07
K ₂ O	1.43	0.05	1,20	0,07
Total	97.80	0.43	96,13	0,30

Pour ces échantillons extrêmement réduits, la concentration en FeO est faible (≈ 1 wt%) et nous avons remarqué de nombreuses pépites d'alliage de fer (échantillons AR4, AR5, PCR2) comme indiqué sur la figure 35.

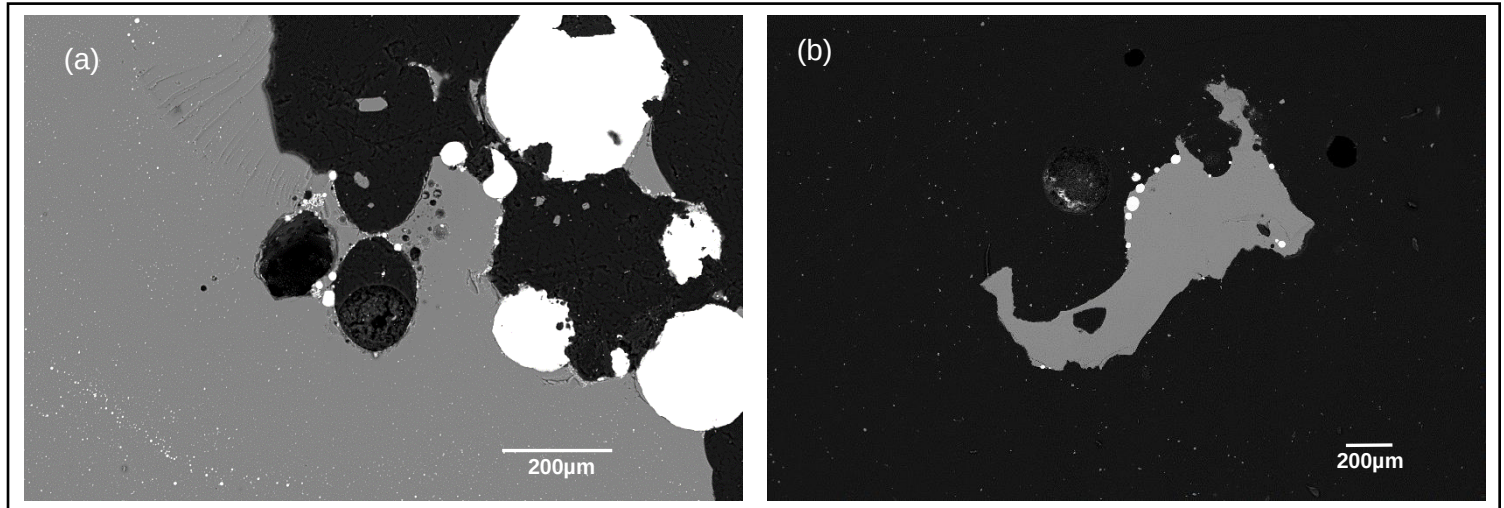


Figure 35 : Image en électron rétrodiffusée (BSE) de (a) une partie de l'échantillon extrait de la capsule AR5SiFeNx2 (Mag x177) avec du métal (blanc) et des bulles dans le verre de silicate (gris). (b) Une partie de l'échantillon extrait de la capsule AR5SiFeN (Mag x35) avec des gouttelettes de métal dans du verre de silicate et des bulles. Pour l'échantillon le plus réduit (AR5SiFeNx2) avec $fO_2 < IW-3,5$, la formation de micropépites a été observée (a).

2. Composition en élément volatile et détermination de la phase fluide

Les concentrations en éléments volatiles et la fugacité en oxygène des différents échantillons sont rapportées dans le tableau 3. En général, les échantillons sont trop pauvres en CO_2 pour permettre la détection. Des quantités importantes de CO_2 n'ont été mesurées que dans les échantillons AR3HNO3C, AR4NH3FeSCl_r et AR4HNO3CPd saturés en graphite et dans lesquels de l'azote a été ajouté sous forme de solution aqueuse (tableau 8).

Tableau 8 : Récapitulatif des concentrations en azote (SIMS), eau (IR) et dioxyde de carbone (IR) pour les expérimentations en double capsule. Les valeurs non reportés (-) signifient non détectés.

Run	Nom	log fO_2 (ΔIW)	N verre (ppm)	Err	H ₂ O (wt%)	Err	CO ₂ (wt%)	Err
A RUN 1	AR1FeN	1.59	20.86	4.23	0.62	0.08	-	-
	AR1HNO3C	2.18	9.27	2.80	0.42	0.02	-	-
	AR1NH3	3.10	3.62	1.88	1.69	0.09	-	-
A RUN 3	AR3FeNFeS	3.71	20.08	4.08	1.01	0.03	-	-
	AR3HNO3C	4.21	7.04	2.13	1.44	0.06	0.01	0.0028
	AR3HNO3AgCO	4.91	3.94	2.04	2.32	0.05	-	-
A RUN 4	AR4NH3FeSCl _r	2.41	17.49	3.57	1.69	0.06	0.02	-
	AR4HNO3CPd	3.08	26.26	5.33	2.76	0.08	0.08	0.0096
A RUN 5	AR5SiNFeN	-2.94	93	3	0.04	0.02	-	-
	AR5SiNFeNx2	-4.72	1737	112	0.02	0.01	-	-
PC RUN 2	PCR2SiNFeN	-2.95	1504	34	0.05	0.01	-	-

Les concentrations en H₂O les plus élevées ont été mesurées dans les échantillons dopés en azote sous forme de solution aqueuse (par exemple, AR1NH₃, AR3HNO₃C, AR3HNO₃AgCO, AR4NH₃FeSCl_r, AR4HNO₃CPd). En plus de la concentration en volatile des échantillons, nous avons également déterminé la composition du fluide pour chacun d'eux. Le tableau 9 rapporte la fugacité de chaque composant dans le fluide à équilibre avec le liquide silicaté pendant les expériences. Les échantillons avec de l'azote ajouté sous forme de solution aqueuse présentent les fugacités d'eau et de CO₂ les plus élevées. Pour ces échantillons, la phase fluide était un mélange multicomposant (C-H-O-N), tandis que les échantillons AR5SiNFeN et AR5SiNFeNx₂ avec addition d'azote sous forme de poudres de nitrure de silicium étaient majoritairement anhydres et leur phase fluide était essentiellement composée d'azote (N₂). La phase fluide de l'expérience PC est composée principalement d'espèces azotées. La concentration en CO₂, sous la limite de détection de l'analyse IR (quelques ppm), et la concentration en H₂O à 500 ppm indiquent qu'en phase fluide la fraction de ces éléments est très faible (<1 bar et fH₂ ≈ 3 bar) par rapport à la pression totale (10000 bars). Nous considérons donc que P(tot) = P(N₂). L'incertitude sur la mesure de pression d'azote correspond donc à l'incertitude sur la mesure de pression de la machine (±10%).

Tableau 9 : Composition des phases fluides à l'équilibre durant nos expérimentations

RUN	Name	Pressure (bar)	fH ₂ O	Err	fCO ₂	Err	fCO	fH ₂	fN ₂
A RUN 1	AR1FeN	800	49	6	-	-	-	10	741
A RUN 1	AR1HNO ₃ C	800	97	4	-	-	-	10	693
A RUN 1	AR1Li&K	800	278	15	-	-	-	10	512
A RUN 3	AR3FeNFeS	800	112	2	-	-	-	5	683
A RUN 3	AR3HNO ₃ C	800	200	8	300	71	0.25	5	295
A RUN 3	AR3HNO ₃ AgCO	800	448	10	-	-	-	5	347
A RUN 4	AR4NH ₃ FeSCl _r	2400	300	10	305	116	0.03	24	1771
A RUN 4	AR4HNO ₃ CPd	2400	732	21.6	504	59.2	0.01	24	1140
A RUN 5	AR5SiNFeN	900	1	0.4	-	-	-	9	890
A RUN 5	AR5SiNFeNx ₂	900	0	0.03	-	-	-	9	891
PC RUN 2	PCR2SiNFeN	10000	-	-	-	-	-	-	56000

IV. Variation de la concentration en azote

La concentration en azote dans nos échantillons a varié avec la fO_2 et la pression. La concentration en azote augmente avec une diminution de la fO_2 , passant de la dissolution physique de N_2 en conditions oxydantes à la dissolution chimique de N^{3-} pour les trois échantillons réduits et de valeurs allant de 3,62 à 1737 ppm (figure 36). L'effet de la pression est illustré pour une fO_2 donnée par les deux points à environ IW-3 sur la figure 36. Le point rond correspond à l'échantillon AR5SiNFeN synthétisé à moins de 0,1 GPa (93 ppm) et le carré à l'échantillon PCR2SiNFeN synthétisé à 1 GPa. L'augmentation de la pression entraîne une augmentation de la concentration en azote de 93 à 1504 ppm.

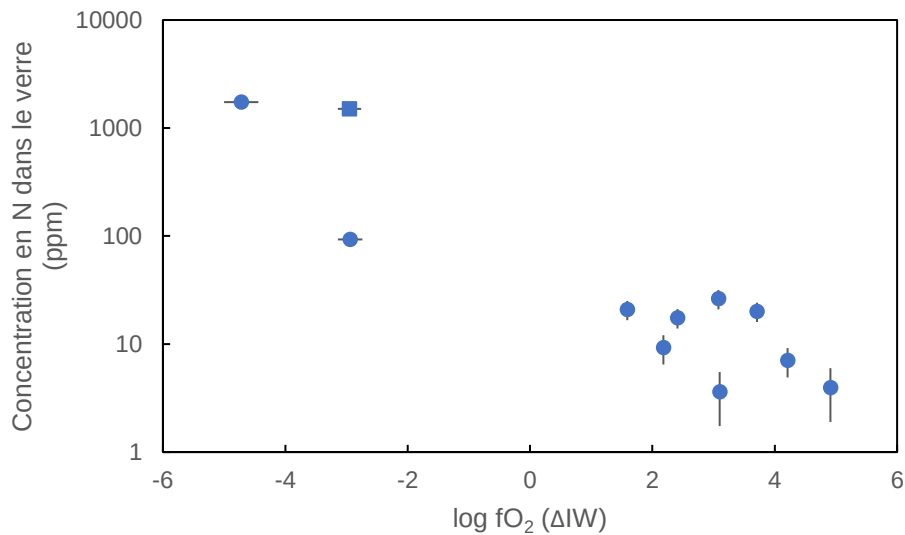


Figure 36 : Variation de la concentration en azote mesurée dans nos verres en fonction de la fO_2 . Le carré bleu représente le point à 1 GPa de l'étude.

Chapitre 5 : Solubilité de l'azote dans les silicates fondus dans le système C-H-O-N et impact de la f_{H_2}/f_{O_2}

Les résultats reportés ici de façon détaillée sont les résultats d'analyses d'échantillons provenant d'expérimentations synthétisés en pistons cylindres sous forte f_{H_2} . Ces échantillons synthétisés à haute pression (~10 kbar) visent à caractériser l'effet de la f_{O_2} , de la f_{H_2} et de la f_{N_2} . Si suit sont répertoriées les conditions expérimentales ainsi que les compositions en éléments majeurs et volatiles.

I. Introduction

Notre article sur la solubilité de l'azote paru en 2021 (Bernadou et al., 2021), traduit en annexe du manuscrit, a permis une première approche de la solubilité de l'azote dans les silicates fondus. Cependant cet article basé sur nos points expérimentaux et une base de données composée de points de la littérature à saturation en azote (Libourel et al., 2003 ; Miyazaki et al., 2004 ; Li et al., 2015 ; Grewal et al., 2019) présente un inconvénient majeur : il se composait de points majoritairement sans hydrogène ou présentant de faible f_{H_2} . Hors de nombreuses

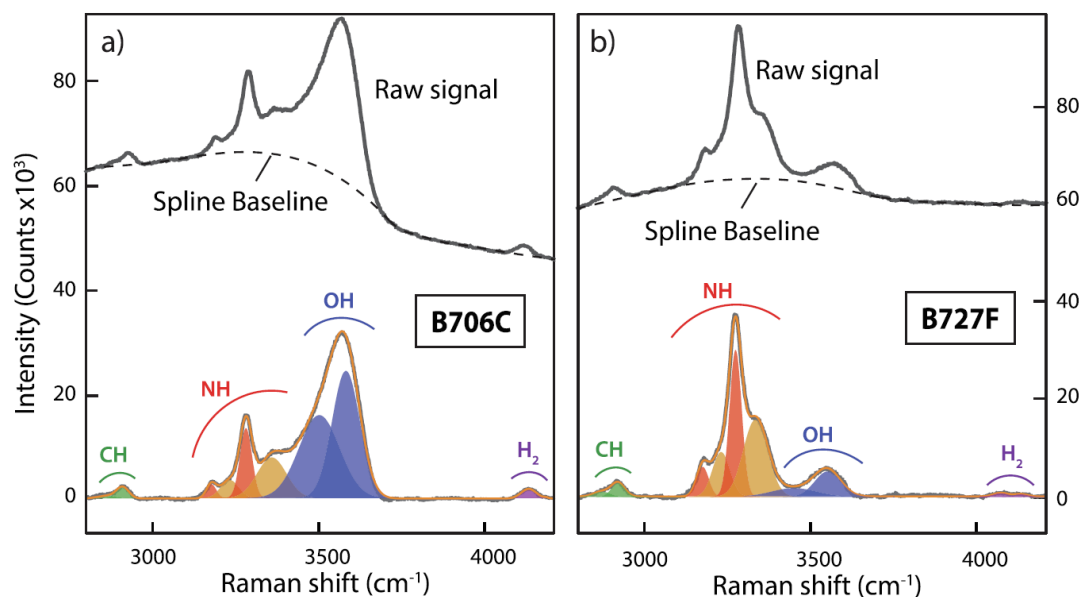


Figure 37 : Spectre raman d'un verre silicaté dopé en azote dans un système contenant de l'hydrogène à haute pression et haute température (Dalou et al., 2019). On peut y observer la présence de la bande caractéristique des espèce NH_x .

études présentant des concentrations en eau significatives ont mis en avant la solubilisation d'azote sous forme de NH_3 via de la spectroscopie Raman (Fig.3 ; Mysen et al., 2010 ; Kadik et al., 2015 ; Dalou et al., 2019 ; Grewal et al., 2020).

La présence de cette espèce implique qu'un nouveau paramètre, la $f\text{H}_2$, joue un rôle sur la solubilisation de l'azote dans les silicates fondus (Cf. VIII du chapitre état de l'art).

Pour comprendre et caractériser cet effet de la $f\text{H}_2$, nous avons donc initié une série d'expériences sous conditions de forte $f\text{H}_2$ et forte $f\text{N}_2$ au piston cylindre. Ces expériences ont été effectuées en suivant le protocole d'assemblage des doubles capsules buffer expliqué dans la partie I.2 du Chapitre 3.

II. Conditions expérimentales

Nos expérimentations en doubles capsules ont toutes été réalisées à une pression de 1 GPa (10kbar). Les températures ont varié de 1300°C à 1400°C. Les buffers de fugacité en hydrogène utilisés sont NiNiO et CoCoO. Un certain nombre d'expérimentations ont été effectuées avec un buffer FeFeO, cependant aucune d'entre elle n'a donné satisfaction (buffer épuisé ou double capsule endommagé lors de l'expérimentation). Nous ne présentons donc que les résultats utilisant les buffers Ni-NiO et Co-CoO.

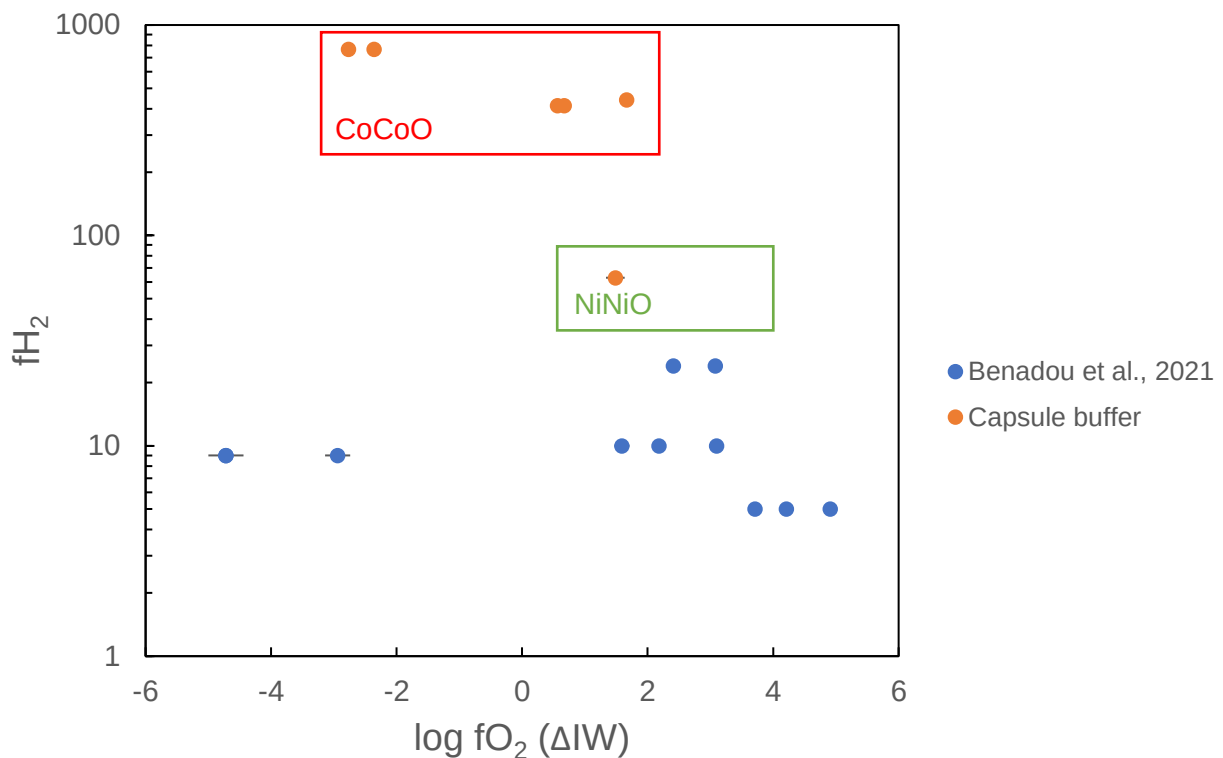


Figure 38 : Graphique f_{H_2} , $\log f_{O_2}$ rassemblant les points expérimentaux de notre étude de 2021 et ceux de nos expérimentations en double capsule.

Dans le tableau 10, nous avons répertorié les conditions expérimentales de nos expérimentations en double capsule. La Figure 38 atteste l'obtention de f_{H_2} plus élevée. Sur ce graphique f_{H_2} vs $\log f_{O_2} (\Delta IW)$ sont représentés en bleu les points de l'étude de Bernadou et al. (2021), présentant des f_{H_2} faibles, < 20 bars. En orange sont reportés nos points en double capsule buffer. Le graphique souligne les fortes f_{H_2} (~ 800 bar) obtenues notamment grâce au buffer CoCoO.

Tableau 10 : Récapitulatif des conditions expérimentales de nos expériences en double capsule.

Run	Sample ID	Starting material ⁽¹⁾	FluidSystem	Duration (hour)	N (wt%)	H ₂ O (wt%)	C (wt%)	Type capsule	T (°C)	P (bar)	fH ₂ (bar)	Buffer
PC Run 14	PC Run 14	B+Si3N4+Fe3,5N+C+Pd	C-H-O-N	3	1.78	-	1	Pt	1300	10000	63	NiNiO
PC Run 20	PC Run 20	B+Si3N4+Fe3,5N+C+Pd	C-H-O-N	3	1.78	-	1	Pt	1300	10000	414	CoCoO
PC Run 21	PC Run 21	B+Si3N4+Fe3,5N+C+Pd	C-H-O-N	6	1.78	-	1	Pt	1300	10000	414	CoCoO
PC Run 33	PC Run 33	B+Si3N4+Fe3,5N+Pd	C-H-O-N	1	1.78	-	1	Pt	1350	10000	441	CoCoO
PC Run 43	PC Run 43	B+Si3N4+Fe3,5N+Pd	N-O-H	1	1.78	-	-	Pt	1400	10000	766	CoCoO
PC Run 44	PC Run 44	B+Si3N4+Fe3,5N+C+Pd	C-H-O-N	1	1.78	-	1	Pt	1400	10000	766	CoCoO

Le tableau 10 montre également que deux autres paramètres sont variables et peuvent donc être investigués, la présence/absence de C dans le système mais également la température, variant pour un même buffer entre 1300 et 1400.

III. Caractérisation des produits expérimentaux

1. Composition en éléments majeurs des silicates et des alliages

La composition des verres est homogène et a principalement varié en termes de concentration en SiO₂ et FeO (Cf. tableau 11).

Tableau 11 : Composition chimique en éléments majeurs couplés de nos verres et alliages (oxydes et métaux) pour les expérimentations en double capsule (wt%).

	PCR20	1- σ	PCR21	1- σ	PCR33	1- σ
SiO ₂	53.13	0.27	52.89	0.20	50.36	1.15
TiO ₂	1.62	0.10	1.57	0.08	1.51	0.10
Al ₂ O ₃	15.86	0.32	15.35	0.13	14.55	0.42
FeO	2.06	0.05	2.30	0.24	4.61	0.71
MnO	0.19	0.06	0.14	0.06	0.16	0.08
MgO	7.75	0.26	8.14	0.12	7.92	0.22
CaO	11.28	0.22	11.75	0.18	11.02	0.20
Na ₂ O	3.50	0.33	3.47	0.08	3.02	0.24
K ₂ O	1.48	0.08	1.35	0.08	1.25	0.08
Total	96.87	0.39	96.96	0.38	94.41	1.26

	PCR20	1- σ	PCR21	1- σ	PCR33	1- σ
Si	0.00	0.00	0.00	0.00	0.4	0.66
P	0.17	0.00	1.25	0.37	-	-
S	0.12	0.00	0.31	0.35	0.94	0.29
Fe	16.92	0.00	16.68	1.03	13.22	0.62
Pd	82.04	0.00	82.69	0.84	82.19	4.23
Pt	0.12	0.00	0.02	0.03	0.10	0.01
Total	99.37	0.00	100.98	0.29	96.87	4.08

	PCR43	1- σ	PCR44	1- σ
SiO ₂	53,62	0,70	53,63	0,55
TiO ₂	1,50	0,10	1,45	0,10
Al ₂ O ₃	15,48	0,20	15,23	0,26
FeO	0,86	0,36	1,40	0,89
MnO	0,16	0,06	0,11	0,06
MgO	7,92	0,11	8,28	0,15
CaO	11,84	0,16	11,99	0,27
Na ₂ O	3,69	0,09	3,69	0,15
K ₂ O	1,39	0,07	1,38	0,07
Total	96,44	1,01	97,15	0,51

	PCR43	1- σ	PCR44	1- σ
Si	0,01	0,01	0,00	0,00

P	7,09	0,44	5,08	0,89
S	0,17	0,00	0,11	0,06
Fe	76,80	0,46	78,32	2,46
Pd	12,91	0,84	12,75	2,17
Pt	0,00	0,00	0,00	0,00
Total	96,98	0,05	96,27	0,66

	PCR14	1- σ
SiO ₂	51.55	0,36
TiO ₂	1.57	0,09
Al ₂ O ₃	14.99	0,21
FeO	2.58	0,4
MnO	0.15	0,07
MgO	8.31	0,71
CaO	11.77	0,15
Na ₂ O	3.45	0,1
K ₂ O	1.38	0,1
Total	95.76	0,5

Les concentrations en SiO₂ varient de 50wt% à 53wt%. Cette variation déjà observée par le passé dans notre étude de 2021 mais également par d'autres études (Dalou et al., 2019) est reliée à l'usage de nitrure de silicium pour doper nos expérimentations en azote. En effet, le nitrure de silicium se décompose par la réaction suivante :



Ces nitrures, une fois chauffés, se dissocient, libérant de l'azote (N₂) et réduisant l'état d'oxydation du système par formation du SiO₂ (figure 39). Les variations de FeO sont aussi reliées à la variation de fO₂ (figure 39), car nous avons dans nos expérimentations des alliages

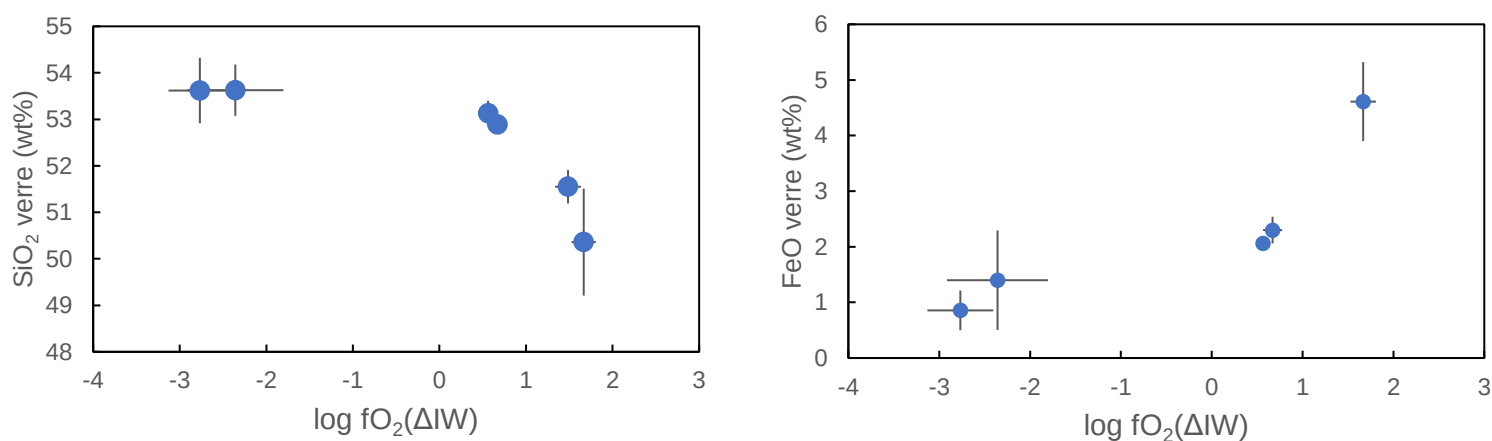


Figure 39 : Variation des concentrations en SiO₂ et FeO en fonction du log de la fO₂.

plus ou moins riches en fer, issus de la réduction du fer présent sous forme d'oxyde dans le verre (figure 40). La composition de ces alliages, principalement du fer et du palladium, varie entre

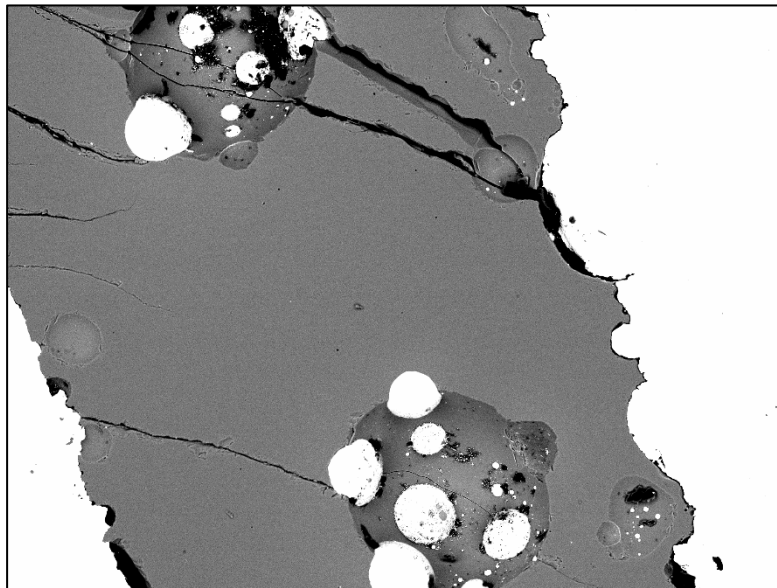


Figure 40 : Image MEB de notre échantillon PCR44 montrant un morceau de verre dans sa capsule contenant bulles et billes d'alliages.

2. fO_2 des expérimentations

La détermination de la fO_2 a été effectuée comme expliqué dans le paragraphe VIII.1 du chapitre Matériel et Méthodes. Le tableau 12 récapitule les fO_2 calculées, relatives au buffer IW (Iron-Wustite), pour chaque échantillon ainsi que leurs incertitudes. Les fO_2 calculées en passant par l'équilibre H_2-H_2O vont de 1,49 pour l'échantillon le plus oxydant à -3,11 pour le plus réduit. Pour les fO_2 calculées à partir de l'équilibre Fe-FeO les valeurs vont de 1.67 pour l'échantillon le plus oxydant à -2,36 pour le plus réduit. La fO_2 Fe-FeO n'est pas reportée pour l'échantillon PC Run 14 car nous n'avons pas pu identifier et analyser de bille d'alliage.

Tableau 12 : Récapitulatif des résultats des calculs de fO_2 (ΔIW), (2) avec l'équilibre Fe-FeO et (3) H_2-H_2O .

Run	Nom de l'échantillon	log fO_2 (FeO) interne ⁽²⁾	Err	log fO_2 (H_2O) interne ⁽³⁾	Err
PC Run 14	PC Run 14	-	-	1,49	0,15
PC Run 20	PC Run 20	0,56	0,06	-0,50	0,09
PC Run 21	PC Run 21	0,67	0,10	-0,50	0,08
PC Run 33	PC Run 33	1,67	0,14	1,11	0,06
PC Run 43	PC Run 43	-2,77	0,36	-3,11	0,06
PC Run 44	PC Run 44	-2,36	0,56	-3,10	0,03

3. Composition en élément volatile et détermination de la phase fluide

Nos échantillons ont été synthétisés dans un système fluide riche en hydrogène H-O-N-±C. Le tableau 13 présente les concentrations en CO₂, en H₂O et en N élémentaire de nos verres.

Tableau 13 : Récapitulatif des concentrations en azote (SIMS), eau (IR) et dioxyde de carbone (IR) pour les expérimentations en double capsule.

Run	Name	log fO ₂ (ΔIW)	fH ₂	N (ppm) ¹	Err	H ₂ O (wt%) ²	Err	CO ₂ (wt%) ²	Err
PC Run 14	PC Run 14	1,49	63	214,00	2,47	0,62	0,11	-	-
PC Run 20	PC Run 20	0,56	414	675,00	17,77	1,03	0,11	-	-
PC Run 21	PC Run 21	0,67	414	672,00	17,34	1,03	0,09	-	-
PC Run 33	PC Run 33	1,67	441	371,00	6,14	1,83	0,13	0,10	0,01
PC Run 43	PC Run 43	-2,77	766	867,01	78,88	0,58	0,04	-	-
PC Run 44	PC Run 44	-2,36	766	1115,81	46,04	0,27	0,01	-	-

De façon général, nos échantillons présentent tous des concentrations en H₂O détectables en IR. Ces concentrations sont sensibles aux conditions redox du système (la fugacité en oxygène, fO₂). La figure 41 reportant les données en double capsule, ainsi que tous les autres points expérimentaux de cette thèse soulignent cette tendance. Plus les conditions sont réductrices, plus les concentrations en eau sont faibles et à l'opposé, plus les conditions sont oxydantes, plus les concentrations en eau augmentent.

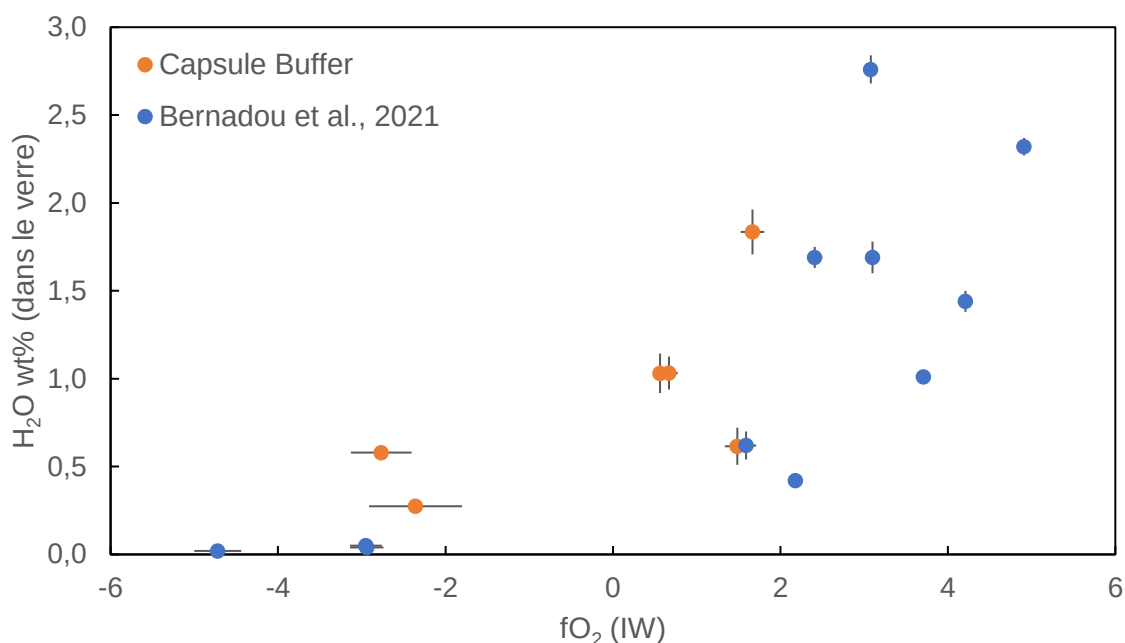


Figure 41 : Variation des concentrations en eau dans nos verres en fonction de la fO₂. Ici sont reportés tous nos points expérimentaux obtenus durant la thèse.

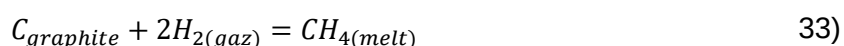
Le tableau 13 indique que nos expérimentations sont toutes dépourvues de CO₂, sauf l'échantillon ayant la fO₂ la plus oxydante nommé PCR33.

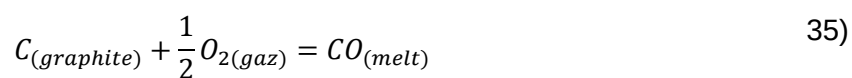
Dans un second temps, une investigation à la sonde ionique a mis en avant la présence de CO₂ en quantité détectable dans la plupart de nos échantillons, variant de 72 à 1803 ppm (cf. tableau 14). Les concentrations en H₂O de nos échantillons sont également reportées dans le tableau 14, elles varient de 0,50 à 2,46 wt%. L'échantillon PC Run 14 n'a pas pu être analysé à la sonde ionique car il s'est décollé du plot en indium et n'a pas pu être retrouvé.

Tableau 14 : Concentration en H et C totale après analyse à la sonde ionique.

Run	Name	log fO ₂ (ΔIW)	fH ₂	C _{tot} as CO ₂ (ppm) ¹	Err	H _{tot} as H ₂ O (wt%) ¹	Err
PC Run 14	PC Run 14	1,49	63	-	-	-	-
PC Run 20	PC Run 20	0,56	414	72,40	5,14	1,00	0,02
PC Run 21	PC Run 21	0,67	414	109,14	7,75	0,90	0,02
PC Run 33	PC Run 33	1,67	441	1803,83	128,16	2,46	0,06
PC Run 43	PC Run 43	-2,77	766	-	-	0,58	0,01
PC Run 44	PC Run 44	-2,36	766	249,21	17,71	0,50	0,01

En reportant les données de concentration en eau mesurées à l'infrarouge et à la sonde ionique on remarque que les concentrations mesurées à la sonde ionique sont régulièrement supérieures (cf. fig 42C). Il est donc ici important de préciser que ces données n'ont pas pu être utilisées pour les calculs de PCO₂ et PH₂O plus tard dans le manuscrit. L'explication est qu'en reliant ces concentrations en CO₂ avec les concentrations en H₂O également analysées à la sonde ionique on remarque que la présence de CO₂ en quantité (>200ppm, Fig. 42B)) est corrélée à une quantité d'H₂O supérieure aux quantités d'eau que nous avons analysées en IR (Fig. 42C)). Les deux échantillons expérimentaux qui soulignent cet effet sont les échantillons PCR33 et 44, l'écart de concentration entre les deux mesures est de 0.62wt% pour PCR33 et de 0.22wt% pour PCR44. Après échange avec les équipes de Nancy, deux soucis ont été mis en avant, la SIMS analyse du C (12C-) et du H (16OH-) sans distinction de spéciation, les ions OH analysés correspondant à des radicaux hydroxyles présents dans l'échantillon et/ou des recombinaisons entre oxygène et hydrogène d'autres molécules dans le plasma. Cet écart pour les concentrations en H₂O relié à la présence de carbone dans notre système tendrait donc à être expliqué par la présence d'autre espèces présentes en milieu réduit contenant de l'hydrogène et du carbone dissous dans nos verres type H₂ et CH₄ ou NH₃ via les réactions suivantes





Ces espèces viendraient donc doper les concentrations en H₂O et en CO₂ mesurées à la sonde ionique.

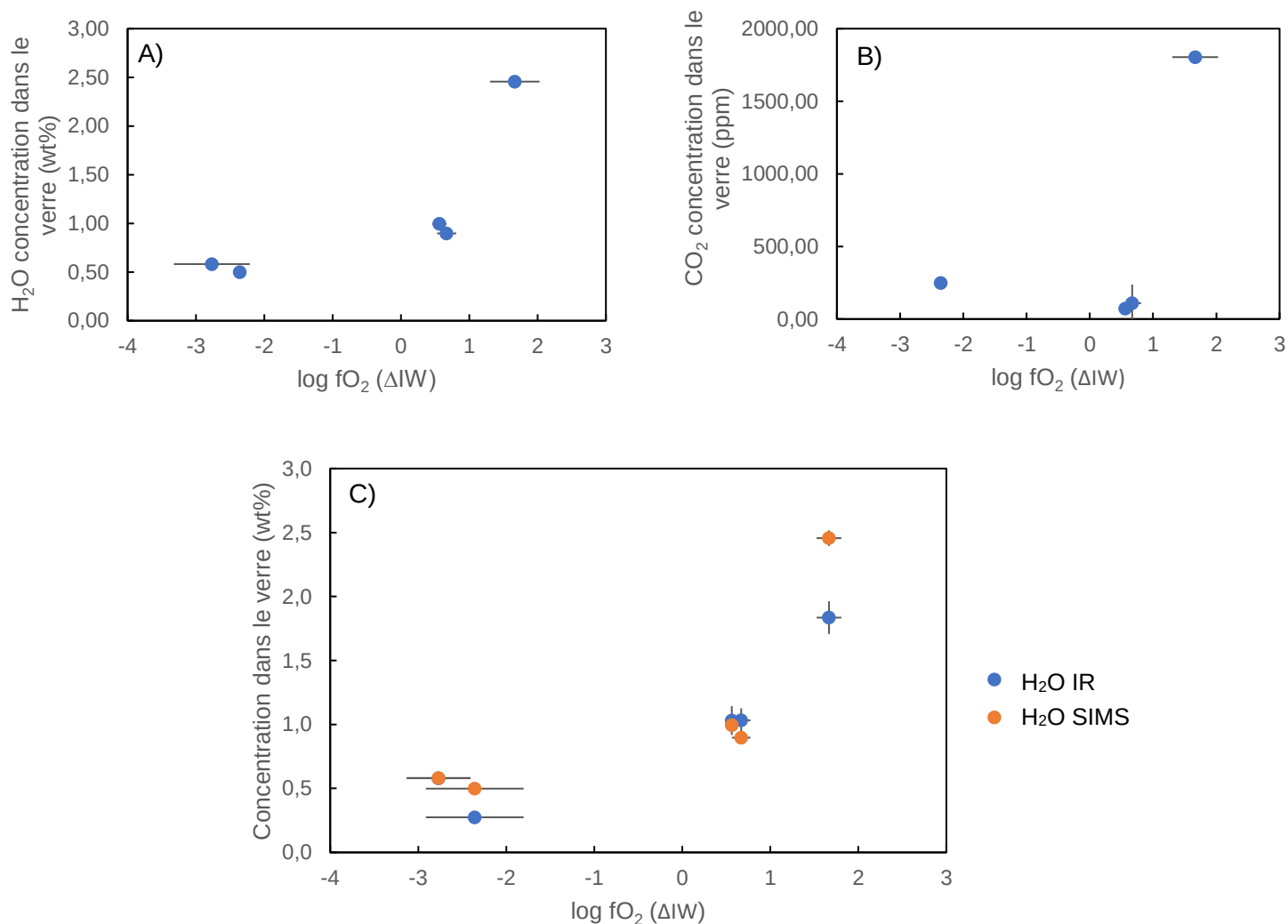


Figure 42 : A) et B), diagramme concentration élémentaire en H et C dans les verres post analyse SIMS. C) Comparaison des concentrations dans les verres entre H élémentaire (SIMS) et H₂O (IR).

Ceci reste cependant une hypothèse car une seule de ces espèces a été détectée en spectroscopie, il s'agit de NH₃ (Fig. 43).

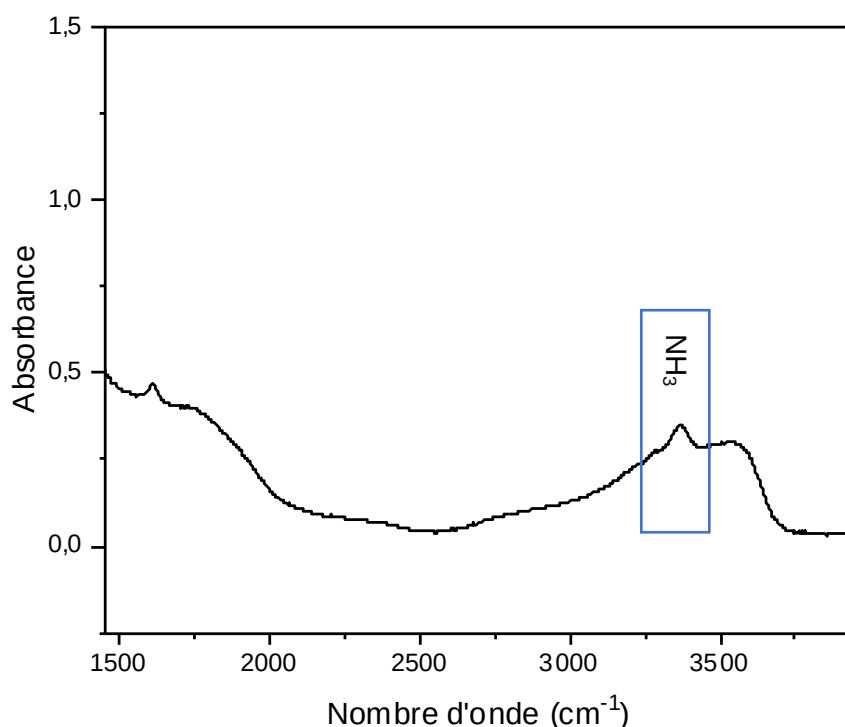


Figure 43 : Spectre infrarouge (PCR44) montrant la présence d'eau et de NH_3 dans notre échantillon.

Les mesures de composition en éléments volatiles dans nos verres nous ont permis de recalculer les compositions des fluides. La composition de la phase fluide de chacune de ces expériences est répertoriée dans le tableau 15 sous la forme de fugacité relative à chaque élément présent dans le fluide. On retrouve pour la plupart de nos expériences en double capsule une phase fluide composée majoritairement d'azote avec des XN_2 gaz supérieur à 0,90.

Tableau 15 : Composition des phases fluides à l'équilibre durant nos expérimentations

Run	Name	Pressure (bar)	fH ₂ O	Err	fCO ₂	Err	fCO	fH ₂	fN ₂	XN ₂ gaz
PC Run 14	PC Run 14	10000	147	25,1	-	-	63	57587	0,99	
PC Run 20	PC Run 20	10000	435	47,4	-	-	414	55992	0,96	
PC Run 21	PC Run 21	10000	406	36,8	-	-	414	56079	0,96	
PC Run 33	PC Run 33	10000	1015	70,6	14213	-	441	41643	0,76	
PC Run 43	PC Run 43	10000	158	11,2	-	-	766	50438	0,96	
PC Run 44	PC Run 44	10000	108	3,5	4037	-	766	47955	0,92	

Ces phases fluides ont été calculées comme expliqué dans la partie VIII.2 du Matériels et Méthodes.

A l'aide de ce tableau 15 on peut remarquer que ces expériences en double capsule et fH₂ contrôlées ont dans l'ensemble des phases fluides majoritairement composées d'azote.

L'expérience avec la pression d'azote la plus faible, la plus oxydante, présente une phase fluide contenant du CO_2 et de l' H_2O en quantité.

IV. Variation de la concentration en azote

Les concentrations en azote de notre série d'expérimentations en double capsule sont récapitulées dans le tableau 13 au côté des autres volatiles mesurés dans nos verres. Les variations des concentrations en azote entre ces différents échantillons peuvent s'expliquer par la variation de différents paramètres, au premier ordre desquelles on retrouve la fO_2 et la fH_2 deux paramètres interagissant fortement.

La figure 44A) vient confirmer les observations déjà faites par le passé par notre première étude (Bernadou et al., 2021) et celles d'autres collègues (Libourel et al., 2003 ; Dalou et al., 2019 ; Boulliung et al., 2020 ; Grewal et al., 2020) : la concentration en azote augmente quand la fO_2 diminue (Fig. 44A). Pour ce qui est de la fH_2 (Fig. 44B), nos points montrent une corrélation positive entre la concentration en azote dans le verre et la fH_2 .

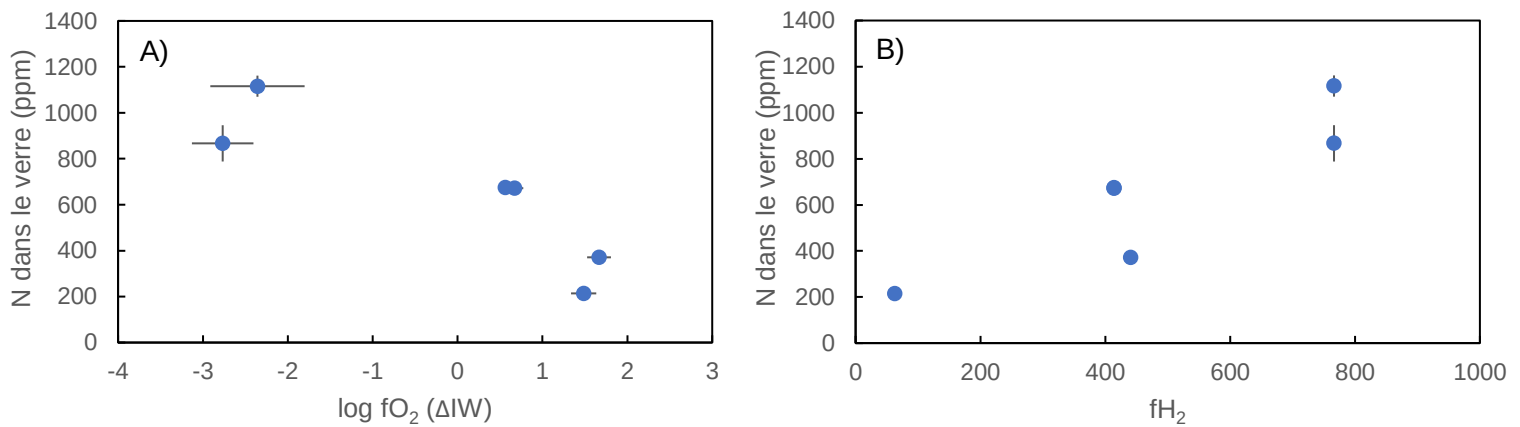
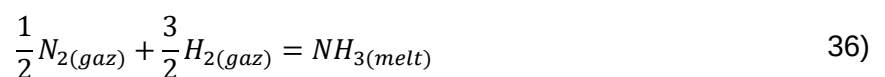


Figure 44 : Variation de la concentration en azote dans les verres en fonction de la fugacité en oxygène et hydrogène. La flèche rouge vient souligner un effet de la température, la noir l'effet de la présence de C dans le système.

Pour conclure sur ce volet d'expérimentation en double capsule nous avons pu mettre en avant une corrélation entre la fH_2 et la solubilisation de l'azote dans les silicates fondus. Cependant cette corrélation est également liée à la diminution du paramètre de fO_2 . Nous supposons ici, et nous viendrons discuter plus tard la présence d'espèces NH solubilisées dans nos verres via la réaction :



Le paramètre de fH_2 devient donc un autre paramètre important à contraindre dans nos futures expérimentations et une étude plus approfondie de son impact et du domaine de stabilité de NH_3 dans les verres devient importante.

Chapitre 6 : Solubilité de l'azote dans les liquides silicatés à basse pression en condition magma océan

Les résultats reportés ici de façon détaillée sont les résultats d'analyses d'échantillons provenant d'expérimentations synthétisés en autoclave à chauffage interne sous fH_2 contrôlée dans le système C-H-O-N-(S). Ces échantillons synthétisés à basse pression (~260 bar) visent à caractériser l'effet de la fO_2 dans un système fluide proche des systèmes fluides naturels à saturation en soufre. Dans ce chapitre comme dans les deux précédents sont répertoriées les conditions expérimentales ainsi que les compositions en éléments majeurs et volatiles.

I. Introduction

La solubilité de l'azote dans les silicates fondus a été approchée jusqu'à maintenant dans des systèmes fluides très riches en azote et en très haute pression, étant de ce fait peut représentative des conditions naturelles du magmatisme (e.g. magma océan). Pour cela, ce

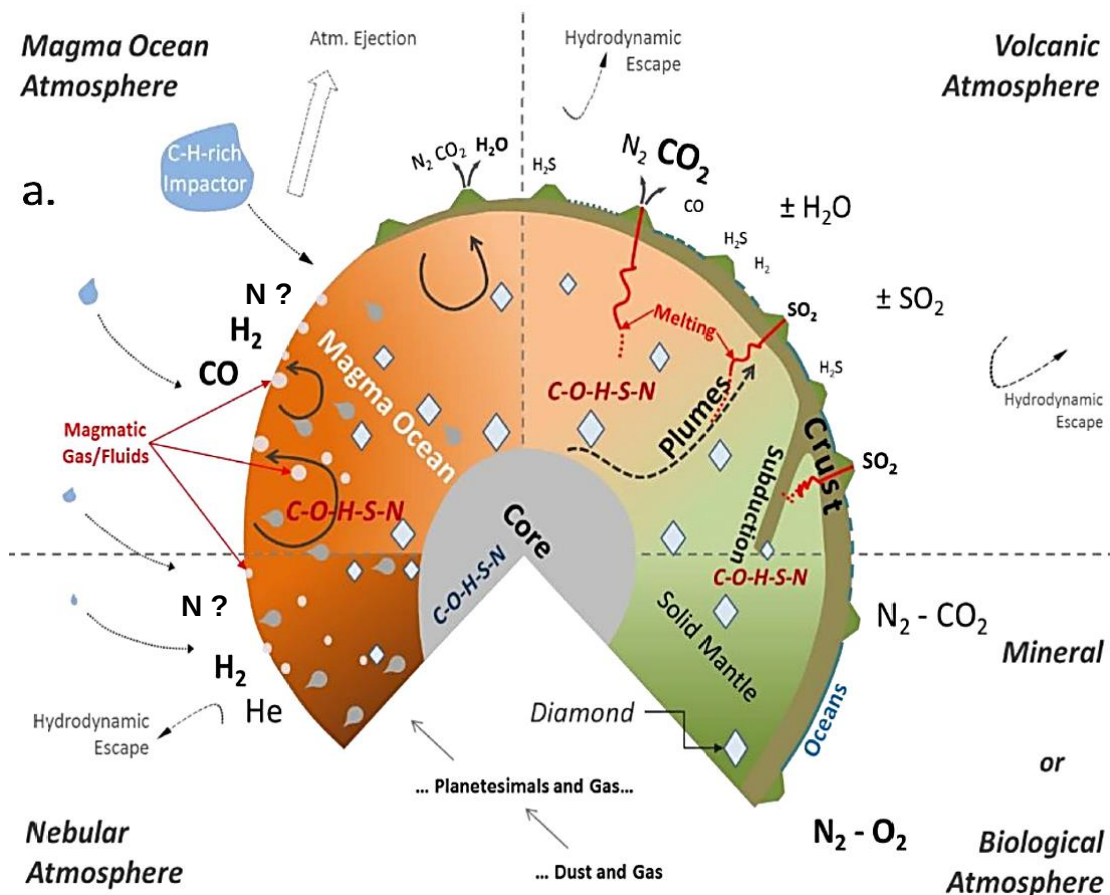


Figure 45 : Schéma de l'évolution de la composition en éléments volatiles des différentes enveloppes terrestres, de l'atmosphère au noyau depuis le stade de magma océan. (Gaillard et al., 2021)

dernier chapitre de résultat va nous permettre d'aborder une série d'expérimentations effectuées en autoclave à chauffage interne dans des systèmes fluides CHONS. Le but ici est de comprendre comment se comporte l'azote dans un système type magma océan et à des pressions beaucoup plus faibles régnant à l'interface magma océan - atmosphère (figure 45 (Gaillard et al., 2021)).

La figure 45 illustre ce que l'on entend par « système type magma océan », une phase fluide (atmosphère) composée des éléments CHONS, dans des conditions de basse pression (centaines de bar) et fO_2 ($<IW-2$), en contact avec un silicate fondu (magma océan) et une phase métallique (noyau/gouttelette métallique).

II. Conditions expérimentales

Nos expériences type magma océan (run B1 et B2) ont toutes été réalisées en autoclave à chauffage interne à des pressions allant de 250 à 260 bars. Les températures n'ont pas varié et étaient de 1250°C. La figure 46 permet de replacer nos échantillons issus des dernières expérimentations. Ce diagramme illustre les conditions de pression et de fO_2 des échantillons de la thèse, en orange sont reportés les points types magma océan dans le système CHONS (run B1 et B2) et en bleu les autres points de la thèse.

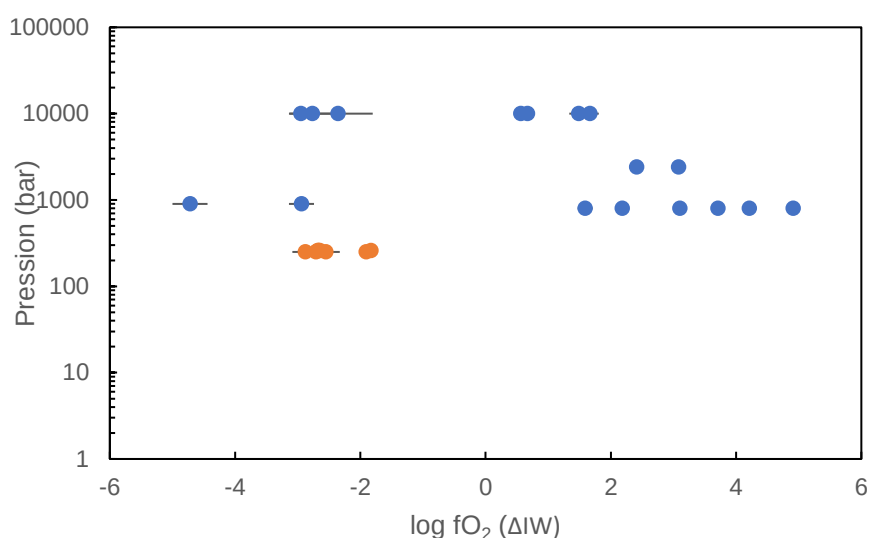


Figure 46 : Diagramme fO_2 pression comparant les conditions de synthèse des échantillons types magma océan (B1 et B2 en orange) vis-à-vis des autres points de la thèse (en bleu).

Les conditions de départ sont reportées dans le tableau 16. Les capsules ont été confectionnées à l'aide d'un mix de départ, comprenant : 9,06 g basalte, 0,261 g Si₃N₄, 0,11 g FeS et 0,755 g Fe. A ce mix sont ajoutés du graphite et de l'eau, les concentrations sont reportées dans le tableau 16.

Tableau 16 : Récapitulation des conditions expérimentales de nos expériences type magma océan. (1) fH_2 en bar dans le mix gazeux argon-hydrogène injecté en début d'expérience.

Run	Sample ID	Starting material ⁽¹⁾	FluidSystem	Duration (hour)	N (wt%)	H ₂ O (wt%)	C (wt%)	Type capsule	T (°C)	P (bar)	fH_2 (bar) ⁽¹⁾
B1	B1B0	B+Si3N4+FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,25	Pt	1250	260	19
	B1B1	B+Si3N4+FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,25	Pt	1250	260	19
	B1B2	B+Si3N4+FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,25	Pt	1250	260	19
	B1B'2	B+Si3N4+FeS+Fe+C+H2O	C-H-O-N-S	1	0,10	2,83	0,25	Pt	1250	260	19
B2	B2B0	B+Si3N4+FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,75	Pt	1250	250	26
	B2B1	B+Si3N4+FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,75	Pt	1250	250	26
	B2B2	B+Si3N4+FeS+Fe+C	C-H-O-N-S	1	0,10	-	0,75	Pt	1250	250	26
	B2B'2	B+Si3N4+FeS+Fe+C+H2O	C-H-O-N-S	1	0,10	2,05	0,75	Pt	1250	250	26

III. Caractérisation des produits expérimentaux

1. Composition en éléments majeurs des silicates et des alliages

La composition de nos verres est dans l'ensemble homogène. La différence principale se situe entre les expériences avec et sans eau : les deux échantillons synthétisés avec de l'eau ont une composition de basalte plus classique avec une concentration en SiO₂ d'environ 48wt% et FeO supérieur à 10wt%.

Tableau 17 : Composition chimique en éléments majeurs couplés de nos verres et alliages (oxydes et métaux) pour les expérimentations type magma océan (wt%).

	B1B0	1- σ	B1B1	1- σ	B1B2	1- σ
SiO ₂	52,86	0,37	52,63	0,38	52,63	0,36
TiO ₂	1,52	0,09	1,54	0,07	1,55	0,11
Al ₂ O ₃	14,86	0,42	14,97	0,20	14,97	0,23
FeO	4,47	0,50	5,03	0,36	4,72	0,41
MnO	0,16	0,07	0,17	0,07	0,19	0,08
MgO	8,01	0,38	7,92	0,22	7,77	0,30
CaO	11,57	0,24	11,49	0,15	11,64	0,21
Na ₂ O	3,57	0,12	3,53	0,07	3,55	0,08
K ₂ O	1,32	0,07	1,33	0,07	1,34	0,09
P ₂ O ₅	0,47	0,11	0,45	0,12	0,55	0,16
SO ₂	0,17	0,05	0,17	0,04	0,17	0,04
Total	98,99	0,47	99,23	0,37	99,08	0,47

	B1B0	1- σ	B1B1	1- σ	B1B2	1- σ
Si	0,12	0	0,02	0,00	0,08	0,09
Al	0,04	0	0,01	0,00	0,07	0,04
Ca	0,02	0	0,00	0,00	0,02	0,01
P	7,73	0	0,98	0,00	1,50	0,26
S	0,37	0	0,54	0,00	0,86	0,31
Ni	0,03	0	0,03	0,00	0,01	0,01
Mn	0,00	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	89,05	0	94,35	0,00	91,54	0,37
Pd	0,00	0	0,07	0,00	0,00	0,00
Pt	0,00	0	0,00	0,00	0,08	0,11
Total	97,36	0	96,00	0,00	94,15	0,03

	B1B'2	1- σ	B2B0	1- σ	B2B1	1- σ
SiO ₂	47,79	0,39	51,45	1,01	52,10	0,67
TiO ₂	1,38	0,10	1,56	0,09	1,52	0,11
Al ₂ O ₃	13,68	0,21	13,81	0,32	14,85	0,29
FeO	12,75	0,75	6,16	1,59	4,78	0,47

MnO	0,15	0,06	0,17	0,07	0,19	0,08
MgO	7,10	0,17	8,25	0,30	7,83	0,47
CaO	10,45	0,14	11,30	0,49	11,61	0,28
Na ₂ O	3,30	0,10	3,47	0,15	3,63	0,16
K ₂ O	1,22	0,08	1,27	0,09	1,33	0,10
P ₂ O ₅	0,62	0,06	0,46	0,12	0,52	0,24
SO ₂	0,43	0,06	0,25	0,06	0,16	0,05
Total	98,87	0,47	98,15	0,48	98,52	0,59

	B1B'2	1- σ	B2B0	1- σ
Si	0,01	0	0,00	0,00
Al	0,00	0	0,01	0,01
Ca	0,00	0	0,02	0,01
P	0,29	0	0,17	0,02
S	1,02	0	0,04	0,02
Ni	0,14	0	0,00	0,00
Mn	0,00	0	0,00	0,00
Fe	93,84	0	97,24	0,05
Pd	0,00	0	0,06	0,09
Pt	0,00	0	0,00	0,00
Total	95,30	0	97,54	0,01

	B2B2	1- σ	B2B2'	1- σ
SiO ₂	51,94	0,49	48,67	0,64
TiO ₂	1,51	0,11	1,37	0,10
Al ₂ O ₃	14,73	0,20	13,81	0,23
FeO	4,82	0,20	11,10	1,06
MnO	0,18	0,06	0,17	0,06
MgO	7,89	0,13	7,46	0,15
CaO	11,54	0,15	10,61	0,16
Na ₂ O	3,61	0,07	3,34	0,10
K ₂ O	1,38	0,09	1,20	0,07
P ₂ O ₅	0,31	0,05	0,59	0,09
SO ₂	0,18	0,05	0,38	0,05
Total	98,09	0,61	98,70	0,70

	B2B2	1- σ	B2B2'	1- σ
Si	0,01	0,00	0,00	0,01
Al	0,00	0,00	0,00	0,01
Ca	0,05	0,00	0,04	0,03
P	0,59	0,00	0,40	0,17
S	0,03	0,00	0,42	0,08
Ni	0,00	0,00	0,04	0,06
Mn	0,00	0,00	0,00	0,00
Fe	97,34	0,00	91,76	0,32

Pd	0,00	0,00	0,00	0,01
Pt	0,08	0,00	0,00	0,00
Total	98,09	0,00	92,67	0,49

Dans ces expérimentations les alliages ont quant à eux des compositions relativement homogènes et présentent la particularité de coexister avec des sulfures. L'agencement des sulfures était le suivant, les alliages riches en fer contenant le graphite, et potentiellement de l'azote, se trouvaient contenus dans des billes plus grandes de sulfure qui sont la plupart du temps au contact des bulles (figure 47).

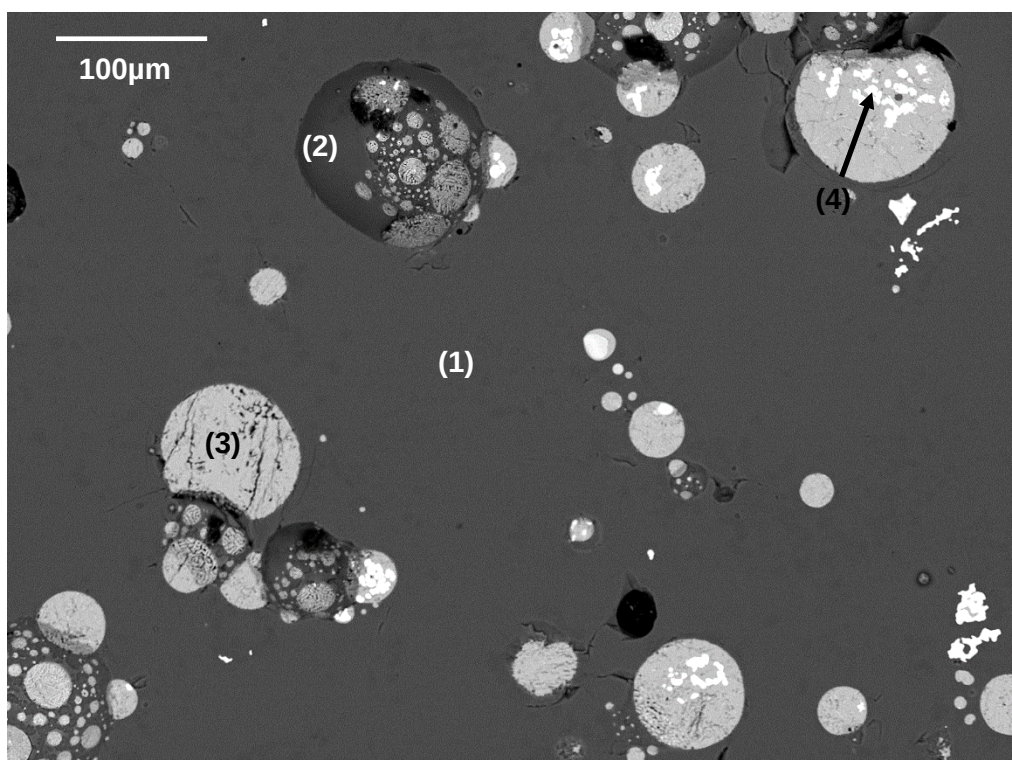


Figure 47 : Morphologie d'un échantillon typique des expériences en présence de soufre, on y distingue 4 phases : (1) la matrice composée de verre silicaté, (2) des bulles témoignant de la saturation en fluide, (3) des sulfures, (4) des alliages riches en fer contenant du graphite et de l'azote.

2. fO_2 des expérimentations et atteinte de l'équilibre

Les conditions redox de ces expérimentations en autoclave sont globalement situées aux alentours de IW-2,6. La seule variation notable se situe pour les 2 capsules B'2, qui ont été synthétisées avec ajout d'eau. En découlent des conditions de fO_2 plus oxydantes pour ces deux échantillons (cf. tableau 18).

Tableau 18 : Récapitulatif des résultats des calculs de fO_2 (ΔIW), (2) avec l'équilibre Fe-FeO et (3) H_2 - H_2O .

Run	Nom de l'échantillon	$\log fO_2$ (FeO) interne ⁽²⁾	Err	$\log fO_2$ (H_2O) interne ⁽³⁾	Err
B1B0	B1B0	-2,67	0,10	-1,75	0,04
B1B1	B1B1	-2,65	0,06	-1,75	0,03
B1B2	B1B2	-2,68	0,08	-1,91	0,02
B1B'2	B1B'2	-1,83	0,05	-0,62	0,06
B2B0	B2B0	-2,55	0,22	-1,54	0,14
B2B1	B2B1			-2,39	0,21
B2B2	B2B2	-3,20		-3,32	0,05
B2B'2	B2B'2	-1,91	0,08	-1,59	0,33

La fO_2 de ces échantillons a été calculée à partir des deux techniques décrites dans la partie VIII.1 du matériel et méthode. Les résultats de la technique reposant sur l'équilibre H_2 - H_2O varient de -1,82 à -4,17. Pour ceux reportés en utilisant l'équilibre Fe-FeO nous avons des valeurs qui varient entre -1,83 et -3,20.

3. Composition en éléments volatils et détermination de la phase fluide

La phase fluide de ces expérimentations est plus complexe et plus proche d'un système fluide naturel, elle se compose des éléments C-H-O-N-S. Les mesures de concentration des différents éléments volatiles présents dans nos verres sont répertoriées dans le tableau 19.

Tableau 19 : Récapitulatif des concentrations en azote (SIMS¹), eau (IR²) et soufre (EPMA³) pour les expérimentations type magma océan.

Run	Name	log fO ₂ (Δ IW)	N (ppm) ¹	Err	H ₂ O (wt%) ²	Err	S (wt%) ³	Err
B1	B1B0	-2,67	27,00	1,38	0,14	0,01	0,17	0,05
	B1B1	-2,65	35,00	2,15	0,13	0,00	0,17	0,04
	B1B2	-2,68	29,00	0,83	0,12	0,00	0,17	0,04
	B1B'2	-1,83	8,00	0,62	0,30	0,02	0,43	0,06
B2	B2B0	-2,55	24,00	3,70	0,12	0,02	0,25	0,06
	B2B1	-2,88	34,00	0,95	0,09	0,02	0,16	0,05
	B2B2	-2,71	18,00	0,92	0,06	0,01	0,18	0,05
	B2B'2	-1,91	38,00	0,72	0,15	0,02	0,38	0,05

Le tableau 20 présente les valeurs mesurées à la sonde ionique pour les concentrations en H et C total de nos échantillons.

Tableau 20 : Concentration en H et C après analyse à la sonde ionique.

Run	Name	C as CO ₂ (ppm) ¹	Err	H as H ₂ O (wt%) ¹	Err
B1	B1B0	-	-	-	-
	B1B1	-	-	-	-
	B1B2	-	-	-	-
	B1B'2	-	-	-	-
B2	B2B0	924,23	64,79	0,38	0,01
	B2B1	983,88	69,91	0,33	0,03
	B2B2	1642,58	115,58	0,27	0,00
	B2B'2	687,07	48,82	0,51	0,01

Les concentrations en eau (IR) et en soufre (EPMA) varient de façon similaire avec la fO₂. Plus les conditions deviennent oxydantes plus ces deux constituants deviennent abondants dans nos verres (cf. figure. 48 et 49).

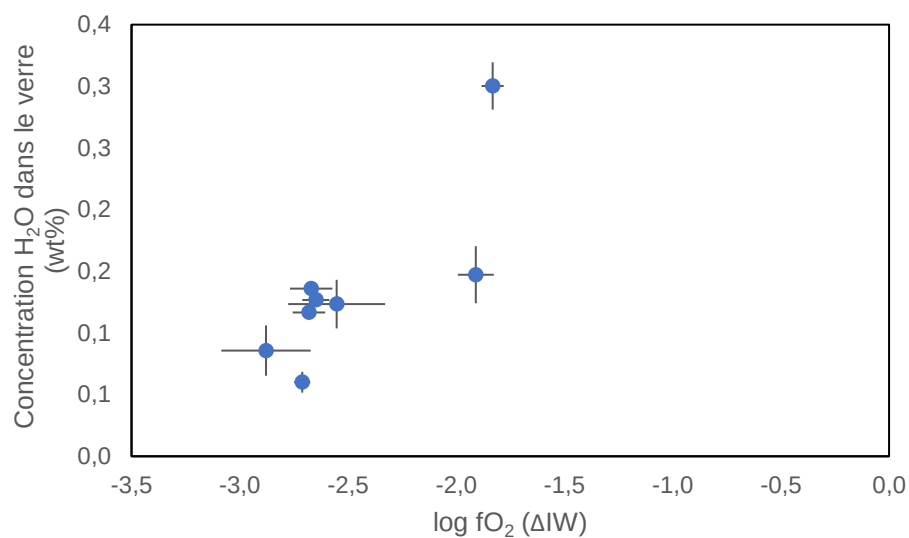


Figure 48 : Variation des concentrations en eau (IR-wt%) dans nos échantillons type magma océan en fonction de la fO_2 .

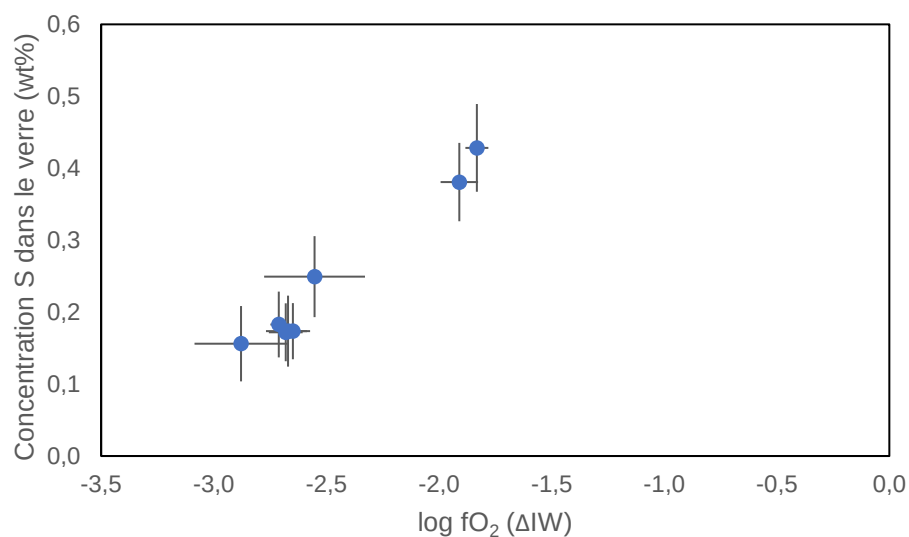


Figure 49 : Variation des concentrations en soufre (EPMA-wt%) dans nos échantillons type magma océan en fonction de la fO_2 .

Les figures 50 et 51 présentent les résultats sonde ionique (SIMS) pour les concentrations en H₂O et CO₂. La concentration en CO₂ augmente quand les conditions deviennent plus réductrices. La concentration en H₂O (SIMS) de nos échantillons est toujours supérieure à

celle observée à l'infrarouge. Comme dit plus haut dans la partie III. 3 du chapitre 4, après discussions avec les équipes de Nancy travaillant sur ces analyses en routine, nous avons conclu qu'au vu de nos conditions très réductrices, et du fait que la SIMS ne faisait pas de distinction sur la spéciation du H et du C lors des analyses H_2O et CO_2 , ces mesures correspondaient en fait à des concentrations en carbone total (ppm) et hydrogène total (wt%). Ces mesures à la sonde ionique permettent donc surtout de mettre en évidence la présence d'autres espèces contenant de l'hydrogène et du carbone (ie. CO , CH_4 , NH_3) dans nos échantillons.

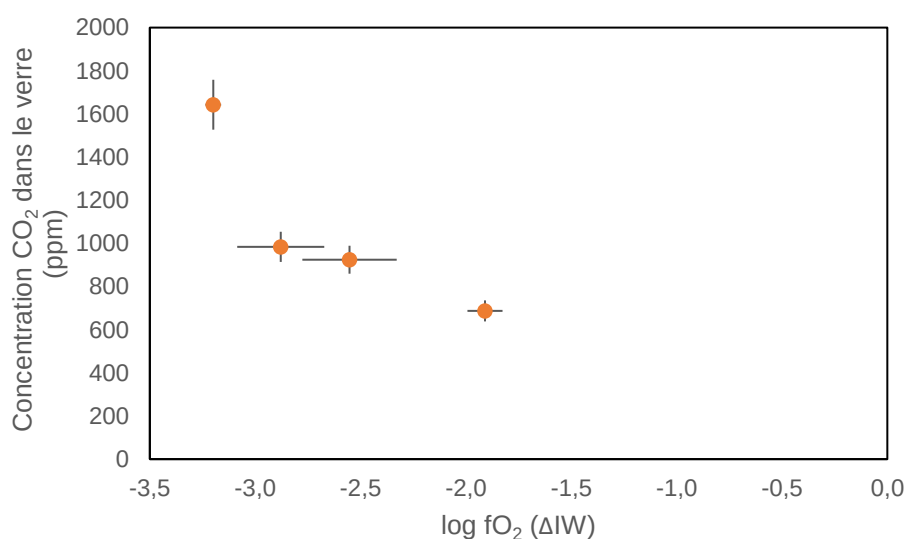


Figure 50 : Variation des concentrations en carbone (SIMS-ppm) dans nos échantillons type magma océan en fonction de la fO_2 .

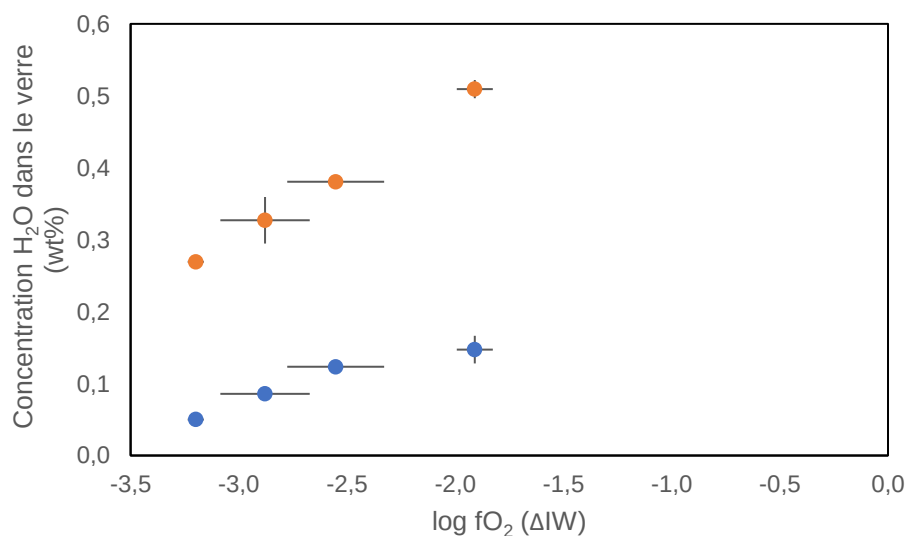


Figure 51 : Comparaison des concentrations en eau dans le verre (IR-wt%) en bleu avec les mesures de H_2O à la sonde ionique (wt%) en orange.

IV. Variation de la concentration en azote

Les concentrations en azote dans nos échantillons répertoriés dans le tableau 14 sont dans l'ordre de grandeur de la dizaine de ppm. Ces concentrations varient selon la fO_2 (Fig. 52). La concentration en azote augmente nettement avec une diminution de la fO_2 passant de 8 à 38 ppm. On peut cependant remarquer que les concentrations en azote restent faibles (ie. <100 ppm) en lien avec les faibles pressions expérimentales (≈ 250 bar) et la fO_2 (>IW-4). Ces concentrations en azote ne dépassant pas la centaine de ppm s'accorde également bien avec les résultats à 1 bar de Libourel et al., 2003 à plus basse pression, qui montrent des concentrations de l'ordre du ppm pour des $fO_2 > IW-5$, la très forte augmentation de la solubilité de l'azote dans leurs verres expérimentaux (ie. >100ppm) à 1 bar ne s'effectuant pas avant IW-6.

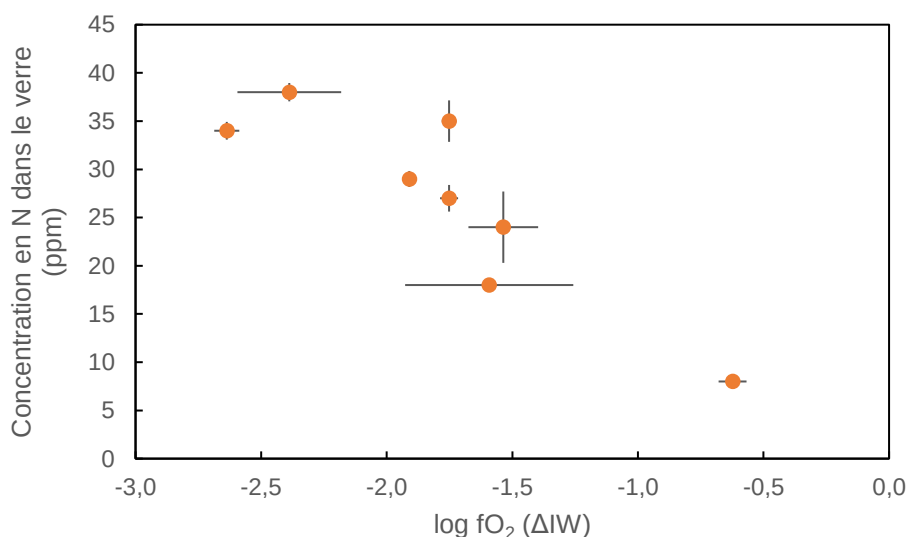


Figure 52 : Variation de la concentration en azote en fonction de la fO_2 pour nos expérimentations type magma océan.

C'est à la lumière des principaux résultats de la thèse, décrits dans les chapitres 4,5 et 6, que nous allons pouvoir aborder la partie discussion.

Chapitre 7 : Atteinte à l'équilibre et saturation en fluide de nos expérimentations

Ce premier chapitre de discussion permet de faire la transition entre notre partie résultats et la discussion sur l'élaboration du modèle. Nous allons y aborder deux points essentiels quand on parle d'étude expérimentale de la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés : l'atteinte de la saturation en fluide durant nos expérimentations ainsi que l'atteinte à l'équilibre.

I. Atteinte à l'équilibre

Deux outils ont été utilisés afin de vérifier que nos échantillons avaient atteint l'équilibre. Le premier outil est l'homogénéité de nos compositions. Pour cela nous avons regardé les écarts-types sur les mesures de concentration en éléments majeurs de nos verres et alliages à la microsonde, sur les mesures en H_2O et CO_2 à l'infrarouge et surtout sur l'homogénéité des valeurs de concentrations en azote. Nos échantillons ont une composition en éléments majeurs homogène de façon générale, comme en témoigne les écarts-types reportés dans les tableaux de composition III.1 des chapitres 4 et 5. Les concentrations en éléments volatiles sont elles aussi homogènes, que ce soient les concentrations en H_2O , CO_2 ou encore les concentrations en azote.

La deuxième technique de vérification d'atteinte à l'équilibre passe par l'étude de la $f\text{O}_2$ de nos échantillons. Nous utilisons deux techniques explicitées dans la partie VIII.1 du matériel et méthode : une technique se basant sur les concentrations en Fe et FeO de nos alliages et de nos verres, et une technique se basant sur les fugacités en H_2O et H_2 des phases fluides à l'équilibre durant nos expérimentations. En comparant ces deux techniques, (figure 53), on observe une bonne concordance dans les tendances entre nos valeurs obtenues par les deux techniques. Les variations entre les différentes expérimentations sont décrites de façon similaire et les valeurs entre les deux techniques ont des écarts ne dépassant pas 1 en log de la fugacité d'oxygène. Cet écart peut notamment s'expliquer par la présence d'alliage métallique riche en fer et en d'autres éléments (P, Si, S,...) venant influencer sur l'activité du fer dans ces alliages et donc impactant indirectement la $f\text{O}_2$, point à approfondir à la suite de cette thèse. Dans l'ensemble, nos échantillons ont atteint l'équilibre.

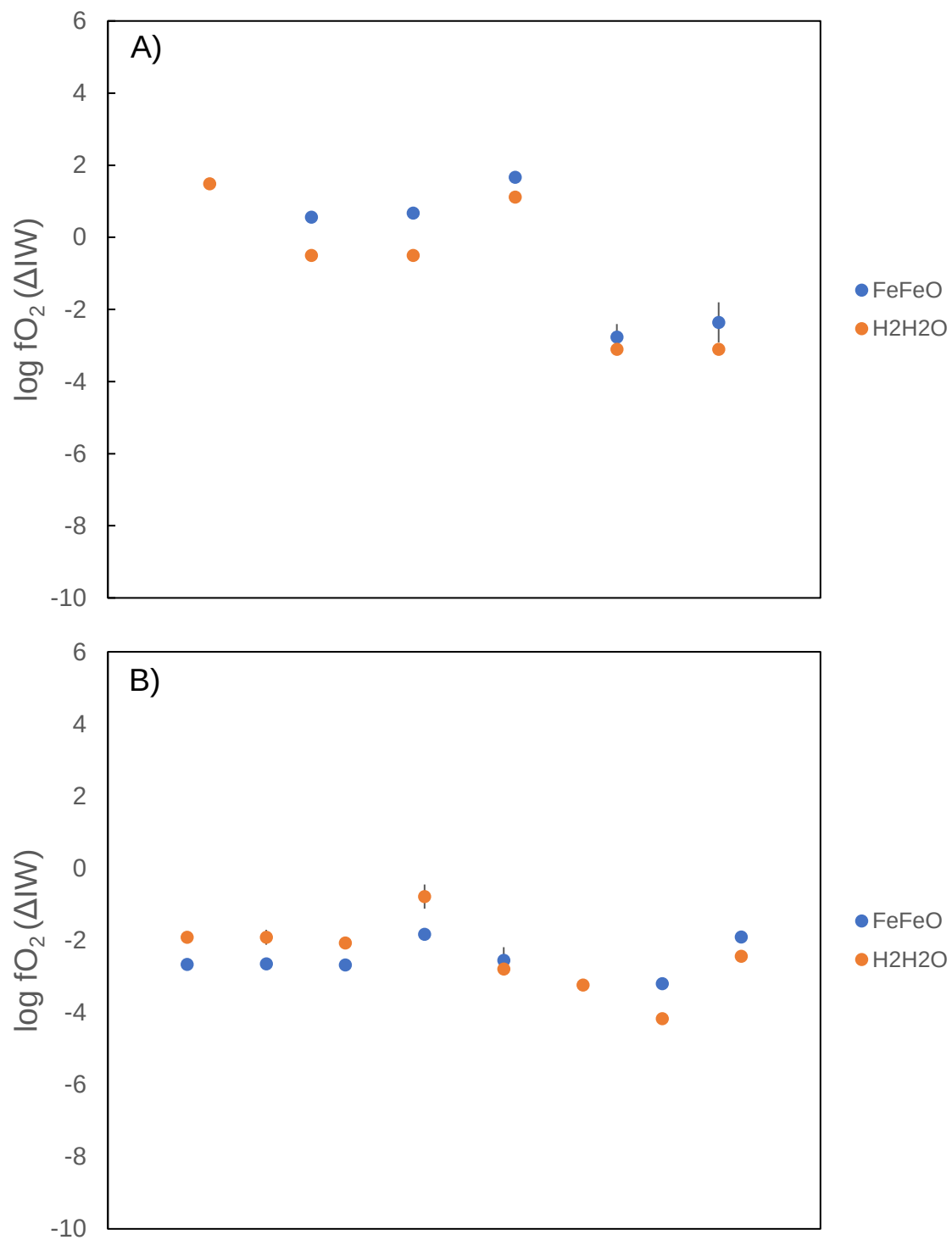


Figure 53 : Comparaison entre les valeurs de fO_2 calculées par les techniques FeFeO et H_2H_2O pour A) les points en double capsule et B) les points type magma océan.

Durant la thèse, et surtout durant la phase expérimentale en double capsule au piston, beaucoup d'échantillons n'ont pas pu être utilisés à cause de problèmes inhérents à l'utilisation du buffer ou à cause de problèmes d'équilibration. Nous avons notamment tenté de reproduire des conditions de très fortes fH_2 via l'utilisation d'un buffer FeFeO (10 expériences pistons cylindres) nous permettant d'atteindre des pressions de H_2 correspondant à plusieurs milliers de bar, cependant aucune n'a donné satisfaction pour de multiples raisons : 1) épuisement rapide du buffer soit par l'oxydation de tout le Fe métal présent, soit par la consommation de toute l'eau par le buffer ou par des fuites laissant s'échapper toute notre eau avant la fin de l'expérience. 2) problème d'altération de la capsule interne (chimique et/ou mécanique) entraînant un mélange du contenu des deux capsules.

II. Saturation en fluide et détermination de la phase fluide.

Un deuxième point important pour pouvoir définir la solubilité de l'azote dans nos échantillons est l'atteinte de la saturation en fluide. En effet la solubilité correspond à la valeur de concentration maximum en une espèce, ici azotée, qui peut être assimilée par un silicate fondu pour des conditions données. Au-delà de cette valeur, tout excès dans nos échantillons se retrouve sous forme fluide. Pour parler de solubilité il a donc fallu chercher des témoins de cette saturation dans nos verres, des bulles figées au sein de nos échantillons par la trempe rapide mais également par la présence de billes d'alliage collées à leurs surfaces les empêchant de remonter et de venir s'agglutiner en haut des capsules (figure 54).

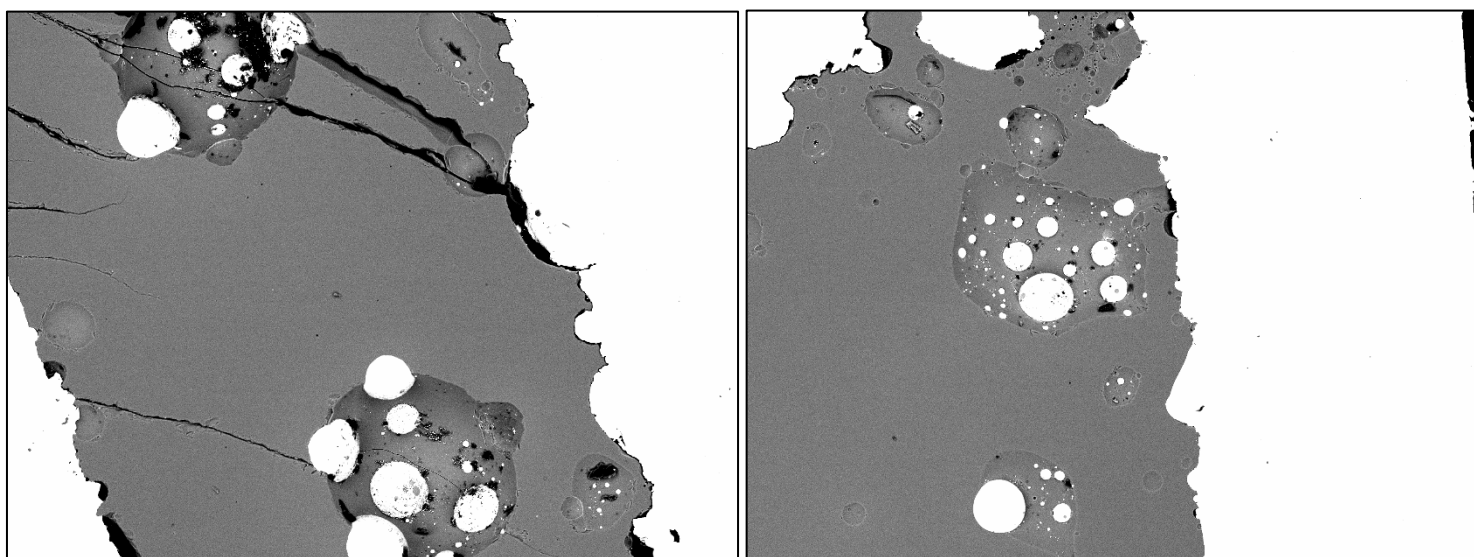


Figure 54 : Image MEB montrant des exemples d'échantillons très réduits présentant des agglutinations de billes d'alliage sur des bulles.

Un deuxième témoin important est la concentration en azote élevée de nos produits de départ. Cette concentration varie selon les expérimentations de 0,1wt% à 3wt% de notre charge de départ et est très supérieure à ce que l'on peut solubiliser dans le liquide silicaté pour nos conditions expérimentales.

Un traitement des données analytiques a été mis en place afin de déterminer la composition des phases fluides présentes durant nos expérimentations car nous n'avons pas pu analyser d'inclusions fluides dans nos verres. Les étapes de cette détermination sont expliquées, pour rappel, dans la partie VIII.2 de la partie matériel et méthode.

Pour revenir à la composition de nos phases fluides, elles se séparent en deux, d'un côté nous avons des expérimentations dans le système CHON en double capsule, de l'autre des expérimentations dans le système CHONS. Les principales espèces relevées par spectroscopie sont H_2O et CO_2 , à noter que nous avons détecté la présence de NH_3 par IR

pour deux de nos échantillons en double capsule, PCR43 et 44. Les fugacités en H_2 , H_2O , CO_2 , CO et N_2 calculées à partir des concentrations mesurées sont récapitulées dans le tableau 21. Deux observations peuvent être faites, les expérimentations montrent des phases fluides très riches en azote, sauf PCR33 dont la phase fluide est pour moitié composée de CO_2 . On remarque que les conditions très réduites de la plupart de nos échantillons empêchent la formation en quantité détectable dans le gaz d'espèce oxydée type CO_2 et H_2O dans une moindre mesure. Dans la plupart de nos expériences, les verres sont à l'équilibre avec des fluides riches en azote et en hydrogène.

Tableau 21 : Récapitulatif de la fugacité (bar) des différentes espèces composants la phase fluide de nos expérimentations.

Run	Nom	$\log f_{O_2}$ (ΔIW)	Pression (bar)	f_{H_2O}	Err	f_{CO_2}	Err	f_{H_2}	f_{N_2}
PC Run 14	PC Run 14	1,49	10000	147	25,1	-		63	24151
PC Run 20	PC Run 20	0,56	10000	435	47,4	-		414	23789
PC Run 21	PC Run 21	0,67	10000	406	36,8	-		414	23826
PC Run 33	PC Run 33	1,67	10000	1015	70,6	14213		441	18290
PC Run 43	PC Run 43	-2,77	10000	158	11,2	-		766	22892
PC Run 44	PC Run 44	-2,36	10000	108	3,5	4037		766	21796
B1	B1B0	-2,67	260	3	0,1	-		24	263
	B1B1	-2,65	260	3	0,1	-		24	263
	B1B2	-2,68	260	3	0,1	-		24	263
	B1B'2	-1,83	260	12	0,7	-		24	254
	B2B0	-2,55	250	3	0,4	-		38	253
B2	B2B1	-2,88	250	2	0,4	-		38	254
	B2B2	-3,20	250	1	0,2	-		38	252
	B2B'2	-1,91	250	4	0,2	-		38	255

La détermination de la composition des phases fluides a été un élément clé dans la confection de notre modèle. En effet, contrairement aux expériences à 1 bar (Libourel et al., 2003 ; Boulliung et al., 2020) pouvant être effectuées dans un four à une atmosphère avec une atmosphère gazeuse contrôlée en entrée par le mix de CNO qui est injecté, les expérimentations à plus haute pression (IHPV, PC, HDAC,...) ne bénéficient pas de ce paramètre en entrée qui, au contraire, doit être déterminé post expérimentations. Ce premier chapitre de discussion établit ces valeurs de fugacités en azote calculées, paramètre très

important pour calibrer les équilibres thermodynamiques de l'azote entre un fluide et le silicate fondu.

Chapitre 8 : Comparaison avec les données de la littérature à saturation en fluide et création de la base de données

Ce deuxième chapitre de discussion présente le travail préliminaire à la modélisation. Nous allons y aborder la création de la base de données, comparer nos conditions expérimentales avec celles de la littérature ainsi que discuter l'effet de différents paramètres (fO_2 et P) sur les concentrations en azote reportés dans cette dernière.

1. Comparaison avec la littérature préexistante

Les études se penchant sur le comportement de l'azote sont multiples. Ici nous avons sélectionné deux types d'études, (1) les études travaillant sur des équilibres liquide silicaté et fluide (Bernadou et al., 2021; Boulliung et al., 2020; Gao et al., 2022; Li et al., 2015; Libourel

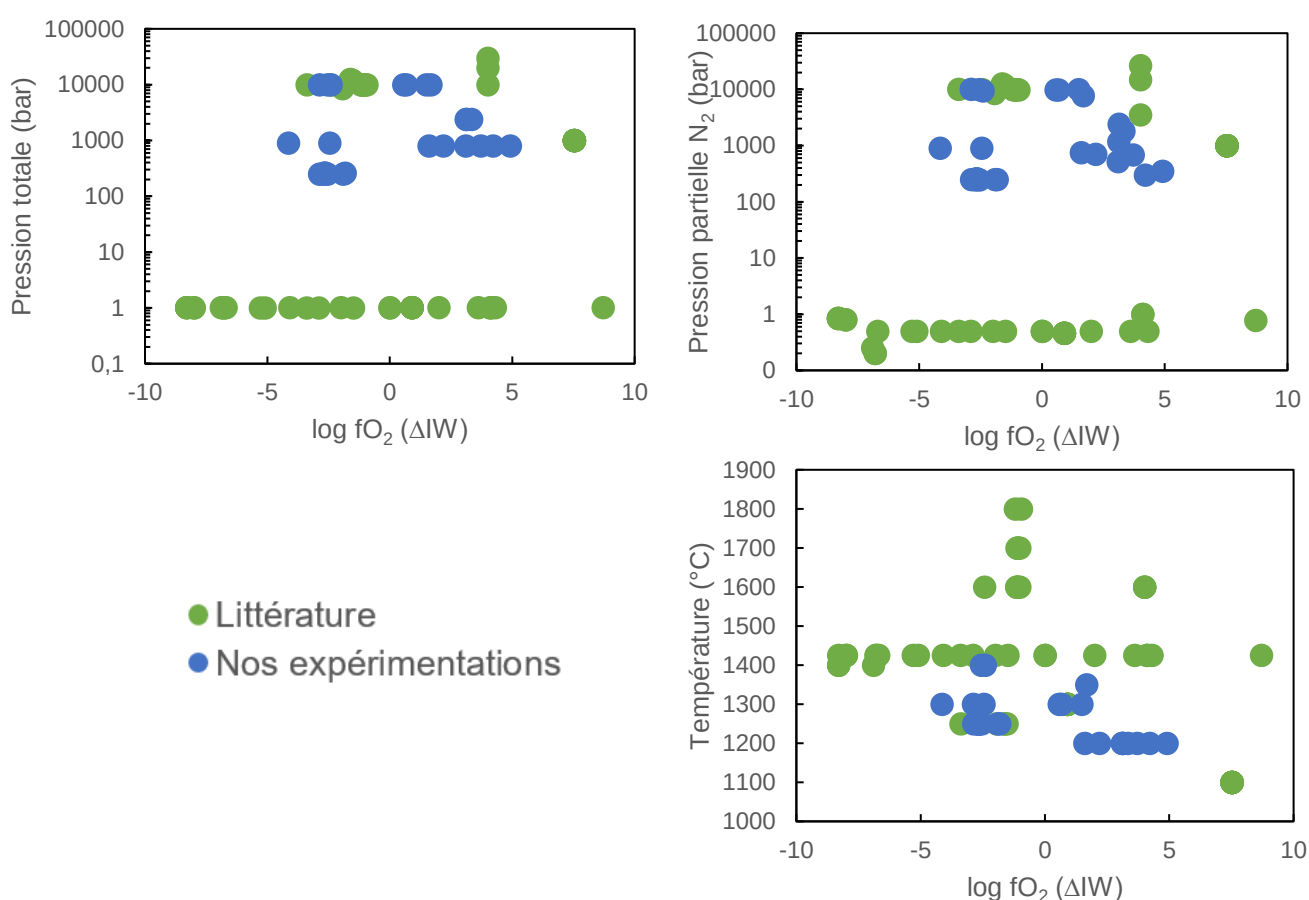


Figure 55 : Diagrammes comparatifs entre nos points expérimentaux et ceux de la littérature en termes de conditions de température, pression, pression partielle de N_2 et fO_2 .

et al., 2003; Miyazaki et al., 2004), (2) les études travaillant sur le partage métal-silicate avéré saturé en fluide (Grewal et al., 2019).

Les 3 diagrammes présentés dans la figure 55 montrent les gammes de pression, de température et de fO_2 balayées par nos points expérimentaux et ceux de la littérature. Deux observations sont importantes :

- Les points composant la base de données couvrent une vaste gamme de conditions représentatives du magmatisme terrestre et extraterrestre (ie. Température : 1100 à 1800°C, Pression : 1 à 10000 bars, $\log fO_2$ (ΔIW) : -8 à +8)
- Nos points expérimentaux ont été choisis tout au long de la thèse pour répondre à des problématiques particulières tout en venant compléter les zones d'ombres laissées par la littérature (ie. Data de moyenne à haute pression répondant à des effets de fO_2 , fH_2 et température)

II. Effet de la pression sur la concentration en azote

De façon générale, la pression à laquelle sont synthétisés les échantillons de la base de données est reportée comme étant un des paramètres influant sur leurs concentrations en azote mesurées. Ces variations de la concentration en azote dans les verres synthétisés sont en réalité liées à un paramètre intrinsèque à la pression totale, la pression partielle d'azote (P_{N_2}). Cette dépendance à la pression partielle d'azote peut s'expliquer de façon simple mais est malheureusement très peu contrainte du fait que la plupart des échantillons synthétisés jusqu'à aujourd'hui le sont en présence de fluides majoritairement composés d'azote ($X_{N_2} > 0.9$). En effet en regardant les équilibres régissant la dissolution de l'azote dans les liquides silicatés, sous la forme N_2 et N^{3-} , on peut observer que les constantes d'équilibres des deux réactions de dissolution contiennent un terme qui relie la présence de diazote dans le fluide à la dissolution de ces deux espèces. (Cf, équilibre 12 à 17 du chapitre 2.VII)

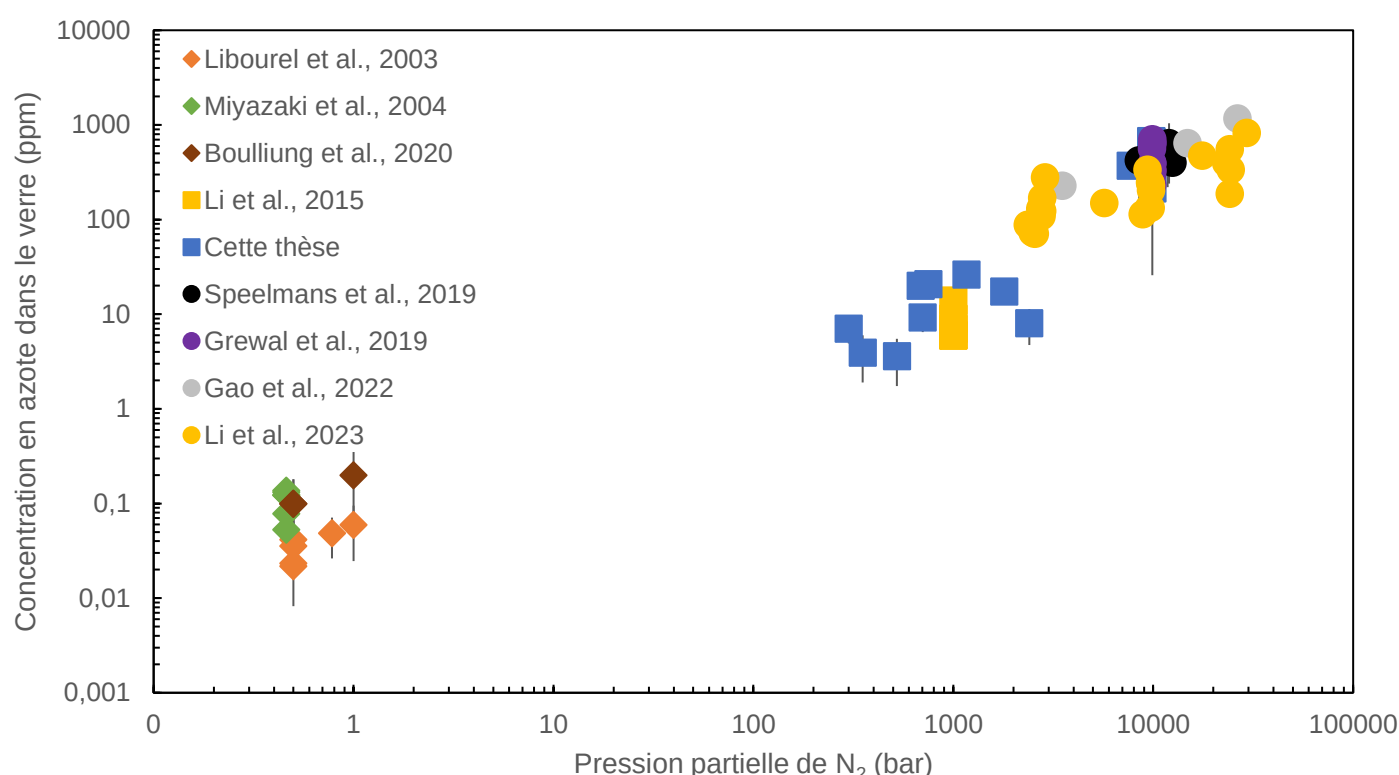


Figure 56 : Impact de la pression partielle d'azote appliquée aux échantillons sur leurs concentrations en azote. Ici ne sont représentés que des points plus oxydants que IW-1, domaine de solubilisation de N_2 , afin d'isoler l'effet du paramètre de pression.

La figure 56 illustre l'effet de la PN_2 appliqué aux échantillons sur leurs concentrations en azote. Les points expérimentaux reportés ont tous une fO_2 plus oxydante qu'IW-1, domaine où se solubilise N_2 , afin de limiter l'impact de la fO_2 qui devient prépondérant pour des conditions plus réductrices. La figure 56 montre qu'une augmentation de la PN_2 peut être corrélée directement avec une augmentation de la concentration en azote dans les échantillons de la littérature.

Nous avons ici pu vérifier l'effet de la PN_2 sur la concentration en azote dans les échantillons de notre base de données. La figure 57 illustre l'effet de la PN_2 ainsi que celui de la fO_2 en incorporant des points plus réduits de la base de données et sert de transition avec le chapitre suivant.

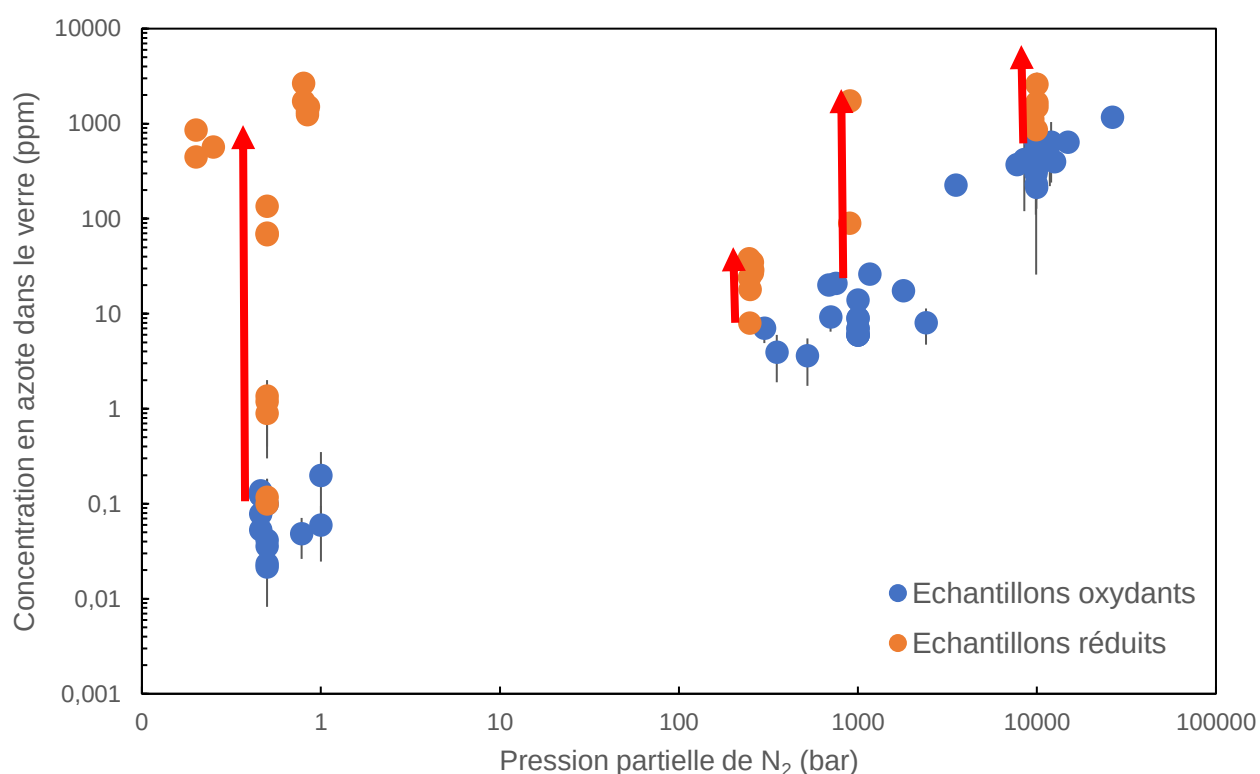


Figure 57 : Impact de la pression partielle d'azote pour différentes conditions redox sur la concentration en azote des échantillons. Dans ce diagramme sont reportés en bleu les échantillons oxydants (i.e $\log fO_2 > IW-1$) et en orange les échantillons réduits (i.e. $\log fO_2 < IW-1$). Cette figure permet de découpler l'effet de la fO_2 et de la pression. Les flèches rouges soulignent l'effet de la fO_2 pour une pression donnée.

On remarque sur cette figure que pour une PN_2 donnée, les points plus réduits que IW-1 ont toujours une concentration plus élevée et cela de manière de plus en plus marquée avec une diminution de la fO_2 . Cette diminution est illustrée par les flèches rouges pointant vers les

échantillons synthétisés sous les conditions les plus réductrices. Nous allons maintenant voir quel est l'impact de cette fO_2 sur les échantillons de notre base de données.

III. Effet de la fO_2 sur la concentration en azote

Le paramètre de fO_2 joue un rôle prépondérant sur la dissolution de l'azote sous forme N^{3-} dans les verres de la base de données. Dans cette partie nous allons présenter au travers de différents diagrammes l'impact de la fO_2 pour différentes pressions afin de découpler l'effet des deux paramètres comme nous l'avons fait dans la partie précédente pour la PN_2 .

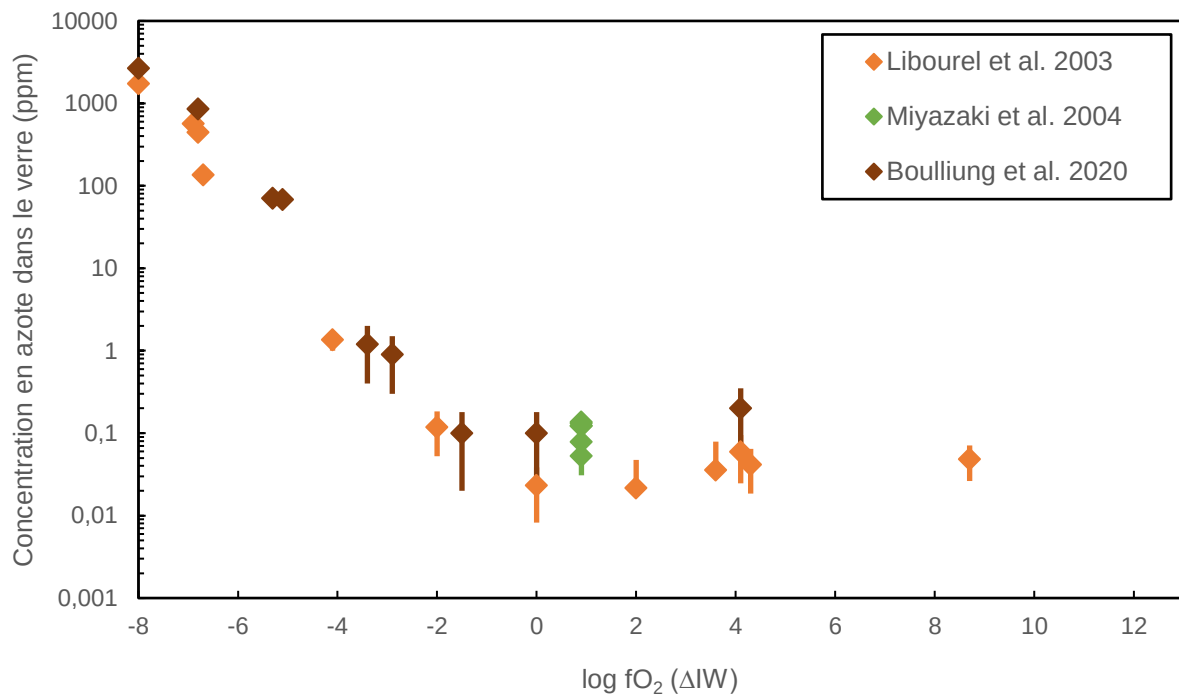


Figure 58 : Variation de la concentration en azote dans le verre en ppm en fonction de la fO_2 pour des échantillons synthétisés à 1 bar.

Dans la figure 58 sont reportés les points saturés en fluide des études à 1 bar (pression totale) de notre base de données. On remarque que l'impact de la fO_2 , comme expliqué dans l'état de l'art, est visible pour des conditions plus réduites que la valeur $IW-1$. A partir de cette valeur limite correspondant à la dissolution de l'azote sous forme N^{3-} , toute diminution de la valeur de fO_2 entraîne une augmentation très importante de la concentration en azote, passant de moins d'un ppm à plus de 1000, augmentation de 4 ordres de grandeurs, pour les verres les plus réduits (ie. $<IW-6$). Pour les études de moyenne et de haute pression, respectivement à ≈ 1000 bars (figure 59) et 10000 bars (figure 60) le constat est similaire. A moyenne pression les valeurs varient de quelques dizaines de ppm à quelques milliers avec une diminution de la

fO_2 . Pour les hautes pressions la tendance est la même avec des points passant de 100 ppm à plus de 10000 pour les points les plus réduits (ie. <IW-4).

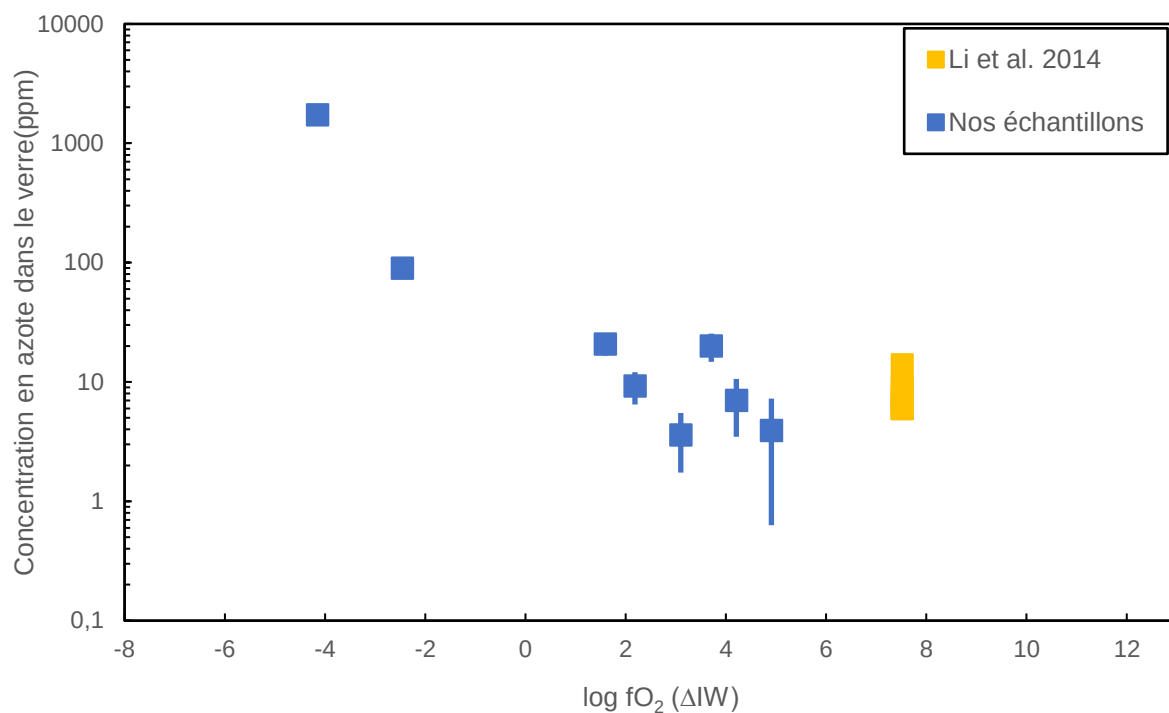


Figure 59 : Variation de la concentration en azote dans le verre en ppm en fonction de la fO_2 pour des échantillons synthétisés à 1000 bars.

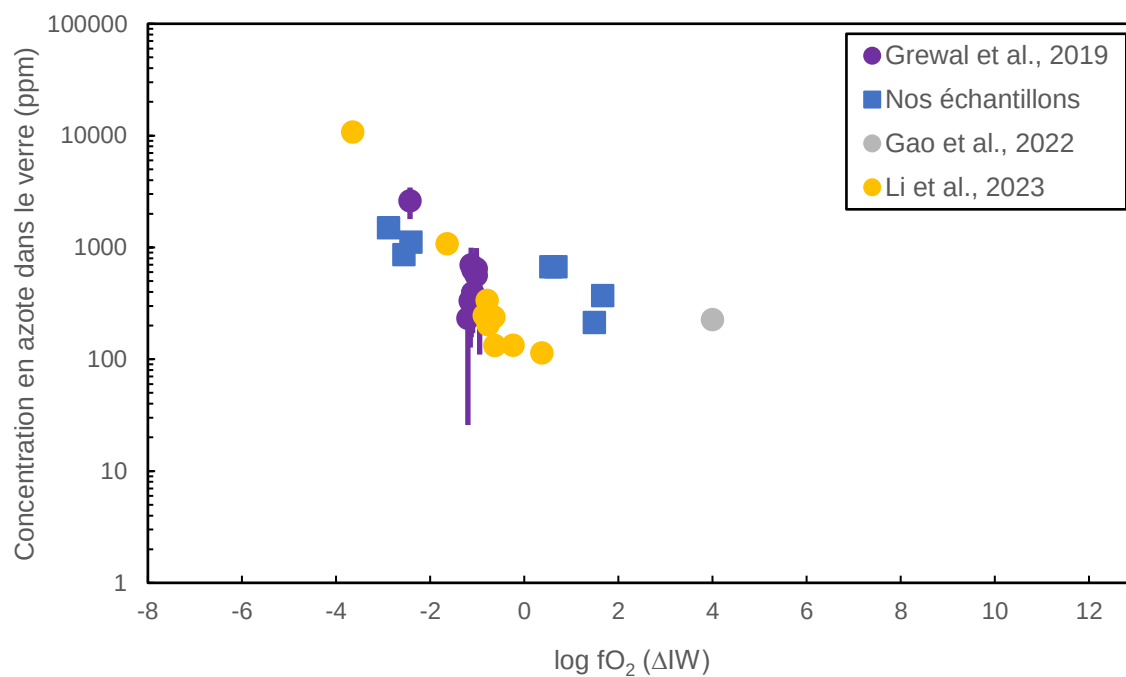


Figure 60 : Variation de la concentration en azote dans le verre en ppm en fonction de la fO_2 pour des échantillons synthétisés à 10000 bars.

Cette figure 61, la dernière de ce chapitre, sert à faire le bilan sur l'évolution des concentrations en azote dans notre base de données. Tous les points y sont reportés et par soucis de clarté, des courbes ont été représentées afin de distinguer les différentes conditions de pressions vues dans les diagrammes précédents. Ce diagramme permet d'observer le double effet de la pression, ici reporté comme pression totale mais que nous avons pu redéfinir comme étant réellement lié à la pression partielle d'azote dans la partie II., et de la fO_2 .

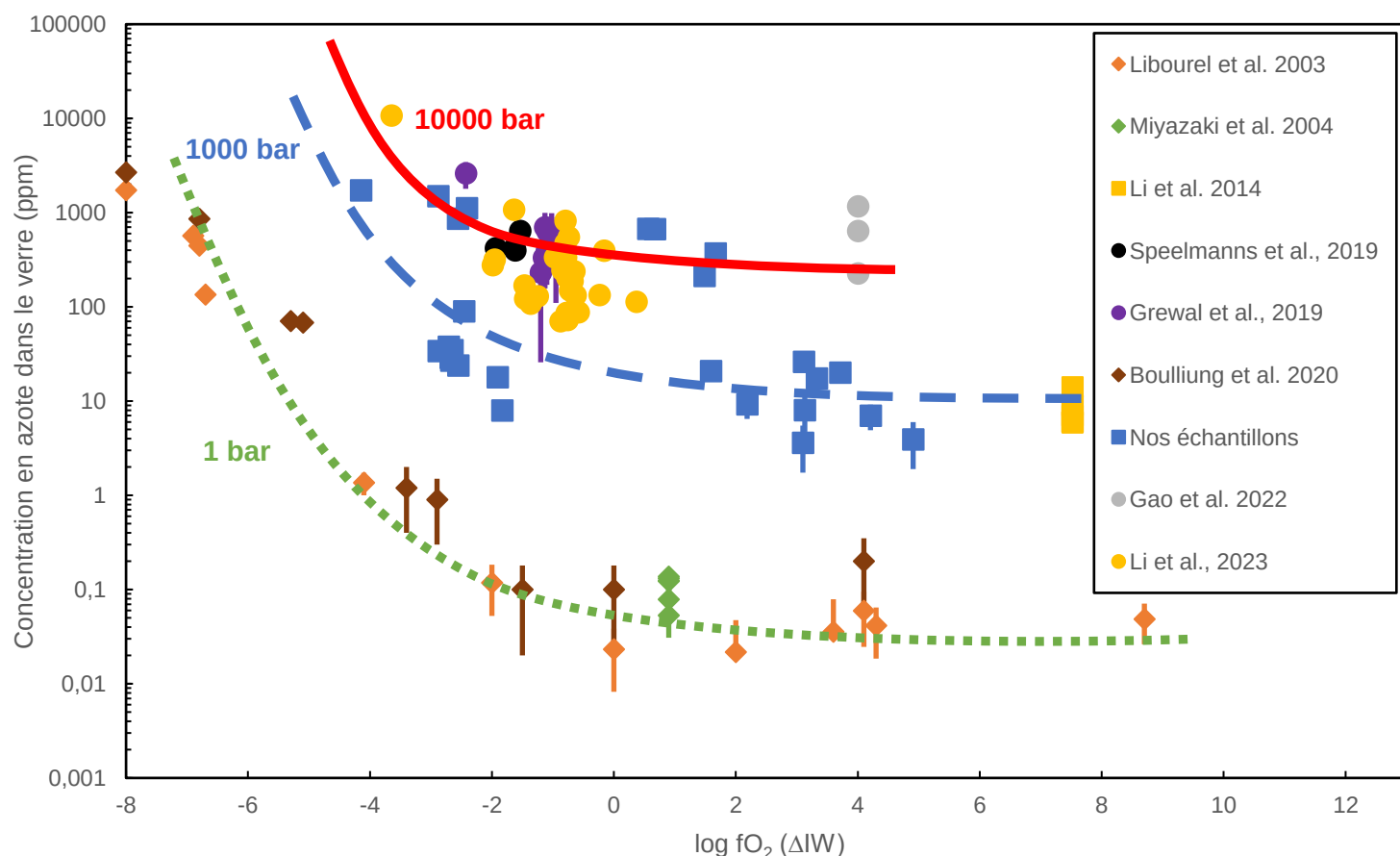


Figure 61 : Diagramme représentant la variation de la concentration en azote en fonction de la fO_2 pour toutes les données de pressions contenues dans notre base de données à saturation en fluide. Les courbes verte, bleu et rouge correspondent à des valeurs de pression totale précises vues dans les 3 diagrammes précédents et sont reportées afin de faciliter la lecture.

Tous ces points expérimentaux font partie de la base de données à saturation en azote qui nous a permis de calibrer les deux différents modèles élaborés durant cette thèse. Nous allons maintenant passer à la partie modélisation de la thèse, de sa conceptualisation, en passant par les équilibres thermodynamiques, à l'élaboration, et aux résultats des calculs.

Chapitre 9 : Modélisation de la solubilité de l'azote en condition magmatique.

Dans ce dernier chapitre de discussion nous allons aborder l'élaboration de modèles de solubilité de l'azote dans les liquides silicatés. En premier lieu un modèle à deux espèces comprenant N_2 et N^{3-} dissout dans le liquide silicaté en réponse à des variations de fO_2 et fN_2 . En second lieu un modèle à trois espèces comprenant N_2 , N^{3-} et NH_3 dissout dans le liquide silicaté en réponse à des variations de fO_2 , fH_2 et fN_2 .

1. Formalisme à deux espèces

Le modèle que nous avons développé durant la thèse se base sur le formalisme développé à des pressions égales à une atmosphère dans l'article de Libourel et al., 2003. Dans ce chapitre nous allons présenter deux formalismes à notre modèle que nous confronteront entre eux dans le chapitre suivant avec un modèle développé récemment dans l'article de Dasgupta et al., 2022.

Le premier formalisme reprend l'idée générale de l'article de Libourel et al., 2003. Le modèle prend en compte deux espèces majoritaires dans le silicate fondu, N_2 qui prédomine pour des conditions plus oxydantes que IW-1 et N^{3-} qui est l'espèce réduite présente majoritairement pour des conditions plus réductrices que IW-1. Le deuxième formalisme quant à lui prend en compte trois espèces dissoutes dans le silicate fondu. Dans ce deuxième formalisme trois espèces sont considérées, N_2 pour les conditions oxydantes, N^{3-} et NH_3 pour les conditions réduites. Cet ajout d'espèce NH_3 fait suite à l'observation récurrente de NH_3 en spectroscopie raman dans des verres expérimentaux (Armstrong et al., 2015; Dalou et al., 2019b; Grewal et al., 2020; Kadik et al., 2013; Mysen et al., 2008).

1. Partie théorique

Comme indiqué plus haut ce formalisme a été développé dans un premier temps pour des conditions de basse pression par Libourel et al., 2003. Lors de notre article publié en 2021 (en

annexe) nous avons pu présenter une nouvelle version se basant sur une base de données étendues contenant des points expérimentaux sur des basaltes allant jusqu'à 1 GPa.

Le modèle est construit à partir de deux équilibres :

$$N_{2(gaz)} = N_{2(melt)} \quad (37)$$

$$\frac{1}{2}N_{2(gaz)} + \frac{3}{2}O_{(melt)}^{2-} = N_{(melt)}^{3-} + \frac{3}{4}O_{2(gaz)} \quad (38)$$

Ils correspondent aux deux mécanismes majeurs de dissolution de l'azote discutés dans la partie III. du chapitre état de l'art. De chacun de ces équilibres découle une constante d'équilibre K , que l'on peut écrire sous la forme :

$$K_1 = \frac{[N_2]}{PN_2} \quad (39)$$

$$K_2 = \frac{[N^{3-}] * fO_2^{3/4}}{PN_2^{1/2} * [O^{2-}]^{-3/2}} \quad (40)$$

A partir de ces deux équations il est possible de définir des paramètres influant sur les concentrations des deux espèces en réarrangeant les équations 39) et 40) :

$$[N_2] = K_1 * PN_2 \quad (41)$$

$$[N^{3-}] = fO_2^{-3/4} * K_2 * PN_2^{1/2} \quad (42)$$

Où $[N_2]$ et $[N^{3-}]$ sont les concentrations des deux espèces, PN_2 la pression partielle d'azote dans la phase fluide durant nos expérimentations (bar), fO_2 la fugacité en oxygène (bar) et $K_1 K_2$ les constantes d'équilibre des réactions relié à la Température via l'équation :

$$K = \exp\left(\frac{-\Delta rG^{P,T}}{RT}\right) \quad (43)$$

Où $\Delta rG^{P,T}$ est l'énergie libre de Gibbs de la réaction chimique ($J \cdot mol^{-1}$) pour une pression et une température variable, R est la constante des gaz parfaits ($8,314 J \cdot mol^{-1} K^{-1}$) et T la température en kelvin (K). L'énergie libre de Gibbs standard est quant à elle calculée comme suit :

$$\Delta rG^{P,T} = \Delta rH - T\Delta rS + P\Delta rV \quad 44)$$

Où ΔrH est l'enthalpie ($J.mol^{-1}$), ΔrS est l'entropie ($J.K.mol^{-1}$) et ΔrV est le changement de volume ($J.bar^{-1}$) de la réaction selon la pression (bar) et la température (K). Toutes ces constantes thermodynamiques sont ajustées grâce à la base de données contenant des points à haute, moyenne et basse pression. Les valeurs de ΔrH et ΔrS sont considérées comme constantes sur la gamme de températures de la base de données. Les valeurs de ΔrV sont quant à elle considérées comme variant avec la pression, nous avons donc corrigé cet effet en implémentant :

$$\Delta rV = \Delta rV + P * \Delta rV' \quad 45)$$

2. Calibration du modèle

La base de données ayant servi à calibrer ce modèle ne prend en compte que les points présents dans la littérature au moment de l'écriture de notre premier papier (avant 2021) et ne prend pas en compte les points à forte fH_2 .

Les différents paramètres cités plus haut, ΔrH_1 , ΔrS_1 et ΔrV_1 permettant de calculer le K_1 de la dissolution de N_2 et ΔrH_2 , ΔrS_2 et ΔrV_2 permettant de calculer le K_2 de la dissolution de N^{3-} sont calibrés grâce à deux fonctions dites d'optimisation (F_{opti}) permettant de minimiser les écarts entre les valeurs de concentrations en azote mesurées et calculées grâce aux formules 41) et 42). Pour le calcul des concentrations en N_2 :

$$F_{opti5} = \sum \frac{|N_{mes} - N_{calc}|^2}{\sigma_{N_{mes}}} \quad 46)$$

Pour le calcul des concentrations en N^{3-} , cela donne :

$$F_{opti6} = \sum \frac{|N_{mes} - N_{calc}|^2}{\sigma_{N_{mes}}} + \frac{|fO_{2\ mes} - fO_{2\ calc}|^2}{\sigma_{N_{mes}}} * 0.01 \quad 47)$$

Le résultat de la calibration des constantes à l'aide des équations 46) et 47) est reporté dans le tableau 22.

Tableau 22 : Résumé des constantes thermodynamiques utilisées par le modèle et calibrées à l'aide de la base de données.

ΔH_1 (J.mol ⁻¹)	ΔS_1 (J.K.mol ⁻¹)	ΔV_1 (J/bar)	ΔH_2 (J.mol ⁻¹)	ΔS_2 (J.K.mol ⁻¹)	ΔV_2 (J/bar)
29344 ⁺⁵⁸⁶⁸ ₋₇₃₃₆	-121 ⁺⁴ ₋₆	4 ^{+0.6} _{-0.9}	183733 ⁺⁵⁵¹ ₋₉₁₉	-172 ^{+0.2} _{-0.2}	-5 ^{+0.25} _{-0.06}

La figure 62 met en évidence la capacité du calcul thermodynamique à reproduire les données expérimentales. Je précise ici que l'ensemble des points ont été utilisés pour calibrer le modèle. Cependant, le trop petit nombre de données ne nous a pas permis de mettre de côté un set d'apprentissage et un set de test. Dans l'ensemble les données de concentration en azote calculées par le modèle montrent une bonne concordance avec les valeurs obtenues par mesure des produits expérimentaux. D'un point de vue statistique, les points s'alignent sur une droite de régression dont la pente est proche de 1 et avec une valeur de R^2 de 0,96 attestant à nouveau de la bonne qualité de reproductibilité du modèle vis-à-vis des données d'apprentissage.

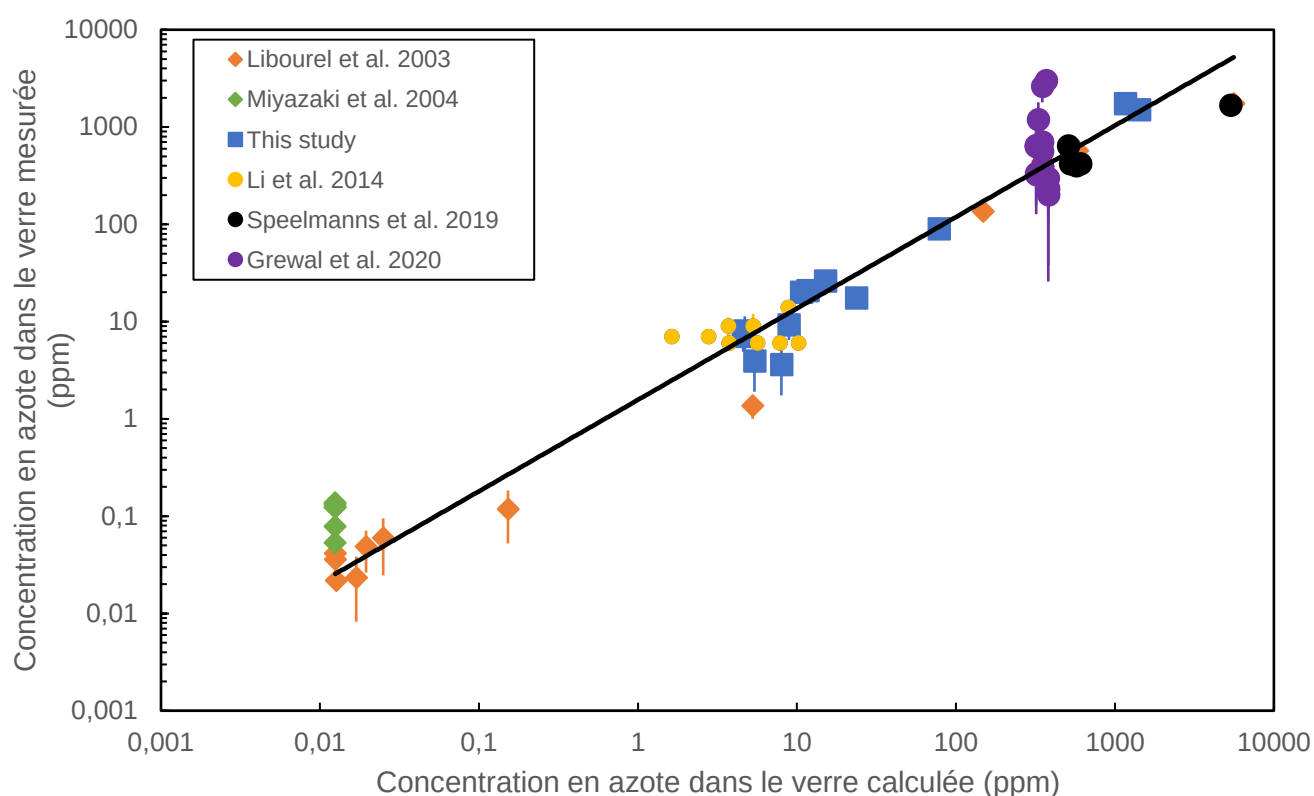


Figure 62 : Diagramme de la concentration en azote mesurée dans les verres expérimentaux en fonction de la concentration en azote calculée par le modèle. Ce diagramme sert à vérifier la bonne reproductibilité des données par le modèle.

3. Résultats de modélisation

Le modèle une fois calibré peut être utilisé pour prédire la solubilisation des espèces azotées N_2 et N^{3-} sur la gamme de P-T- fO_2 couverte par la base de données. Les figures 63 et 64 montrent les résultats de ces calculs de solubilité effectués par le modèle en fonction de la fO_2 pour différentes pressions partielles d'azote. Sur la figure 63, dans un diagramme indiquant les concentrations en azote en fonction de la fO_2 sont reportées des courbes isobares de PN_2 . Ces isobares représentent la solubilité définie en amont dans ce manuscrit, comme étant la quantité maximum d'azote que l'on peut mettre dans un verre pour différentes pressions partielles d'azote. Le modèle à deux espèces reproduit de façon fidèle les tendances soulignées plus haut dans cette partie, avec une forte dépendance à la fO_2 pour des conditions inférieures à IW-1 ou l'espèce N^{3-} devient dominante.

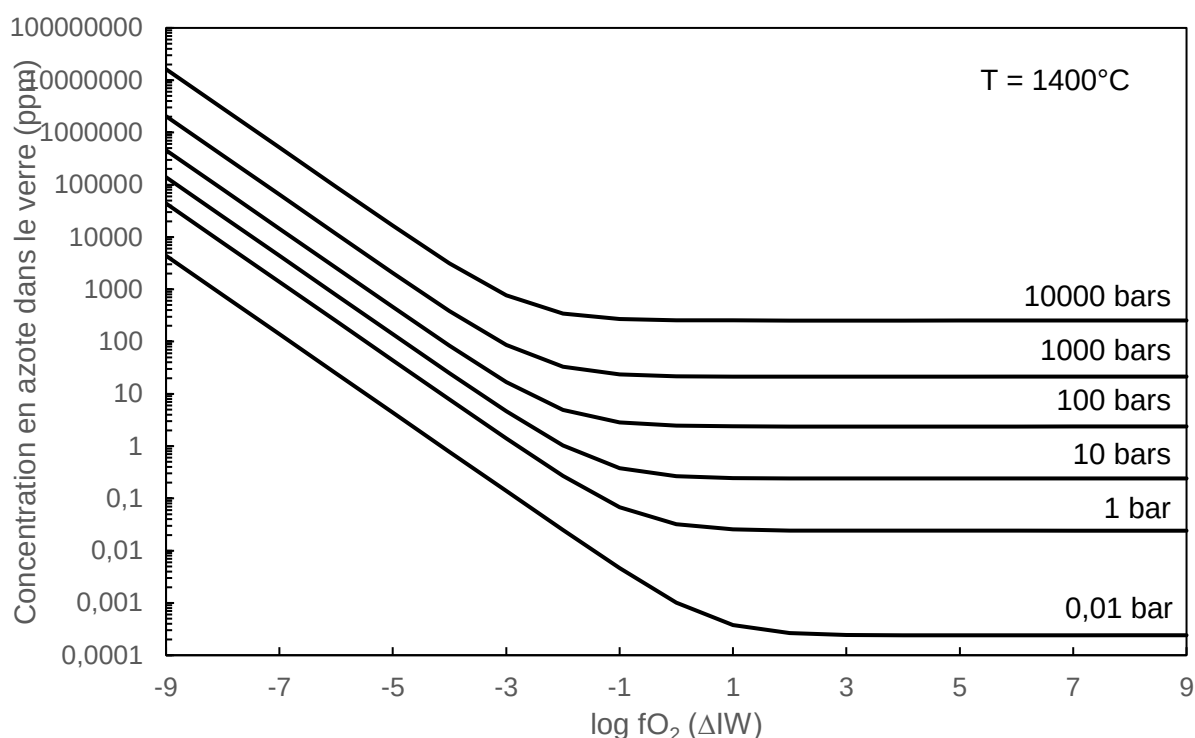


Figure 63 : Diagramme variation de la concentration en azote dans les verres en fonction de la fO_2 . Les courbes reportées ici sont des isobars de PN_2 . (T=1400°C)

La figure 64, complémentaire à la figure 63, montre séparément ce que le modèle calcule en terme de concentration de N_2 et de N^{3-} . Ce diagramme permet d'observer et de confirmer que le modèle calcule de façon logique les variations de concentration des deux espèces dans un liquide silicaté. Ici on voit que le modèle retourne bien une concentration en N_2 qui ne dépend que de la PN_2 et une concentration en N^{3-} qui est reliée à la PN_2 mais surtout à la fO_2 .

Les résultats présentés ici sont tirés, comme écrit en introduction de cette partie I.1., de notre article de 2021 présent en annexe pour plus de détail. La création de ce premier modèle à néanmoins soulevé de nombreuses questions du fait que la base de données était composée en grande majorité de points à faible activité en hydrogène et très forte activité en azote (système CNO). Les questions ont notamment porté sur comment se comporte l'azote dans des conditions de plus faible activité de N_2 dans le fluide et dans les systèmes riches en hydrogène (CHNO) (Bernadou et al., 2021). L'absence d'espèces NH_x dans ces modèles est en conflit avec les observations spectroscopiques (IR et RAMAN) sur des verres expérimentaux reportées dans différentes études (Mysen et al., 2010 ; Kadik et al., 2011 ; Dalou et al., 2019 ; Grewal et al., 2020). La proportion de N totale dissoute sous cette forme NH_3 dans le liquide silicaté peut être importante.

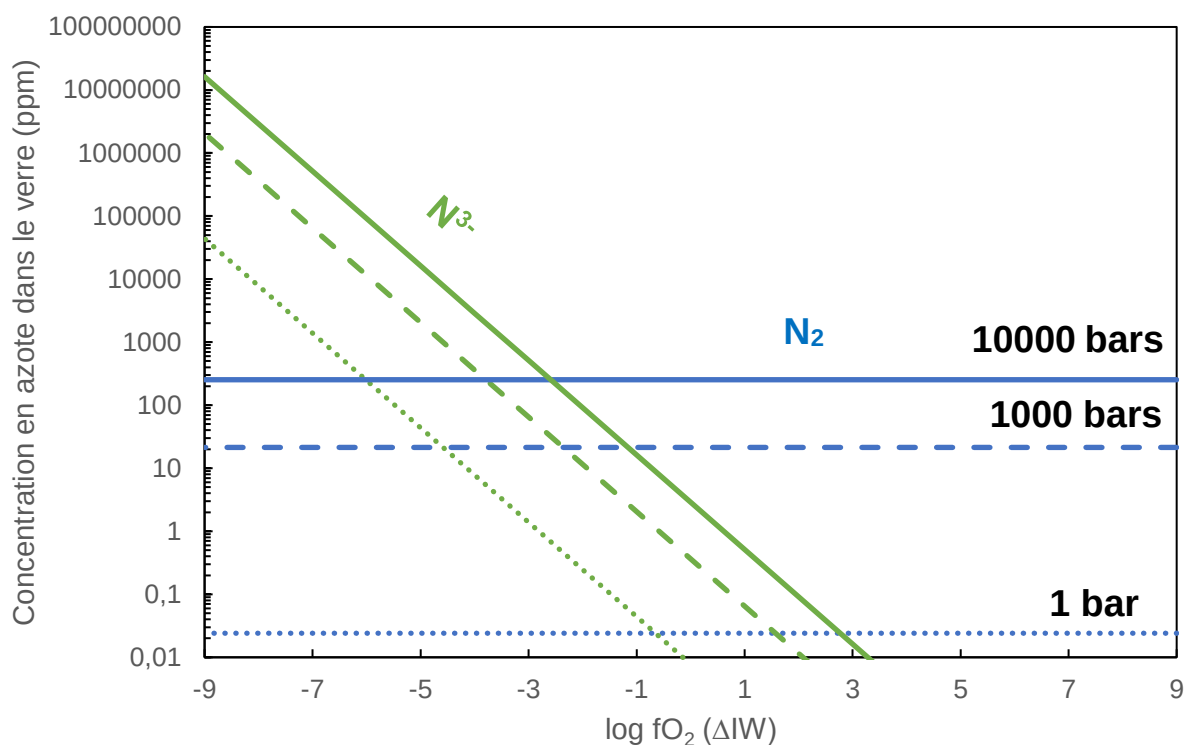


Figure 64 : Diagramme variation des concentrations en azote dans les verres en fonction de la fO_2 . Ici les courbes représentent les deux espèces dissoutes calculées par le modèle, en vert les concentrations en N_{3-} et en bleu les concentrations en N_2 .

II. Vers un formalisme à trois espèces.

1. Comparaison des données buffer en fH_2 avec les modèles préexistants

Pour comprendre l'impact de la fH_2 et de la dissolution d'espèces NH_x dans les liquides silicatés nous avons donc synthétisé des échantillons en double capsule avec buffer en hydrogène (cf. Chapitre 5). Nous avons pu confirmer la tendance déjà observée dans l'article de Mysen and Fogel, 2010, ayant synthétisé des échantillons (SiO_2 - Na_2O silicates) riches en azote dans des conditions de forte fH_2 (cf. figure 65). Une augmentation de la fH_2 entraîne une augmentation des concentrations en azote dans les produits expérimentaux. Le gap de concentration entre nos points expérimentaux à forte fH_2 (PCR20, 21, 33, 43, 44) et ceux de Mysen et Fogel., 2010 est difficilement explicable autrement que par la très grande différence compositionnelle entre leurs échantillons, de composition simplifiée dite sodium silicate, et nos basaltes. En effet cette étude de 2010 met en avant un fort impact du ratio Na/Si (assimilé à NBO/Si) sur la concentration en azote dans le verre.

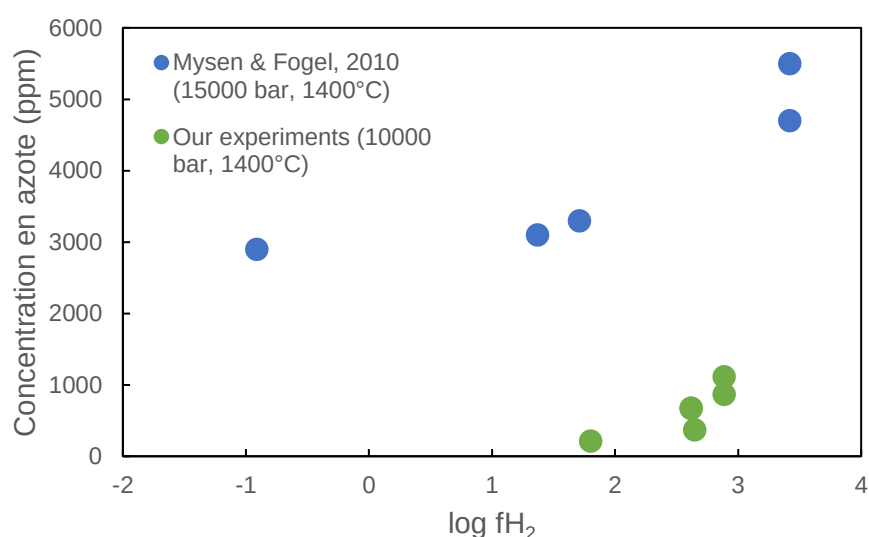


Figure 65 : Variation de la concentration en azote dans les verres synthétisés sous forte fH_2 contrôlée. Ici sont reportés les deux seules études en double capsule, Mysen et Fogel., 2010 portant sur des verres composés de SiO_2 et Na_2O et nos points pour des systèmes basaltiques.

Nos données ont ensuite été comparées avec ce que deux récents modèles calculent pour des conditions similaires (P-T-fO₂). Le premier modèle est celui de notre papier de 2021 à deux espèces (Bernadou et al., 2021) et un autre modèle à deux espèces a été calibré en 2022 (Dasgupta et al., 2022).

Notre modèle étant présenté dans la partie précédente (I.) et celui proposé dans l'article de Dasgupta et al., 2022 étant présenté à la fin de l'état de l'art (chapitre 2 VIII.), nous n'allons pas revenir en détail dessus. Ici nous allons nous concentrer sur la façon dont ces modèles arrivent à recalculer nos points expérimentaux synthétisés sous forte fH₂ (cf. chapitre 5). La figure 66 présente les concentrations en azote mesurées dans nos échantillons à forte fH₂ (rouge) et les compare avec les concentrations calculées pour des conditions similaires par les deux modèles à deux espèces préexistantes. Sur cette première figure on observe que les deux modèles sous estiment les concentrations en azote dans nos verres. La question que soulève ce diagramme est la suivante : quel paramètre joue sur cette différence de concentration en azote entre ce qui est mesuré pour nos échantillons et calculé par les modèles. La pression est constante entre les différentes expériences, on ne peut donc pas impliquer ce paramètre.

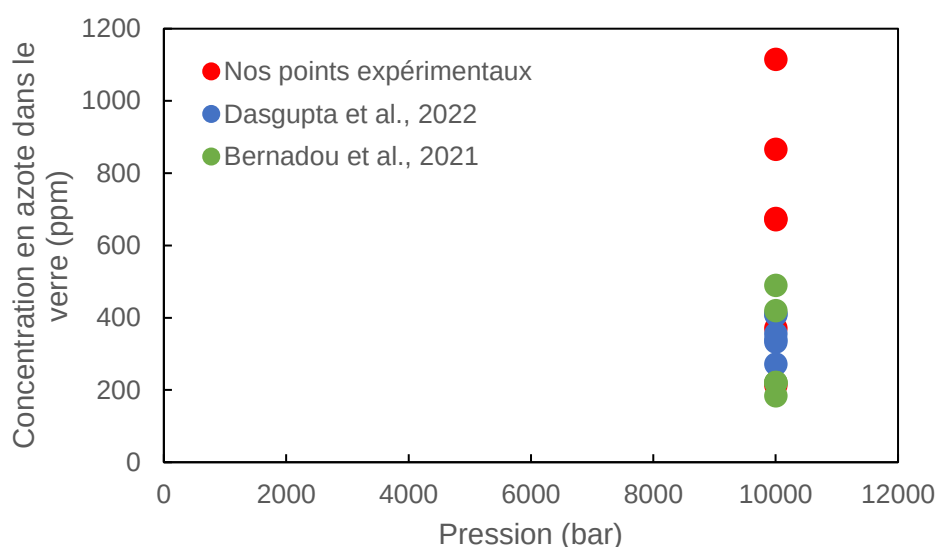


Figure 66 : Diagramme comparatif entre les concentrations en azote de nos échantillons à forte fH₂ (rouge) et celles calculées par les modèles (bleu = Dasgupta et al., 2022 ; vert = Bernadou et al., 2021).

La figure 67 représente les paramètres principaux du système qui sont variables entre chaque expérimentation (T-fO₂-fH₂). La température (figure 67 A)) ne montre pas d'impact significatif sur la différence entre mesure et calcul, sauf pour les températures les plus élevées (1400°C) où l'écart semble un peu plus élevé. Pour la fO₂ (figure 67 B)) la corrélation est plus nette, une

diminution de la fO_2 entraîne une augmentation de l'écart entre les valeurs mesurées et calculées. La fH_2 (figure 67 C)) montre quant à elle l'impact le plus fort, avec l'augmentation des fH_2 les écarts augmentent grandement et de façon linéaire. Un dernier point important à souligner est le fait que les points à plus forte température (1400°C) et plus faible fO_2 sont également les points à plus forte fH_2 . Il est donc possible que les tendances observées résultent en partie de l'effet de la fH_2 . Toutes ces observations tendent à expliquer la sous-estimation des valeurs de concentration en azote dans les échantillons à forte fH_2 par le paramètre de fH_2 . La modélisation à deux espèces touche donc sa limite pour des systèmes à forte fugacité en hydrogène, plus représentatifs des systèmes naturels. Cela s'explique par la présence d'une troisième espèce dont l'abondance dans les systèmes naturels est fortement liée au paramètre de fH_2 , l'espèce NH_3 .

Suite à ces conclusions et aux observations multiples de l'espèce NH_3 dissoute dans les verres, nous avons donc entrepris la modélisation à trois espèces N_2 , N^{3-} , NH_3 .

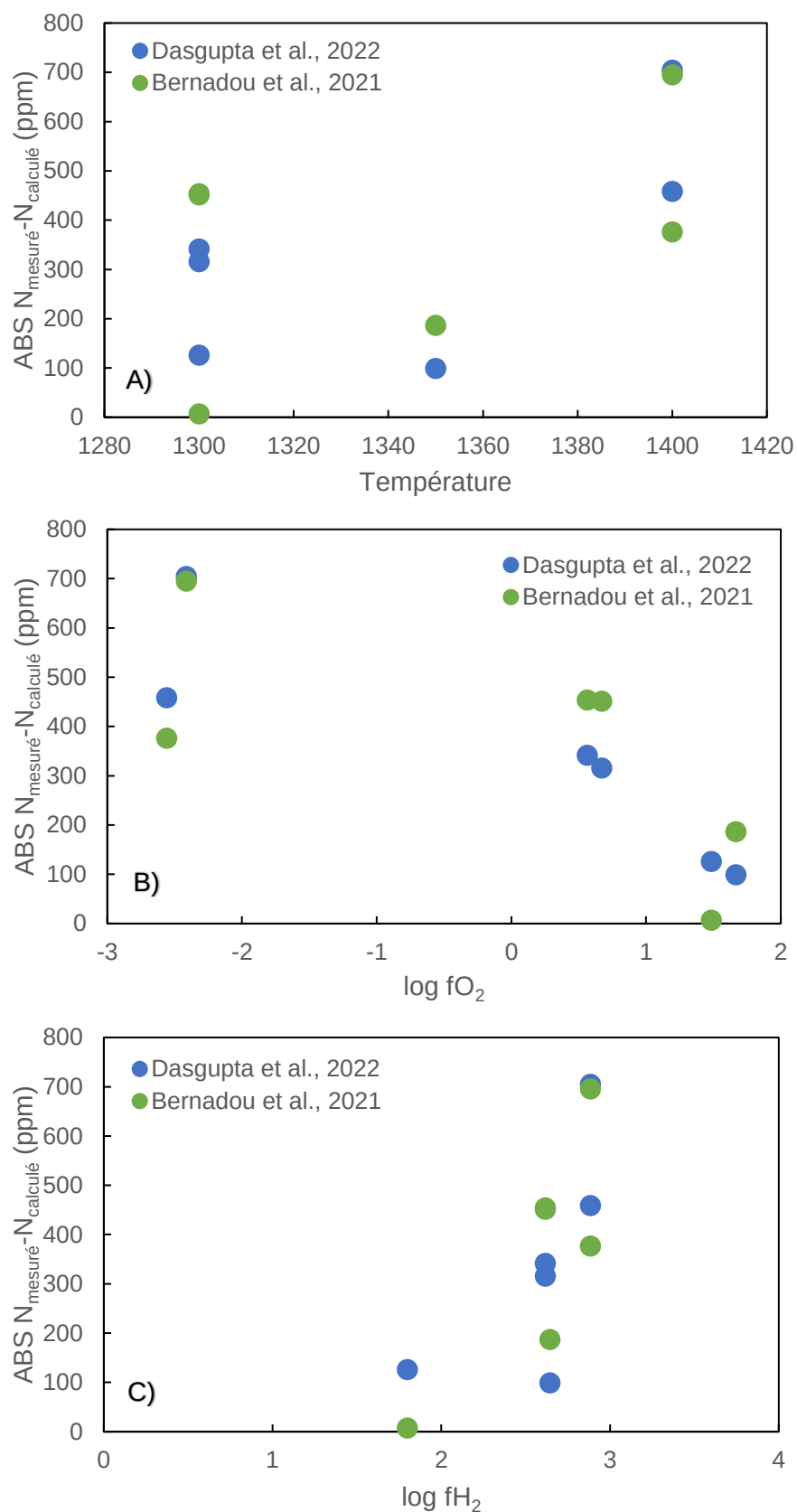


Figure 67 : Diagrammes montrant l'évolution de l'écart entre les valeurs mesurées et calculées pour les points à forte fH_2 . Effet de la température, de la fO_2 et de le fH_2 .

2. Partie théorique

Le modèle à trois espèces repose sur trois équilibres, trois réactions de solubilisations. Deux réactions présentes dans le modèle ont déjà été présentées dans la partie I. du chapitre 9, les réactions de solubilisation de N_2 et N^{3-} :

$$N_{2(gaz)} = N_{2(melt)} \quad 48)$$

$$\frac{1}{2}N_{2(gaz)} + \frac{3}{2}O_{(melt)}^{2-} = N_{(melt)}^{3-} + \frac{3}{4}O_{2(gaz)} \quad 49)$$

La réaction de dissolution de l'azote sous la forme NH_3 dans les liquides silicatés s'écrit sous la forme :

$$\frac{1}{2}N_{2(gaz)} + \frac{3}{2}H_{2(gaz)} = NH_{3(melt)} \quad 50)$$

Ayant pour constante K :

$$K_{12} = \frac{[NH_3]}{fN_2^{1/2} * fH_2^{3/2}} \quad 51)$$

Le calcul de la concentration en $[NH_3]$ est déduit de l'équation 51 :

$$[NH_3] = fH_2^{3/2} * K_{13} * fN_2^{1/2} \quad 52)$$

Où fH_2 et fN_2 sont les fugacités en hydrogène et en azote dans le système et K la constante d'équilibre de la réaction (cf. chapitre 9 I.1. Equation 43) et 44) pour le calcul du K.

3. Calibration du modèle

Le nouveau modèle contient trois sets de variables, servant à ajuster les constantes K_1 , K_2 pour les réactions de solubilisation contenant N_2 et N^{3-} (cf. équation 1 et 2) ainsi que K_{12} (via ΔH_{12} , ΔS_{12} et ΔV_{12}) pour NH_3 (cf. équation 51). Chacune des espèces est calculée en utilisant une fonction dite d'optimisation, présentée dans la partie précédente, permettant de réduire les écarts entre valeurs mesurées et calculées.

$$F_{opti5} = \sum \frac{|N_{mes} - N_{calc}|^2}{\sigma_{N_{mes}}} \quad 53)$$

Les constantes résultant de cette calibration sont reportées dans le tableau 23 qui suit.

Tableau 23 : Résumé des constantes thermodynamiques utilisées par le modèle et calibrées à l'aide de la base de données.

ΔH_1 (J.mol ⁻¹)	ΔS_1 (J.K.mol ⁻¹)	ΔV_1 (J/bar)	ΔH_2 (J.mol ⁻¹)	ΔS_2 (J.K.mol ⁻¹)	ΔV_2 (J/bar)
99059,63	-75,41	2,09	162546,99	-183,34	-2,12
ΔH_{12} (J.mol ⁻¹)	ΔS_{12} (J.K.mol ⁻¹)	ΔV_{12} (J/bar)			
-393570,60	-442,92	-4,23			

Pour ce modèle, nous avons également recalibré notre calcul de coefficient de fugacité de N_2 dans le fluide à partir de l'équation suivante :

$$\gamma_{N_2} = \exp\left(A * \frac{P}{T} - B * \frac{1}{T}\right) \quad 54)$$

Les paramètres A et B ont servi de paramètre d'entrée pour la calibration du modèle. En nous servant des points de notre base de données ($P_{tot} = 1$ à 30000 bars) nous avons ajusté l'effet de pression. La valeur du paramètre A est de 0,140 et de 0,40 pour le B. Dans l'ensemble, les γ calculés varient de 1 à 10 pour des pressions variant de 1 à 30000 bars.

La figure 68 confronte les concentrations en azote obtenues par le calcul du modèle avec les concentrations mesurées pour les données utilisées pour calibrer le modèle. Ici la reproductibilité des données de concentration en azote utilisée pour calibrer le modèle est bonne. La prédiction des concentrations en azote du modèle sur le domaine de P-T-fO₂-fH₂ couvert par la base de données semble donc fiable.

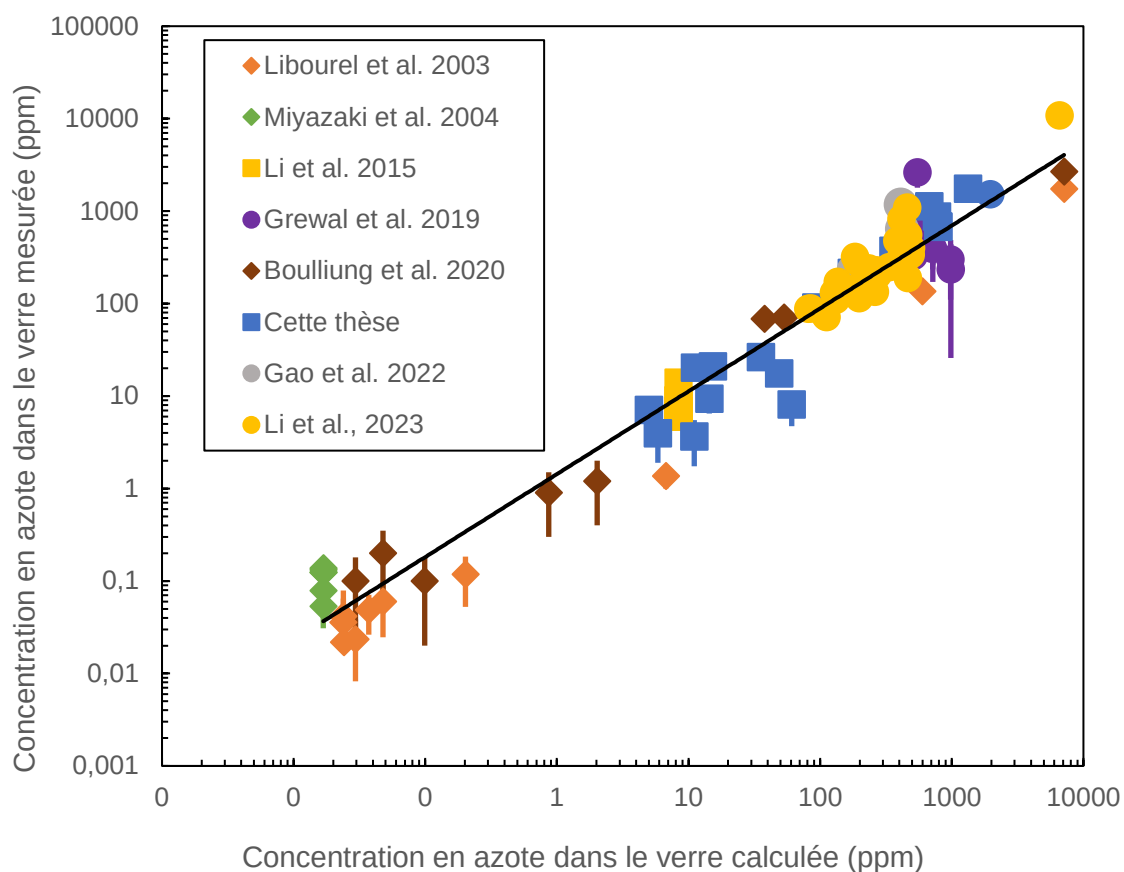


Figure 68 : Diagramme concentration en azote mesurée dans les verres expérimentaux en fonction de la concentration en azote calculée par le modèle. Ce diagramme sert à vérifier la bonne reproductibilité des données par le modèle.

4. Résultats de modélisation et application

Une fois la calibration du modèle effectuée, nous pouvons nous en servir pour prédire la solubilité en azote dans l'espace des paramètres P-T-fO₂-fH₂ mais également l'abondance relative de chacune des trois espèces (N₂, N³⁻ et NH₃).

La figure 69 présente les résultats du calcul de solubilité d'azote dans le liquide silicaté pour notre modèle à trois espèces (traits continus) et l'ancien modèle (cf. chapitre 9.I) à deux espèces (traits pointillés). Les résultats sont présentés en fonction de la fO₂, les courbes sont des isobars de PN₂ allant de 0,01 à 10000 bars, pour une température de 1400°C.

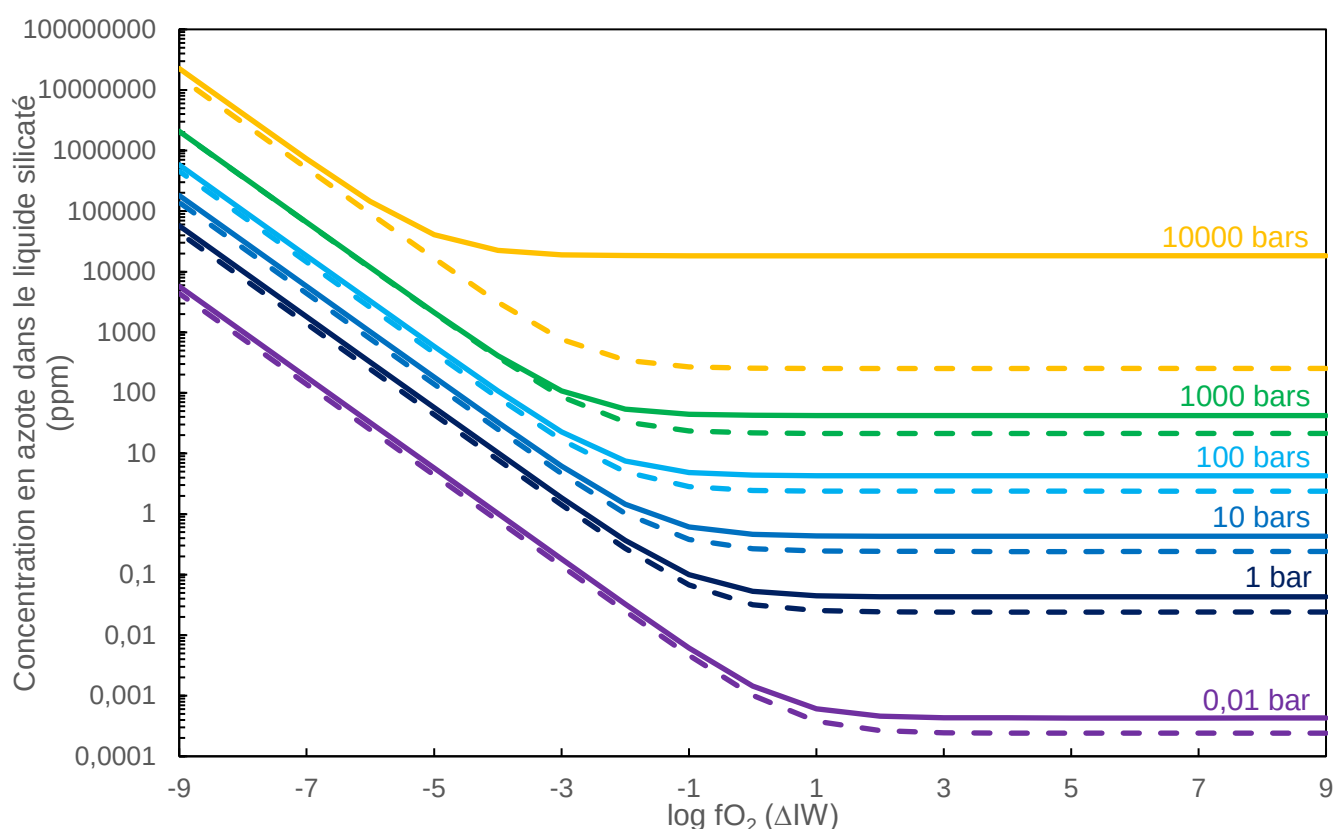


Figure 69 : Diagramme variation de la concentration en azote dans le liquide silicaté en fonction de la fO₂. Les courbes reportées ici sont des isobars de PN₂. Les traits pointillés représentent les courbes de solubilité calculées par notre modèle de 2021 et celles en traits continus les résultats de notre modèle à trois espèces. (T=1400°C, XH₂=0,2)

Les résultats de notre nouveau modèle montrent une allure similaire à l'ancien modèle (Bernadou et al., 2021) avec une forte augmentation de la solubilité de l'azote pour les domaines réduits liée à la dissolution de N³⁻ (figure 69). Cependant on remarque que les concentrations calculées sont toujours plus élevées en milieu oxydant (ie. >IW-1) et plus discrètes en milieu réduit (ie. <IW-1). Ceci est dû à la présence de l'espèce NH₃ calculée par

le nouveau modèle et reliée au paramètre de fH_2 ici constant ($X_{H_2 \text{ fluide}}=0,2$ pour toutes les pressions).

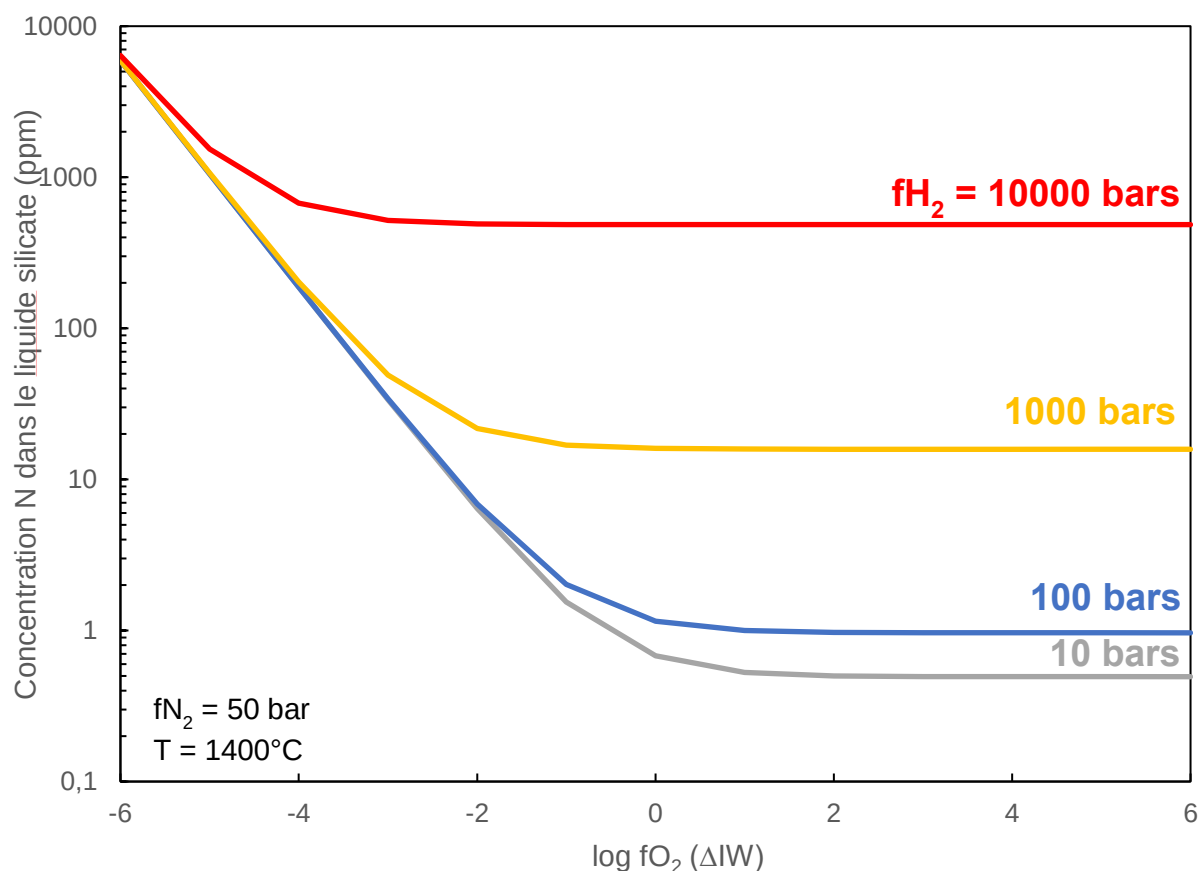


Figure 19 : : Diagramme variation de la concentration en azote dans le liquide silicaté calculé par le modèle en fonction de la fO_2 . Les courbes reportées ici sont des isobars de fH_2 .

La figure 70 vient appuyer cet effet de la fH_2 sur la solubilisation de l'azote dans notre modèle. On voit dans cette figure qu'une augmentation de la fH_2 , pour des conditions de température et de fN_2 constantes, entraîne une augmentation de la concentration en azote dans le liquide silicaté, sous la forme de NH_3 .

L'augmentation des écarts entre les valeurs calculées (figure 69), corrélées avec l'augmentation de la pression, est liée à l'usage des fugacités par le modèle. Plus la pression est élevée, plus les fH_2 augmentent fortement.

Les figures 71 et 72 montrent l'évolution des concentrations calculées par le modèle pour les différentes espèces azotées dans le liquide silicaté en fonction de la fO_2 et la fH_2 . On remarque que seules les concentrations en N^{3-} sont sensibles à une variation de fO_2 et seules les concentrations en NH_3 varient avec la fH_2 . A faible fO_2 le modèle reproduit de façon logique le comportement des différentes espèces suivant les équilibres thermodynamiques pris en

compte. N_2 étant l'espèce dominante en milieu oxydant, N^{3-} pour des conditions réduites (figure 71) et NH_3 pour des conditions réduites à forte fH_2 (figure 72).

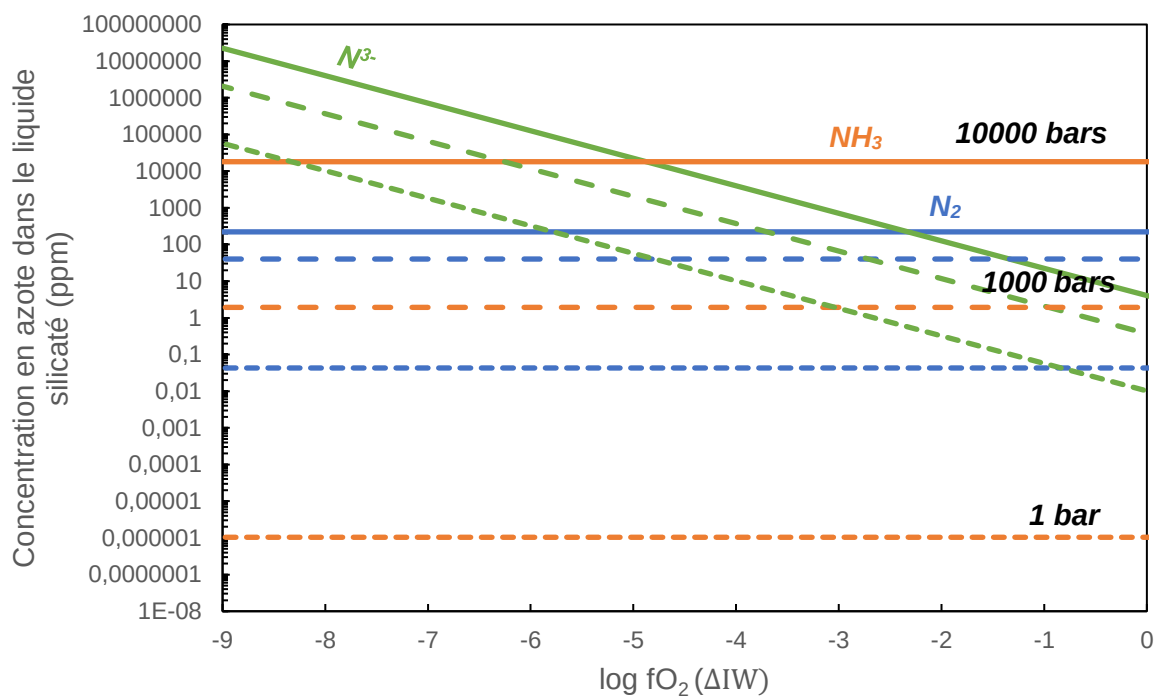


Figure 71 : Diagramme variation des concentrations en azote dans les verres en fonction de la fO_2 . Ici les courbes représentent les trois espèces dissoutes calculées par le modèle, en vert les concentrations en N^{3-} , en bleu les concentrations en N_2 et en orange celles de NH_3 . ($T=1400^\circ C$, $X_{H_2}=0,2$)

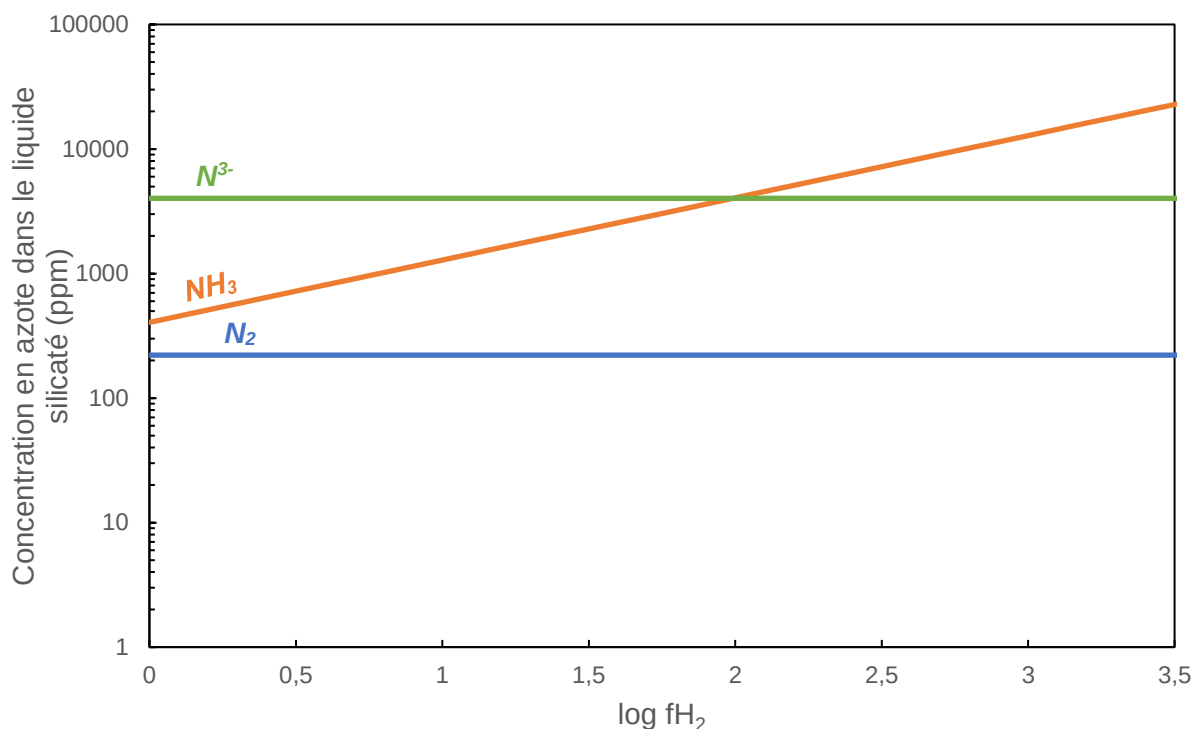


Figure 72 : Diagramme variation des concentrations en azote dans les verres en fonction de la fH_2 . Ici les courbes représentent les trois espèces dissoutes calculées par le modèle, en vert les concentrations en N^{3-} , en bleu les concentrations en N_2 et en orange celles de NH_3 . ($T=1400^{\circ}C$, $fO_2=IW-4$, $P=10000$ bars)

Pour replacer ces observations dans un contexte et des conditions réalistes nous pouvons illustrer via la figure 73 la spéciation de l'azote dans deux différents contextes, les expériences à haute pression où NH_3 a été observé et les conditions de plus basse pression se rapprochant d'un dégazage à faible profondeur (ie. Magma océan) ou il est supposé, afin de les comparer et les confronter. Deux observations peuvent être émises grâce à ces diagrammes. Comme relevé par les différentes études à haute pression (Dalou et al., 2019 ; Grewal et al., 2020), notre modèle recalcul du NH_3 dans les liquides silicatés et à de fortes concentrations pour des conditions similaires (figure 73 B)), étant même l'espèce majoritairement dissoute vis-à-vis du N_2 et du N^{3-} (de 10 à 10000 ppm). A contrario, si on se place dans les conditions de plus faible pression (figure 73 A)), on observe que le modèle prédit une beaucoup plus faible abondance de NH_3 devenant l'espèce minoritaire.

A la question soulevée en amont de ce travail sur un modèle à trois espèces, quelle est l'impact de l'espèce NH_3 , nous pouvons donc répondre, au vu des éléments actuels et de notre modèle que l'espèce NH_3 joue bien un rôle important dans la solubilisation de l'azote à haute pression, mais un rôle bien moindre pour des conditions de basse pression plus proche du dégazage du magma océan terrestre.

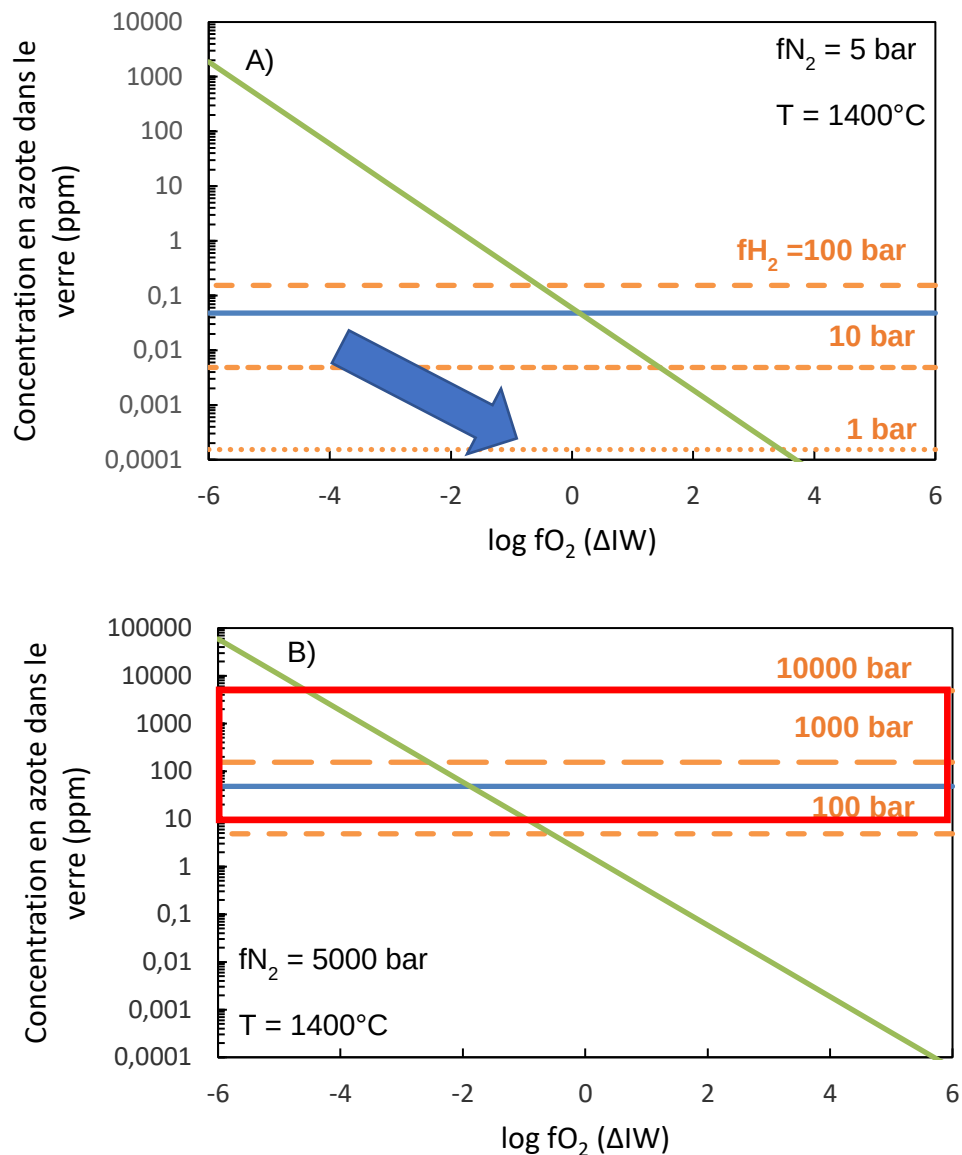


Figure 73 : Variation de l'abondance des différentes espèces azotées présentes dans les liquides silicatés, fonction de fO_2 , fN_2 , fH_2 , pour des contextes de haute pression (A) typique des expérimentations en pistons cylindres et de basse pression (B) plus proche du dégazage en contexte magma océan. La flèche bleue sur la figure A) représente un exemple/éventail de conditions pouvant être assimilé au dégazage durant l'évolution du magma océan, le cadre rouge (B)) regroupe le domaine couvert par les expériences de haute pression.

La figure 74 quant à elle nous permet de vérifier via une comparaison des écarts entre les concentrations en azote que calculent les différents modèles (Bernadou et al., 2021 ; Dasgupta et al., 2022 ; modèle à trois espèces) et ce que l'on mesure dans nos échantillons expérimentaux à forte fH_2 pour les mêmes conditions la précision qu'apporte le nouveau

modèle. On peut observer que notre modèle à trois espèces, bien qu'encore très peu contraint, permet de mieux prédire les concentrations en azote en corrélation avec de fortes fH_2 . Ceci est possible via la présence de l'espèce NH_3 en quantité importante (plusieurs centaines de ppm) dans les verres expérimentaux pour des conditions de fortes fH_2 . Le passage à un formalisme à trois espèces est donc important afin de reproduire au mieux les systèmes naturels (CHON). Il est important de souligner ici que l'écart présent et encore visible entre données calculées par le modèle à 3 espèces et analysées dans nos échantillons peut découler de, 1 la présence d'autres espèces non contrainte (ie., CN^- , NH_x , NO_x , ...), un paramètre sous contraint (exemple de la température) en lien avec la très petite taille de la base de données à forte fH_2 vis-à-vis des autres composants (N_2 , N^{3-}). La taille réduite de la base de données peut notamment être pointer avec l'effet de T. En effet une baisse de la température semble favoriser la présence de NH_3 dans les liquides silicatés, observations déjà faites par le passé dans des fluides en conditions magmatiques (Chen et al., 2019), cependant cet effet devient extrêmement fort pour les conditions de $T < 1300^\circ C$ et $T > 1400^\circ C$ non investigué expérimentalement et donc sous contrainte.

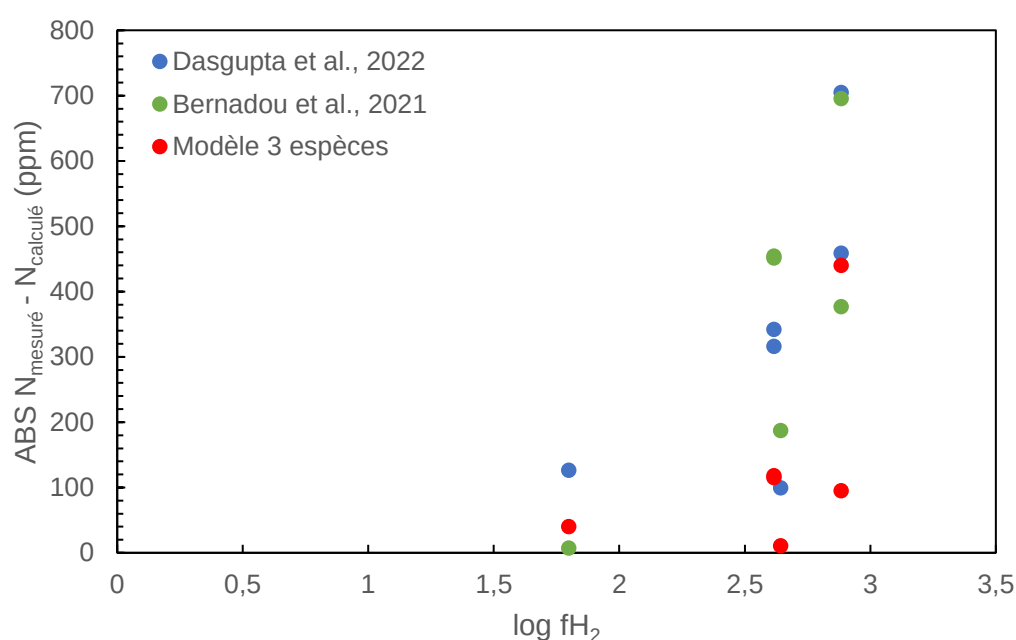


Figure 74 : Différence entre la concentration en azote mesurée dans nos échantillons à forte fH_2 et les concentrations calculées par trois différents modèles pour des conditions similaires. En vert notre modèle à deux espèces de 2021, en bleu le modèle de Dasgupta et al., 2022 et en rouge notre dernière version du modèle à trois espèces.

Pour finir la discussion nous allons parler un peu modèle de dégazage et plus particulièrement de la répartition de l'azote dans les différents réservoirs d'une planète au cours de son évolution. La figure 75 présente l'évolution de l'abondance en azote (g) dans les différents réservoirs d'une planète ressemblant à la Terre. L'évolution de la planète est caractérisée en abscisse par la fugacité en oxygène et donc son état d'oxydation, des stades les plus primaires et réduits à des conditions plus oxydantes témoignant de la différenciation de la planète.

Les abondances relatives présentées ici ont été calculées en combinant le modèle de Jang et al., 2014 pour le noyau, travaillant sur la solubilisation de l'azote dans des alliages à 1 bar et notre modèle à trois espèces. La figure met en avant une diminution de l'abondance de l'azote dans le magma océan au profit d'un dégazage atmosphérique mais également d'une séquestration d'azote dans le noyau indiquant qu'au cours de l'évolution de la planète une grande partie de l'azote bulk de la planète peut être retenu dans le noyau.

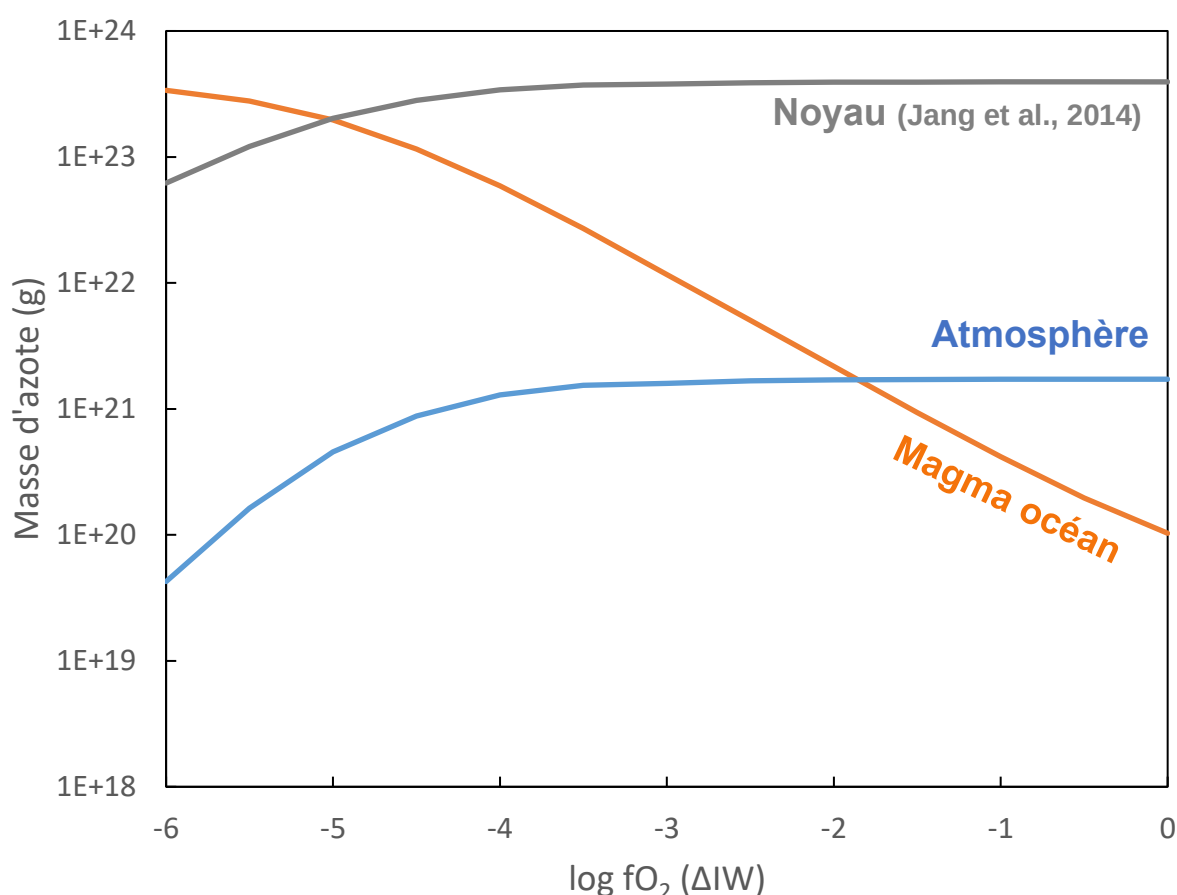


Figure 75 : Diagramme montrant la variation de l'abondance en azote (g) dans les différents réservoirs d'une planète au cours de son évolution.

Ici prend fin la discussion de cette thèse sur les résultats de la dernière version du modèle à date. Nous allons maintenant pouvoir conclure et introduire les perspectives liées à ces plus de 3 ans de travaux sur la solubilité de l'azote en conditions magmatiques.

Conclusions et perspectives

Le but de cette thèse était de mieux comprendre les phénomènes de solubilisation de l'azote dans les magmas et in fine de créer un modèle permettant de mettre en avant les conditions magmatiques permettant la solubilisation d'azote.

Pour répondre à ce questionnement nos expérimentations se sont concentrées sur l'obtention de données non existantes dans la littérature, des points d'ombres, sur la solubilisation de l'azote dans des systèmes triphasés. Ces systèmes riches en élément C-H-O-N se composent d'un liquide silicaté, d'un fluide et d'alliage riche en fer. A la suite de ces expérimentations nous avons pu mettre en avant différents effets de la pression partielle d'azote (P_{N_2}), de la fugacité en oxygène (f_{O_2}) et de la fugacité en hydrogène (f_{H_2}). Nous avons cherché à modéliser l'impact de ces différents paramètres sur la solubilité de l'azote (N_2 , N^{3-} , NH_3) dans les liquides silicatés à l'aide d'une base de données. Cette base contenait des points provenant d'études diverses travaillant sur la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés. Le fait que la plupart des études sur la solubilité soit des études à 1 bar (Libourel et al., 2003 ; Miyasaki et al., 2004 ; Boulliung et al., 2020) et à 1000 bars (Li et al., 2014 ; Bernadou et al., 2021) nous a poussé à venir insérer des points d'études sur le partage de l'azote entre métal et silicate pour obtenir des points à haute pression, c'est-à-dire 10000 bars (Grewal et al., 2019). Il fallait que ces points soient saturés en fluide et surtout que l'on ait des données suffisantes pour pouvoir recalculer les phases fluides. La base de données a pu être agrémentée à la fin de la thèse avec des points intéressants de hautes pressions provenant des études de Gao et al., 2022 et Li et al., 2023. La dernière version de la base de données couvre de façon plus ou moins homogènes un espace à 3 paramètres (P - T - f_{O_2}) allant de 1 à 30000 bars, de 1100 à 1800°C, de -8 à +8 $\log f_{O_2} \Delta IW$. Ces conditions sont appropriées au magmatisme sur Terre mais également sur d'autres planètes (Mars, Mercure). Le premier modèle à deux espèces que nous avons élaboré en 2021 nous a permis de développer tous les outils de traitement et de calcul des différents paramètres (P_{N_2} , f_{O_2} , ...) et de soulever de nouvelles questions importantes tels que l'impact réel de l'espèce NH_3 , observé dans de nombreuses études, son impact sur la quantité d'azote dissous dans les verres et donc l'impact de la f_{H_2} . Nous avons donc lancé un deuxième volet expérimental avec des expériences à forte f_{H_2} . Ce deuxième modèle est notre réponse finale au questionnement posé en début de thèse sur le comportement de l'azote en conditions magmatiques. Le modèle permet de prédire la solubilité de l'azote dans des systèmes CHNO, mais également la concentration des différentes espèces N_2 , N^{3-} et NH_3 dans l'espace des paramètres investigués par la base de données. Le

modèle peut aussi donner lieu à des applications de dégazage bien que la spéciation de l'azote dans le fluide soit sous contrainte, considérée comme n'étant que du N_2 pour toutes les conditions de P-T-fO₂-fH₂ et négligeant la présence potentiel de NH₃ (Chen et al., 2019 ; Dalou et al., 2022b). Pour répondre à cette problématique nous avons en parallèle des expérimentations à forte fH₂, développé un protocole pour étudier les fluides riches en azote sous pression et température dans un nouvel équipement in situ (PlanEx) combinant spectroscopie Raman et autoclave à chauffage interne. Les résultats sont présentés en annexe et non dans le corps de la thèse car bien qu'intéressant ces premiers résultats sont préliminaires et difficile à discuter en profondeur.

Les résultats de cette thèse, tout comme le modèle ont évolué au cours du temps et seront amené à continuer d'évoluer avec l'acquisition de nouvelles données expérimentales. Ce modèle de solubilité va d'ailleurs être utilisé rapidement afin d'élaborer un modèle de dégazage dans le système C-H-O-N. Il y a également de nombreuses questions qui ont été soulevées pendant la thèse. Le travail sur la spéciation de l'azote dans les fluides in situ (en annexe) va être rapidement approfondi en ajoutant un paramètre variable qui est le contrôle de la fO₂ de nos solutions. Pour finir, une dernière grosse question soulevée durant la thèse est comment se comporte les alliages riches en fer dans nos expériences à saturation en fluide. En effet en jetant un regard sur le comportement de l'azote dans la littérature on observe que le $D_N^{m\acute{e}tal\ silicate}$ augmente avec une augmentation de la fO₂ et l'azote devient sidérophile dépendamment des conditions de température pour des valeurs de log fO₂ entre $\Delta IW-4$ et $\Delta IW-2$ (Grewal et al., 2022). On a donc comme l'ont montré beaucoup d'études un piège potentiel à azote lors de la différenciation d'une planète. On sait que l'azote dégaze également quand les conditions deviennent oxydantes au cours de l'évolution d'une planète. Il est donc ici question de comprendre et de relier le paramètre de PN₂ avec des concentrations en azote dans le métal. Cette avancée permettrait de pouvoir calibrer un modèle métal/fluide permettant de calculer des PN₂ pour les études sur le partage métal silicate à saturation ne contenant pas d'information sur la phase fluide et in fine de pouvoir calibrer un modèle à trois corps (métal/silicate/fluide).

Bibliographie

- Armstrong, L.S., Hirschmann, M.M., Stanley, B.D., Falksen, E.G., Jacobsen, S.D., 2015. 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. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.07.007>
- Aukrust, E., Muan, A., 1962. Thermodynamic properties of Pd-Fe alloys in the Temperature range 1200–1460°C. *Acta Metall.* 10, 555–560.
- Bernadou, F., Gaillard, F., Füre, E., Marrocchi, Y., Slodczyk, A., 2021. Nitrogen solubility in basaltic silicate melt - Implications for degassing processes. *Chem. Geol.* 573, 120192. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2021.120192>
- Boulliung, J., Füre, E., Dalou, C., Tissandier, L., Zimmermann, L., Marrocchi, Y., 2020. Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*.
- Catling, D.C., Zahnle, K.J., 2020. The Archean atmosphere. *Sci. Adv.* 6, eaax1420. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1420>
- Chen, Q., Zhang, Z., Wang, Z., Li, W.-C., Gao, X.-Y., Ni, H., 2019. In situ Raman spectroscopic study of nitrogen speciation in aqueous fluids under pressure. *Chem. Geol.* 506, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.016>
- Dalou, C., Deligny, C., Füre, E., 2022. Nitrogen isotope fractionation during magma ocean degassing: tracing the composition of early Earth's atmosphere. *Geochem. Perspect. Lett.* 27–31. <https://doi.org/10.7185/geochemlet.2204>
- Dalou, C., Füre, E., Deligny, C., Piani, L., Caumon, M.-C., Laumonier, M., Boulliung, J., Edén, M., 2019a. Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 14485–14494. <https://doi.org/10.1073/pnas.1820719116>
- Dalou, C., Hirschmann, M.M., Jacobsen, S.D., Le Losq, C., 2019b. Raman spectroscopy study of C–O–H–N speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 265, 32–47. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.029>
- 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 Planet. Sci. Lett.* 458, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.026>
- Dasgupta, R., Falksen, E., Pal, A., Sun, C., 2022. The fate of nitrogen during parent body partial melting and accretion of the inner solar system bodies at reducing conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 336, 291–307. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.09.012>
- Daviau, K., Fischer, R.A., Brennan, M.C., Dong, J., Suer, T., Couper, S., Meng, Y., Prakapenka, V.B., 2021. Equation of State of TiN at High Pressures and Temperatures: A Possible Host for Nitrogen in Planetary Mantles. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 126. <https://doi.org/10.1029/2020JB020074>
- Daviau, K., Lee, K.K.M., 2021. Experimental Constraints on Solid Nitride Phases in Rocky Mantles of Reduced Planets and Implications for Observable Atmosphere Compositions. *J. Geophys. Res. Planets* 126. <https://doi.org/10.1029/2020JE006687>
- Fukuyama, K., Kagi, H., Inoue, T., Kakizawa, S., Shinmei, T., Hishita, S., Takahata, N., Sano, Y., 2020. High nitrogen solubility in stishovite (SiO₂) under lower mantle conditions. *Sci. Rep.* 10, 10897. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67621-2>
- Füre, E., Deloule, E., Dalou, C., 2018. Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* 493, 327–337. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.008>
- Gaillard, F., Bouhifd, M.A., Füre, E., Malavergne, V., Marrocchi, Y., Noack, L., Ortenzi, G., Roskosz, M., Vulpius, S., 2021. The Diverse Planetary Ingassing/Outgassing Paths Produced over Billions of Years of Magmatic Activity. *Space Sci. Rev.* 217, 22. <https://doi.org/10.1007/s11214-021-00802-1>

- Gaillard, F., Schmidt, B., Mackwell, S., McCammon, C., 2003. Rate of hydrogen–iron redox exchange in silicate melts and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2427–2441. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01407-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01407-2)
- Gao, Z., Yang, Y.-N., Yang, S.-Y., Li, Y., 2022. Experimental determination of N₂ solubility in silicate melts and implications for N₂–Ar–CO₂ fractionation in magmas. *Geochim. Cosmochim. Acta* 326, 17–40. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.04.001>
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 280, 281–301. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.023>
- Grewal, D.S., Dasgupta, R., Holmes, A.K., Costin, G., Li, Y., Tsuno, K., 2019. The fate of nitrogen during core-mantle separation on Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 251, 87–115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.02.009>
- Harris, B.J.R., de Hoog, J.C.M., Halama, R., 2022. The behaviour of nitrogen during subduction of oceanic crust: Insights from in situ SIMS analyses of high-pressure rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta* 321, 16–34. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.01.018>
- Harrison, T.M., Bell, E.A., Boehnke, P., 2017. Hadean Zircon Petrochronology. *Rev. Mineral. Geochem.* 83, 329–363. <https://doi.org/10.2138/rmg.2017.83.11>
- Hirschmann, M.M., 2016. Constraints on the early delivery and fractionation of Earth's major volatiles from C/H, C/N, and C/S ratios. *Am. Mineral.* 101, 540–553. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5452>
- Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Le Trong, E., Gaillard, F., 2012. New experimental data and semi-empirical parameterization of H₂O–CO₂ solubility in mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 97, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.035>
- Johnson, B., Goldblatt, C., 2015. The Nitrogen Budget of Earth. *Earth-Sci. Rev.* 148, 150–173. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2015.05.006>
- Kadik, A.A., Koltashev, V.V., Kryukova, E.B., Plotnichenko, V.G., Tsekhonya, T.I., Kononkova, N.N., 2015. Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ melt and liquid iron alloy: Influence of oxygen fugacity. *Geochem. Int.* 53, 849–868. <https://doi.org/10.1134/S001670291510002X>
- Kadik, A.A., Kurovskaya, N.A., Ignat'ev, Yu.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–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400°C. *Geochem. Int.* 49, 429–438. <https://doi.org/10.1134/S001670291105003X>
- Kadik, A.A., Litvin, Y.A., Koltashev, V.V., Kryukova, E.B., Plotnichenko, V.G., Tsekhonya, T.I., Kononkova, N.N., 2013. Solution behavior of reduced N–H–O volatiles in FeO–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature. *Phys. Earth Planet. Inter.* 214, 14–24. <https://doi.org/10.1016/j.pepi.2012.10.013>
- Keppler, H., Cialdella, L., Couffignal, F., Wiedenbeck, M., 2022. The solubility of N₂ in silicate melts and nitrogen partitioning between upper mantle minerals and basalt. *Contrib. Mineral. Petrol.* 177, 83. <https://doi.org/10.1007/s00410-022-01948-z>
- Labidi, J., 2022. The origin of nitrogen in Earth's mantle: Constraints from basalts 15N/14N and N₂/3He ratios. *Chem. Geol.* 597, 120780. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120780>
- Labidi, J., Barry, P.H., Bekaert, D.V., Broadley, M.W., Marty, B., Giunta, T., Warr, O., Sherwood Lollar, B., Fischer, T.P., Avicé, G., Caracausi, A., Ballentine, C.J., Halldórsson, S.A., Stefánsson, A., Kurz, M.D., Kohl, I.E., Young, E.D., 2020. Hydrothermal 15N/14N abundances constrain the origins of mantle nitrogen. *Nature* 580, 367–371. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2173-4>
- Li, Y., Huang, R., Wiedenbeck, M., Keppler, H., 2015. Nitrogen distribution between aqueous fluids and silicate melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 411, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.050>

-
- Li, Y., Keppler, H., 2014. Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 129, 13–32. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.031>
- Li, Y., Wiedenbeck, M., Shcheka, S., Keppler, H., 2013. Nitrogen solubility in upper mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 377–378, 311–323. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.07.013>
- Libourel, G., Marty, B., Humbert, F., 2003. Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4123–4135. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00259-X)
- Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 313–314, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.040>
- Marty, B., Avce, G., Sano, Y., Altwegg, K., Balsiger, H., Hässig, M., Morbidelli, A., Mousis, O., 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 Planet. Sci. Lett.* 441, 91–102. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.02.031>
- Medard, E., McCammon, C.A., Barr, J.A., Grove, T.L., 2008. Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H₂O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules. *Am. Mineral.* 93, 1838–1844. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2842>
- Mikhail, S., Barry, P.H., Sverjensky, D.A., 2017. The relationship between mantle pH and the deep nitrogen cycle. *Geochim. Cosmochim. Acta* 209, 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.007>
- Mikhail, S., Sverjensky, D.A., 2014. Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth's nitrogen-rich atmosphere. *Nat. Geosci.* 7, 816–819. <https://doi.org/10.1038/ngeo2271>
- Miller, S.L., 1953. A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions. *Science* 117, 528–529. <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>
- Miller, S.L., Urey, H.C., 1959. Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth: Several questions about the origin of life have been answered, but much remains to be studied. *Science* 130, 245–251. <https://doi.org/10.1126/science.130.3370.245>
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 387–401. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00484-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00484-8)
- Mojzsis, S.J., Harrison, T.M., Pidgeon, R.T., 2001. Oxygen-isotope evidence from ancient zircons for liquid water at the Earth's surface 4,300 Myr ago. *Nature* 409, 178–181. <https://doi.org/10.1038/35051557>
- 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. *Am. Mineral.* 95, 987–999. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3364>
- Mysen, B.O., Yamashita, S., Chertkova, N., 2008. Amorphous materials: Properties, structure, and durability: 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. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2879>
- Roskosz, M., Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., Marty, B., Mysen, B.O., 2013. Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 15–28. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.007>
- Roux, J., Lefèvre, A., 1992. A fast-quench device for internally heated pressure vessels. *Eur. J. Mineral.* 4, 279–282. <https://doi.org/10.1127/ejm/4/2/0279>
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, M.V., 2010. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500MPa. *Chem. Geol.* 277, 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.014>

-
- Speelmanns, I.M., Schmidt, M.W., Liebske, C., 2019. The almost lithophile character of nitrogen during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 510, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.004>
- Speelmanns, I.M., Schmidt, M.W., Liebske, C., 2018. Nitrogen Solubility in Core Materials. *Geophys. Res. Lett.* 45, 7434–7443. <https://doi.org/10.1029/2018GL079130>
- Wilde, S.A., Valley, J.W., Peck, W.H., Graham, C.M., 2001. Evidence from detrital zircons for the existence of continental crust and oceans on the Earth 4.4 Gyr ago. *Nature* 409, 175–178. <https://doi.org/10.1038/35051550>
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–833. <https://doi.org/10.1038/nature04763>
- Woodland, A.B., O'Neill, H.St.C., 1997. Thermodynamic data for Fe-bearing phases obtained using noble metal alloys as redox sensors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4359–4366.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 488, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.021>

Annexes

I. Analyse in situ des fluides riches en azotes :

Cette partie présente les résultats préliminaires de notre étude sur la spéciation de l'azote dans les fluides.

1. Présentation du montage expérimental

Les analyses de fluide sous pression et température ont été effectuées grâce à un nouveau montage expérimental développé au laboratoire ISTO combinant un spectromètre Raman et un autoclave à chauffage interne (figure 1).

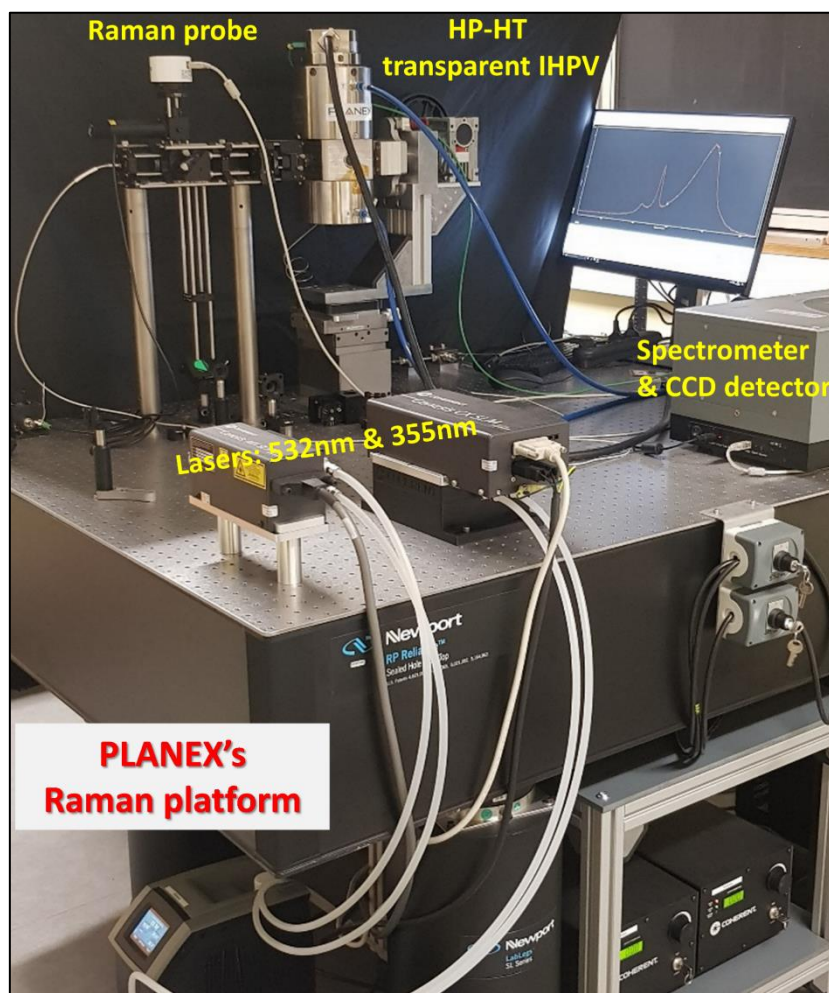


Figure 20 : Setup d'analyse In Situ des fluides sous pression et température combinant spectroscopie Raman et autoclave à chauffage interne. (ISTO)

Le principe de fonctionnement est le suivant :

- Notre fluide est placé dans un container en saphir cylindrique refermé des deux côtés par des pistons hermétiques (photo de cellule saphir ci-dessous).

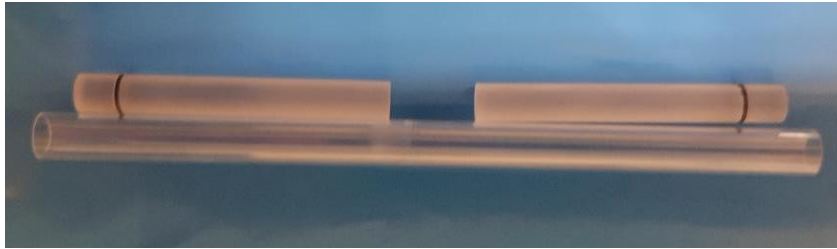


Figure 21 : Cellule en saphir contenant le fluide avec ces deux pistons hermétiques.

- Le container est enfilé avec précautions dans un four lui-même cylindrique présentant des fenêtres en saphir et se positionnant sous la tête de l'autoclave. L'autoclave est ensuite fermé hermétiquement et les résistances du four ainsi que les thermocouples sont branchés.



Figure 22 : Autoclave à fenêtre en marche à haute température (>700°)

- La pression est ajoutée puis l'autoclave est fermé hermétiquement pour la chauffe. La montée ainsi que la descente en température sont gérées en direct, il est donc assez simple de monter par palier de température (10, 50, 100, ... °C).

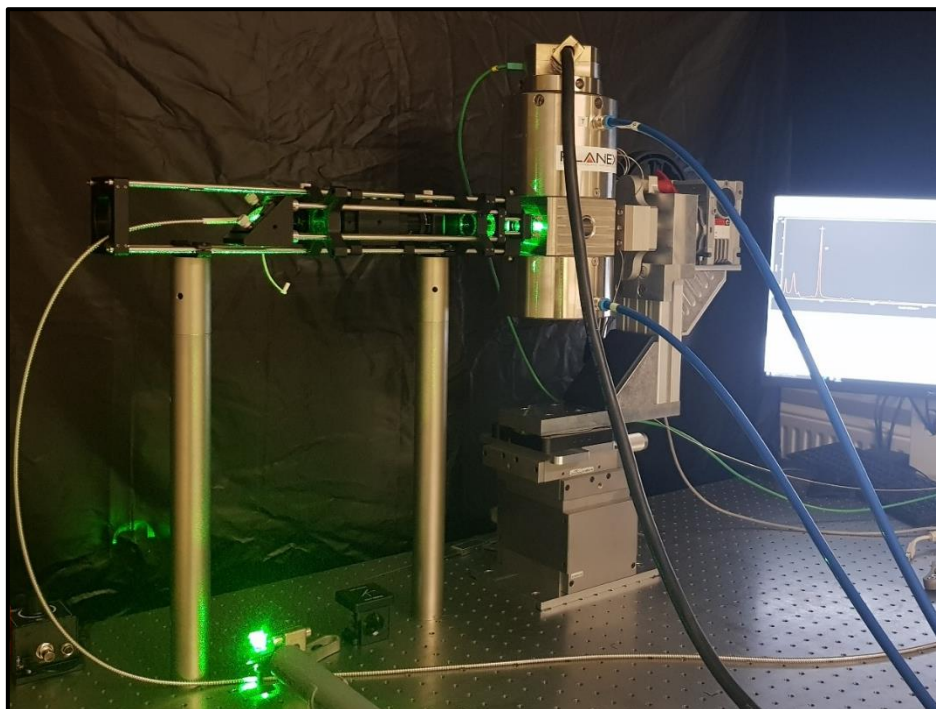


Figure 23 : Setup d'analyse Raman in situ en fonctionnement.

- Lors de la montée en température des mesures concernant la spéciation des espèces chimiques présentes dans le fluide peuvent être réalisés en temps réel. Il est ainsi aisé de venir caractériser des transitions chimiques au sein de notre produit de départ.

Pour l'étude de l'azote nous avons testé différentes solutions dans le système NOH de NH_3 , HNO_3 et NH_2OH en concentration variable.

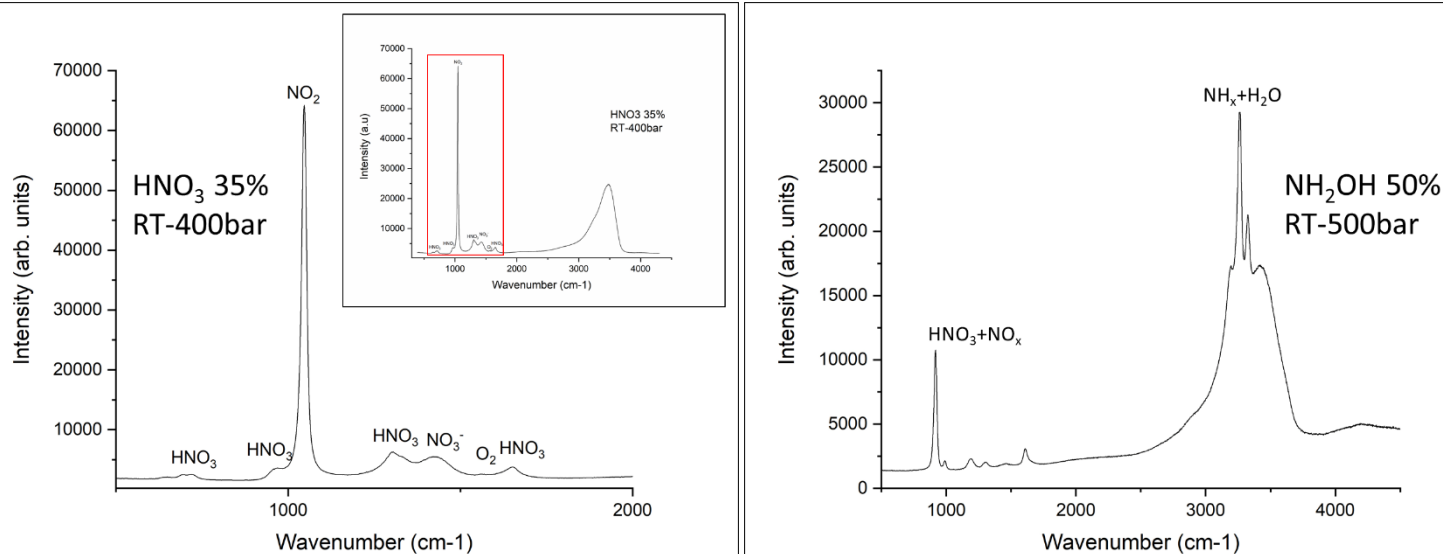


Figure 24 : Spectres Raman des deux solutions de HNO_3 et NH_2OH utilisées pour notre étude préliminaire.

Nous avons ensuite avec les deux plus prometteur, les solutions de HNO_3 et NH_2OH fait des tests en température et en pression qui ont révélé que la pression n'avait aucun effet sur la spéciation dans le fluide (figure 7). La température quant à elle joue un fort rôle, faisant varier l'intensité des espèces HNO_3 et NO_x et H_2O dans la solution de HNO_3 et vient faire apparaître

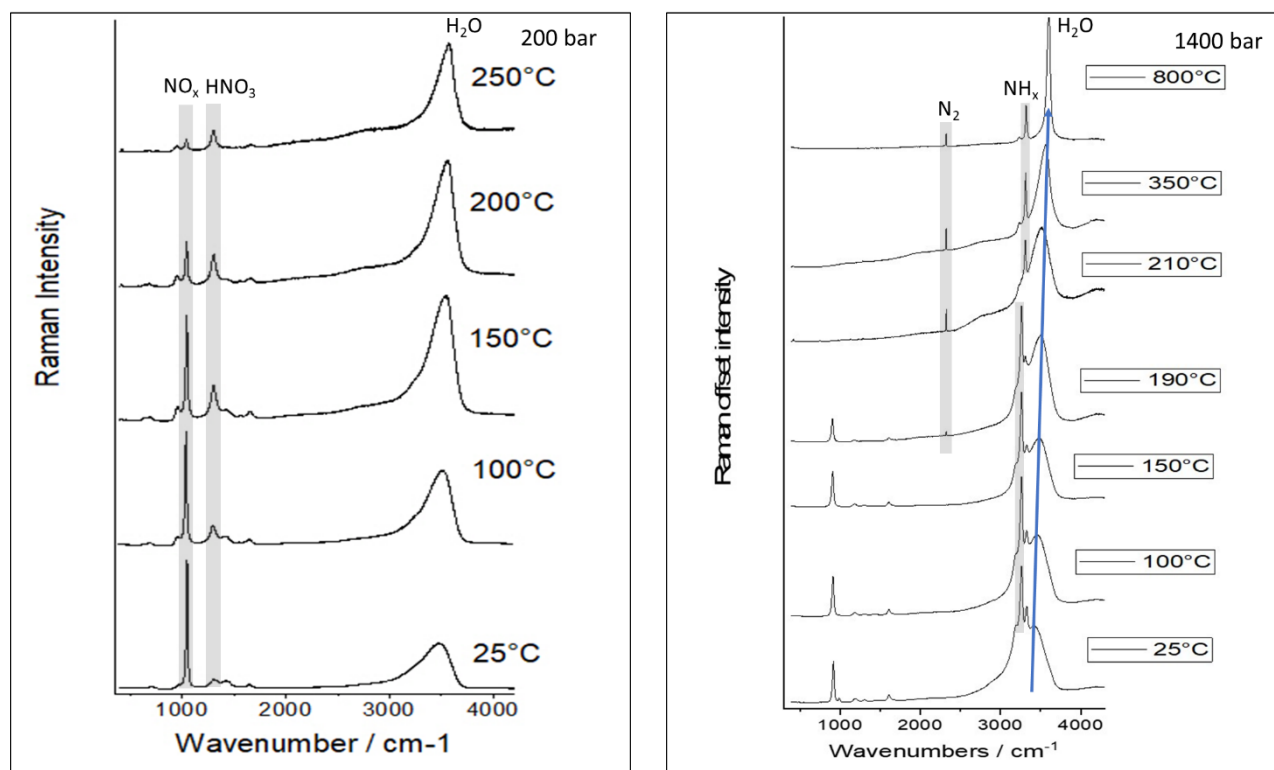


Figure 26 : Evolution de la spéciation de l'azote dans les deux solutions HNO_3 et NH_2OH en fonction de la température.

du N_2 au détriment d'une espèce aux alentours 900cm^{-1} dans la solution de NH_2OH . Les prochains tests sur l'effet de la fO_2 seront réalisés uniquement sur la solution de NH_2OH , la

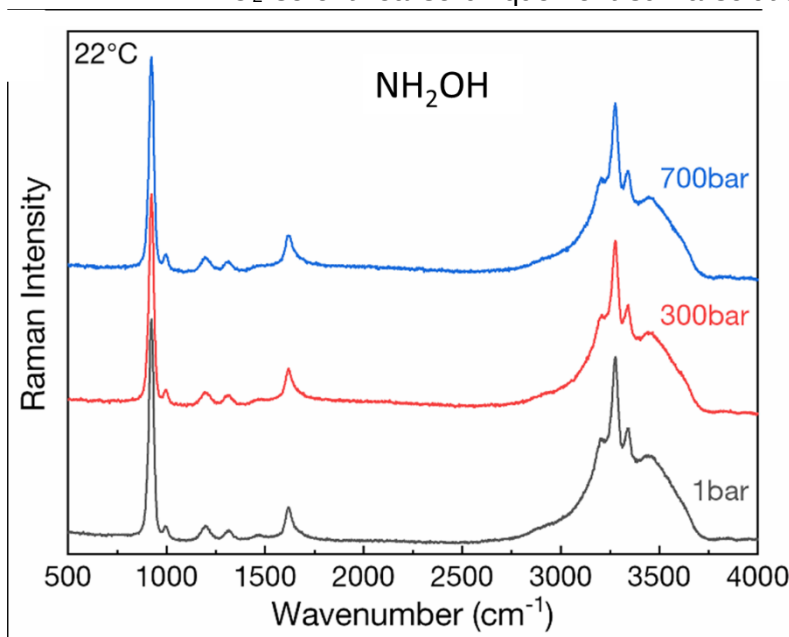


Figure 25 : Evolution de la spéciation de l'azote dans NH_2OH en fonction de la pression à température ambiante.

solution de HNO_3 fluorescent à beaucoup plus basse température ($<300^\circ\text{C}$) ne nous permettant pas de nous rapprocher suffisamment des conditions du dégazage magmatique.

II. Nitrogen solubility in basaltic silicate melt - Implications for degassing processes

Chemical Geology 573 (2021) 120192

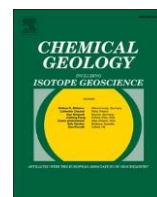


Contents lists available at ScienceDirect

Chemical Geology

journal

www.elsevier.com/locate/chemgeo



Nitrogen solubility in basaltic silicate melt - Implications for degassing processes



Fabien Bernadou ^{a,*}, Fabrice Gaillard ^a, Evelyn Füri ^b, Yves Marrocchi ^b, Aneta Slodczyk ^a

^a Institut des Sciences de la Terre d'Orléans, CNRS/Université d'Orléans/BRGM, 1a rue de la F'erollerie, 45071 Orléans, cedex 2, France ^b Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Nitrogen
Solubility
Degassing
Oxygen fugacity
IHPV
SIMS

ABSTRACT

The distribution of nitrogen between the different terrestrial reservoirs (core-mantle-atmosphere) and how this may have changed since the earliest planetary stages is uncertain. In particular, the primordial degassing processes of the magma ocean and its role in the formation of the atmosphere remains to be quantified. Since no geological samples can capture this early degassing process, we need to go through the thermodynamic modeling of the nitrogen solubility in silicate melt. We hence performed experiments on basaltic samples at fluid saturation in the C-H-O-N system, using an Internally Heated Pressure Vessel (IHPV) and Piston Cylinder (PC) in the pressure range 0.8 kbar to 10 kbar, temperature between 1200 and 1300 °C, and a wide range of fO_2 conditions from IW + 4.9 to IW-4.7 (IW standing for the Iron-Wustite redox buffer). The nitrogen concentration in the quenched silicate melts at fluid saturation was analysed by secondary ion mass spectrometry (SIMS), and the speciation of the dissolved C-O-H species was determined by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). We identified two nitrogen species in the silicate melt: N_2 dominating at $fO_2 > IW$ and N^{3-} at lower fO_2 . Using these data and a database constraining nitrogen concentration at fluid saturation from 1 bar to 10 kbar pressure, we calibrated a solubility law for nitrogen in basalts defining its P-T- fO_2 dependences. This model expands the model of Libourel et al. (2003) to high pressure and higher C-O-H activities. It can be used to investigate the nitrogen degassing processes for different pressure, temperature and fO_2 conditions relevant to planetary accretion and modern volcanism.

1. Introduction

Whereas other volatile components such as H₂O or CO₂ have been intensively studied, there is a lack of information and comprehension on the nitrogen (N) behaviour in Earth's interior during the various stages of its formation. Nitrogen, however, dominates the current Earth's atmosphere and its availability for life molecules like amino acids -as highlighted by the experiment of Miller and Urey (Miller, 1953)- is probably an important prerequisite for habitability (Catling and Zahnle, 2020). Earth's nitrogen shows isotopic compositions close to those of enstatite chondrites, suggesting it was probably delivered during the main accretion stage (Marty, 2012). N must have been subsequently processed through the magma ocean stage and then possibly released via planetary magmatism during the Hadean and Archean eons. Understanding the timing of nitrogen degassing is of primordial importance to capture the evolution of Earth's atmosphere (Zahnle et al., 2010). Although N₂ partial pressure and isotopic composition of the Archean atmosphere have been reported based on N analyses of fluid inclusions trapped in quartz (Marty et al., 2013), the N behaviour during the magma ocean and earliest terrestrial volcanism stages is still underconstrained.

According to the literature, the degassing of nitrogen from a silicate melt is enhanced by oxidizing conditions (Libourel et al., 2003; Boulliang et al., 2020). On the other hand, several recent studies of mantle- core differentiation (Dalou et al., 2017; Speelmanns et al., 2019) have highlighted that nitrogen can be moderately siderophile at oxygen fugacity closed to Iron-Wüstite redox buffer (IW-2), while it is magmatophile (ie. High affinity for the silicate melt phase) under more reduced conditions. This implies that from the most reduced to the most oxidizing conditions nitrogen behaviour must evolve from magmatophile to siderophile and then atmophile. Given this great diversity of possible N behaviour, tight and precise experimental

constraints are needed to decipher the fate of nitrogen during these earliest differentiation events.

N solubility has been experimentally investigated in minerals (Li et al., 2013; Yoshioka et al., 2018) as well as silicate melts, fluids and metal alloys (Dalou et al., 2017; Kadik et al., 2015; Roskosz et al., 2013; Speelmanns et al., 2018, 2019; Grewal et al., 2019; Dalou et al., 2019a; Mosenfelder et al., 2019). In theory, all these data could be combined to address N magmatic degassing processes using thermodynamic modeling. Gaillard and Scaillet (2014) used the solubility model of Libourel et al. (2003) to predict degassing in the C-H-O-N-S system, but no experimental verification of the validity of this model at pressure superior then 1 bar and in H-bearing system exists. In this study, we thus focus on magmatic nitrogen in order to capture the fluid-melt equilibria governing nitrogen degassing at medium pressure (0.8 to 2.4 kbar) and medium temperature (1200 to 1300 °C).

According to Libourel et al. (2003), the nitrogen speciation in silicate melt can be split in two domains. For fO₂ more oxidizing than the Iron- Wüstite (IW) redox buffer, nitrogen is physically dissolved in the silicate melt and its concentration depends mainly on pressure (i.e., nitrogen partial pressure). Under these conditions, N₂ (N⁰ valence) is the dominant nitrogen species and its concentration in the silicate melt is usually low (i.e., <<100 ppm; Libourel et al., 2003). For oxygen fugacity more reduced than the IW redox buffer, nitrogen is chemically dissolved in the silicate melt; its concentration is high (>>100 ppm) and strongly correlated with fO₂ variations. The dominant chemically dissolved species is described as N³⁻ in a hydrogen free system (Libourel et al., 2003), while NH₃ species (N³⁻ valence) have been identified in H- bearing system (Kadik et al., 2015; Dalou et al., 2019b; Grewal et al., 2020; Mosenfelder et al., 2019) at high pressure. Some other minor species have been suggested such as CN⁻ (Dalou et al., 2019b) or NO⁻ (Roskosz et al., 2006). Therefore, in addition to N³⁻, the potential role of CN⁻, NO⁻ or

NH₃ species in the solubility of nitrogen in basaltic system must be determined.

Considering the fluid phases at high pressure and high temperature, the nitrogen speciation in a N-H-O system mainly involves N₂ and NH₃ (Chen et al., 2019; Li and Keppler, 2014). The ratio between these two species depends on various parameters such as pressure, temperature, fO₂ and total nitrogen concentration in the fluid (Chen et al., 2019; Li and Keppler, 2014). However, these studies report contrasting results, likely due to the different techniques used for characterizing the samples (in situ vs. post-mortem). According to Chen et al. (2019), it appears that post-mortem studies tend to overestimate the NH₃ stability domain, implying that at most magmatic conditions (low P, high T), N₂ should be the major N-species in the fluid (e.g. $P < 5$ kbar and $T > 1000$ °C).

Currently, the study by Libourel et al., 2003 remains the reference when it comes to modeling the behaviour of nitrogen between silicate melt and fluid phase as it links nitrogen fugacity in the fluid to N contents in the silicate melt. However, this model uses low pressure data (i.

e. 1 atm) in a H-free system. The study by Li et al., 2015 at medium pressure (i.e. >1 kbar) is interesting because it provides data on N solubility in H-bearing systems but their interpretation being based on empirical fluid-melt partition coefficient, prevents a link with N fugacity and does not permit of Libourel et al. (2003) solubility model. There therefore remains a large shadow area concerning the medium and high pressure modeling.

In this study, we investigate nitrogen solubility in basaltic silicate melt, i.e., the nitrogen content in the quenched silicate melt at fluid saturation. We performed a series of experiments at intermediate pressure (0.8 to 10 kbar), high temperature (1200 °C and 1300 °C) and over a wide range of fO₂ (IW-4.72 to IW + 4.91) in the C-H-O-N system with a starting material of basaltic composition. By combining our results and the available literature data, we calibrate a nitrogen solubility model operating from surficial to upper mantle conditions.

2. Experimental and analytical techniques

2.1. Starting material

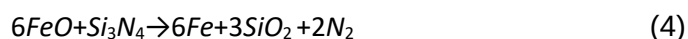
The starting product is a natural basalt of Monte Sagnolo (Etna, Sicily; Gennaro et al., 2019). The basalt was crushed in an agate mortar with ethanol. The obtained powder was melted at 1 bar and 1400 °C for 1 h in a Pt crucible. The obtained glass was crushed and melted a second time in order to get a homogenous chemical composition. After a last fine crushing, the powders were stored away from moisture at 120 °C in a stove. Nitrogen was added using different sources in the experimental charges (Table 1): aqueous solution of ammonia (NH₃ 32%), nitric acid (HNO₃ 65%) and dry powder of silicon (Si₃N₄) and iron nitride (Fe_xN) were used. The exact stoichiometry of the iron nitride was not provided by the supplier, a range between Fe₂N and Fe₄N is indicated. We conducted X-Ray Diffraction (XRD) and elemental analyser analysis indicating an average stoichiometry of Fe_{3.5}N. For the experimental charges where nitrogen was added as aqueous solution, we added graphite in order to dehydrate and buffer the carbon activity in the charges following the equilibria:



For the charges where we added nitrogen as solids, we used two nitride powders. Si₃N₄ was used as reducing agent (Dalou et al., 2017) following the reaction:



In our cases the reaction involves the following components (Dalou et al., 2017):



This resulted in glasses being depleted in FeO, enriched in SiO₂ and forming Fe metal alloys.

2.2. Experimental techniques

Samples were loaded in AuPd and Pt capsules. The various nitrogen sources were mixed with the basalt powders and graphite for the charges with aqueous solution. Palladium and iridium powders were also

Table 1

Experimental conditions and starting mixtures of the runs presented in this study. 'A' stands for internally heated pressure vessel experiments and 'PC' for piston cylinder experiments. A Cobalt Palladium (CoPd) sensor was used for the experiments with the highest PH₂ pressure, whereas a Nickel Palladium (NiPd) sensor was used for low- PH₂ experiments.

(1) Description of the starting material B=Basalt, G⁺=Graphite, Ir = Iridium, Pd = Paladium.

Run	Sample ID	Starting material ⁽¹⁾	Duration (hour)	N (wt%)	H ₂ O (wt %)	C (wt%)	Type capsule	T (°C)	P (bar)	fH ₂ (bar)	External sensor
A Run 1	AR1FeN	B + Fe _{3,5} N	1	0.67	–	–	AuPd	1200	800	10	CoPd
	AR1HNO3C	B + HNO ₃ + G	1	1.44	3.5	10.0	AuPd	1200	800	10	CoPd
	AR1NH ₃	B + NH ₃	1	3.45	6.5	–	AuPd	1200	800	10	CoPd
A Run 3	AR3FeNFeS	B + Fe _{3,5} N + FeS	1	0.33	–	–	Pt	1200	800	5	NiPd
	AR3HNO3C	B + HNO ₃ + G	1	1.44	3.5	7.0	AuPd	1200	800	5	NiPd
	AR3HNO3AgCO	B + HNO ₃ + Ag ₂ CO ₄	1	1.44	3.5	0.8	AuPd	1200	800	5	NiPd
A Run 4	AR4NH3FeSClIr	B + NH ₃ + FeS + G + Ir	1	3.45	6.5	7.0	Pt	1200	2400	24	CoPd
	AR4HNO3CPd	B + HNO ₃ + G + Pd	1	1.44	3.5	7.0	AuPd	1200	2400	24	CoPd
A Run 5	AR5SiNFeN	B + Si ₃ N ₄ + Fe _{3,5} N	1	1.78	–	–	AuPd	1300	900	10	CoPd
	AR5SiNFeNx2	B + Si ₃ N ₄ + Fe _{3,5} N	1	3.56	–	–	AuPd	1300	900	10	CoPd
PC Run 2	PCR2SiNFeN	B + Si ₃ N ₄ + Fe _{3,5} N	1	1.78	–	–	Pt	1300	10,000	–	–

mixed with the starting products to create Fe–Pd and Fe–Ir alloys as fO₂ sensors in the capsules.

We investigated the nitrogen behaviour in silicate melt using two different experimental setups.

We used the internally heated pressure vessel equipped with drop quench at the Earth Sciences Institute of Orleans. Within the furnace heated by molybdenum wires, the temperature is monitored by two Pt thermocouples. A platinum/rhenium quench wire was used as hanging wire. The temperature of most experiments was 1200 °C, while for the experiment (AR5SiNFeN, AR5SiNFeNx2, PCR2SiNFeN), with nitrogen added as a mix of Fe_{3,5}N and Si₃N₄, the temperature was 1300 °C in order to avoid nucleation of olivine and clinopyroxene (Table 1). These experiments were conducted under gas pressure. The gas was composed of a mixture of argon and hydrogen. Between the different runs, we changed the hydrogen fraction of the mixed gas in order to control the oxygen fugacity following this reaction (Gaillard et al., 2003):



One experiment was carried out in a half-inch piston cylinder assembly at a pressure of 10 kbar (1 GPa) and a temperature of 1300 °C (Table 1). The starting basalt was placed into a AuPd capsule and doped in

nitrogen with a mix of Fe_{3,5}N and Si₃N₄ powders. The capsule was contained in an alumina sleeve and was sandwiched between a top and a bottom alumina plug. Temperature was monitored by two PtRh

(platinum-rhodium) thermocouples. The alumina sleeve was placed in an assemblage composed of a succession of graphite pyrex and talc cylinders.

2.3. Analytical techniques

2.3.1. Electron microprobe analysis (EPMA)

EPMA analyses aimed at obtaining the chemical composition of silicate glass, minerals (olivines, clinopyroxenes) and metal alloys. Two different programs were used, one for analysis of the silicate glasses and the second one for the analysis of the iron alloys. The list of analysed elements of the two programs are listed in the Table 2. The setting for analysis was 15 kV and a current of 10 nA. Focused and defocused beams (5,10,20 μm) were used depending on the analysed phase (resp. alloy and glass). The counting time for each component varied with their concentrations, more the element was concentrated in the silicate glass least the counting time was (few seconds).

2.3.2. Infrared analysis

The H₂O and CO₂ concentrations were determined by transmission Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Iacono-Marziano et al., 2012; Shishkina et al., 2010) on doubly polished samples

with the thicknesses varying between 80 and 130 μm . The micro-FTIR measurements were performed using a Nicolet Continuum microscope coupled to a Nicolet 6700 FTIR spectrometer. The device is equipped with Globar light source, XT-KBr beamsplitter, liquid N_2 cooled MCT-A detector, 32 $\times$ infinity corrected Schwarzschild objective matching to 32 $\times$ condenser. The spectra were recorded between 6000 and 1200 cm^{-1} with CaF_2 support and 4000–650 cm^{-1} with NaCl support in order to detect H_2O (3500, 4500 and 5200 cm^{-1}) and CO_2 (1515–1430 cm^{-1}) absorption bands, respectively.

2.3.3. $f\text{O}_2$ determination

Oxygen fugacity ($f\text{O}_2$) is an important parameter controlling the nitrogen behaviour in silicate melts (Boulliung et al., 2020; Dalou et al., 2019b; Grewal et al., 2020; Libourel et al., 2003; Speelmanns et al., 2019). Here, we use three techniques to determine the experimental $f\text{O}_2$ conditions. The sensor technique (Taylor et al., 1992), measuring the $f\text{O}_2$ at water saturation, uses two pellets of a Nickel Palladium or Cobalt Palladium alloy with zircon powder and 10–20 mg of distilled water (Gaillard et al., 2003). We call this parameter “external $f\text{O}_2$ ” because it is measured in separate platinum capsule. This external $f\text{O}_2$ does not correspond to the $f\text{O}_2$ seen by each sample in their own capsule but it represents the $f\text{O}_2$ of a virtual sample in which water activity would be 1.

In order to account for the fact that water activity in our samples was less than 1, the $f\text{O}_2$ was calculated with the equilibrium (5). The law mass action for this equilibrium allows the $f\text{O}_2$ prevailing in each experimental charge to be related to the experimental $f\text{H}_2\text{O}$ and $f\text{H}_2$.

$$K_5 = \frac{f_{\text{HmeltzO}}}{f_{\text{Hmeltz}}^{\frac{1}{2}} \cdot f\text{O}_2} \quad (6)$$

$$\log f\text{O}_2 = 2 \times (\log f\text{H}_2\text{O} - \log K_5 - \log f\text{H}_2) \quad (7)$$

Water fugacity ($f\text{H}_2\text{O}$) is calculated using the model of (Iacono-Marziano et al., 2012) and the water content in silicate glasses (Table 3).

We estimated the precision on $f\text{O}_2$ using this method as:

$$\Delta \log f\text{O}_2 = \frac{2}{\ln(10)} \frac{f\text{H}_2}{f\text{H}_2^2} \sqrt{\frac{\Delta f\text{H}_2\text{O}^2}{f\text{H}_2^2} + \frac{\Delta f\text{H}_2\text{O}^2 \Delta f\text{H}_2}{f\text{H}_2^4}} \quad (8)$$

In order to directly probe the “internal $f\text{O}_2$ ” specific to each sample, we used metal-silicate equilibria implying the $f\text{O}_2$.



Oxygen fugacity can be calculated from the equilibrium (9) involving the activity of FeO in the silicate melt, the activity of Fe in the alloy and the equilibrium constant K_9 (Gaillard et al., 2003).

$$K_9 = \frac{a_{\text{meltFeO}}}{a_{\text{alloy Fe}}^{\frac{1}{2}} \cdot f\text{O}_2} \quad (10)$$

From the equilibrium constant and with $a_{\text{meltFeO}} = \gamma_{\text{meltFeO}} \cdot X_{\text{meltFeO}}$ and $a_{\text{alloy Fe}} = \gamma_{\text{alloy Fe}}^{\text{alloy}} \cdot X_{\text{alloy Fe}}^{\text{alloy}}$ the $f\text{O}_2$ is calculated with the equation

(Medard et al., 2008).

$$\ln K_9 = \frac{2}{\ln(10)} \left(X_{\text{FeO melt}} - \ln \gamma_{\text{Fe}} - \ln \gamma_{\text{FeO}} - \ln X_{\text{Fe}} \right) \quad (11)$$

The alloys in our experiment were mainly iron palladium (Fe–Pd) and iron iridium (Fe–Ir), with iron concentrations higher than 90% for the most reduce samples (AR5SiNFeN, AR5SiNFeN_x2, PCR2SiNFeN see Table 2). The activity coefficient (γ) of iron for the Fe–Ir alloy was determined using equation from Woodland and O'Neill, 1997, for the Fe–Pd alloy, the activity coefficient of Fe was taken from (Aukrust and Muan, 1962). The equation used for the propagation of uncertainties for the internal $f\text{O}_2$ calculations is:

$$\Delta \log f\text{O}_2 = \frac{2}{\ln(10)} \frac{\Delta a_{\text{FeO}}}{a_{\text{FeO}}^2} + \frac{\Delta a_{\text{Fe}}}{a_{\text{Fe}}^2} + \frac{\Delta \log f\text{O}_2}{2} \quad (12)$$

2.3.4. Volatiles in the glasses and composition of the fluid phase

Knowledge of the nitrogen pressure $P(N_2)$ or fugacity fN_2 in the fluid phase during the experiment is fundamental. Conversely to the low- pressure experiments (1 bar; ([Boulliung et al., 2020](#); [Libourel et al., 2003](#); [Miyazaki et al., 2004](#)), the nitrogen pressure in our experiment cannot be considered during the experiment as the fraction of N_2 injected in the gas mixture. Hence, we calculated the fluid phase $P(N_2)$

TABLE 2 CHEMICAL COMPOSITIONS (WT%)
SILICATE GLASSES AND ALLOYS DETERMINED
BY EPMA.

	AR1HNO ₃ C	1-σ	AR4NH ₃ FeSClr	1-σ	AR4HNO ₃ CPd	1-σ
SiO ₂	48,36	0,09	45,99	0,26	47,13	1,02
TiO ₂	1,67	0,12	1,46	0,13	1,40	0,12
Al ₂ O ₃	14,70	0,12	14,28	0,09	13,49	0,24
FeO	6,40	0,43	7,48	0,16	8,23	0,23
MnO	0,15	0,02	0,14	0,07	0,12	0,05
MgO	8,37	0,13	8,55	0,05	8,24	0,11
CaO	12,57	0,28	11,12	0,16	10,82	0,18
Na ₂ O	3,49	0,12	3,18	0,03	3,21	0,12
K ₂ O	1,22	0,08	1,25	0,08	1,31	0,06
Total	96,91	0,40	94,08	0,41	93,97	0,70
Si	0,53	0,57	0.01	0.01	0.52	0.54
P	–	–	–	–	0.01	0.01
S	–	–	1.38	0.73	0.00	0.00
Fe	22,29	0,35	3.52	1.04	10.53	0.21
Pd	77,02	1,94	0.00	0.00	84.66	2.05
Pt	–	–	0.00	0.00	0.22	0.32
Ir	–	–	84.57	5.14	–	–
Total	99,85	1,54	89.47	3.37	95.94	1.97

	AR5SiNFeN	1-σ	AR5SiNFeNx2	1-σ	PCR2SiNFeN	1-σ
SiO ₂	52,99	0,85	56,71	0,76	54,85	0,38
TiO ₂	1,49	0,07	0,79	0,20	1,44	0,05
Al ₂ O ₃	14,80	0,25	14,96	0,21	14,83	0,15
FeO	2,66	0,62	0,46	0,15	1,61	0,35
MnO	0,16	0,05	0,18	0,05	0,18	0,07
MgO	9,11	0,16	9,19	0,27	9,17	0,14
CaO	11,85	0,23	11,90	0,27	11,84	0,19
Na ₂ O	3,31	0,22	3,31	0,10	3,41	0,09
K ₂ O	1,30	0,08	1,29	0,09	1,32	0,04
Total	97,88	0,58	98,82	0,63	98,84	0,57

	AR5SiNFeN	1-σ	AR5SiNFeNx2	1-σ	PCR2SiNFeN	1-σ
Si	0.01	0.01	0,01	0,01	0,01	0,01
P	3.85	1.83	3,09	1,95	6,04	3,96
S	0.01	0.01	0,01	0,01	0,01	0,01
Fe	91.06	1.77	91,39	1,58	90,08	2,83
Pd	0.01	0.02	0,01	0,01	0,00	0,00
Pt	0.00	0.00	0,00	0,00	0,00	0,00

TABLE 3

Volatile concentrations in the silicate melt as a function of fO_2 (ΔIW).

(1) Description of the run product, G = Glass, Bbl = Bubble, Cr = Crystals, A = Alloy, C = Graphite.

Run	Name	log fO_2 (ΔIW)	N glass (ppm)	Err	H ₂ O (wt%)	Err	CO ₂ (wt%)	Err	Run product description ⁽¹⁾
A Run 1	AR1FeN	1.59	20.86	4.23	0.62	0.08	–	–	G + Bbl + Cr
	AR1HNO3C	2.18	9.27	2.80	0.42	0.02	–	–	G + Bbl + Cr + A + C
	AR1NH3	3.10	3.62	1.88	1.69	0.09	–	–	G + Bbl
A Run 3	AR3FeNFeS	3.71	20.08	4.08	1.01	0.03	–	–	G + Bbl
	AR3HNO3C	4.21	7.04	2.13	1.44	0.06	0.01	0.0028	G + Bbl + C
	AR3HNO3AgCO	4.91	3.94	2.04	2.32	0.05	–	–	G + Bbl
A Run 4	AR4NH3FeSCl _r	2.41	17.49	3.57	1.69	0.06	0.02	–	G + Bbl + A + S + C
	AR4HNO3CPd	3.08	26.26	5.33	2.76	0.08	0.08	0.0096	G + Bbl + A + C
A Run 5	AR5SiNFeN	– 2.94	93	3	0.04	0.02	–	–	G + Bbl + A
	AR5SiNFeNx2	– 4.72	1737	112	0.02	0.01	–	–	G + Bbl + A
PC Run 2	PCR2SiNFeN	– 2.95	1504	34	0.05	0.01	–	–	G + Bbl + A

in our high pressure experiments by quantifying the partial pressure of the other species composing the fluid phase. In our low pressure experiments ($T > 1200$ °C, $P < 2.5$ kb), we assume the ideal mixing of ideal gaseous species of N₂, H₂O, CO₂, CO, H₂ (see also [Iacono-Marziano et al., 2012](#)).

The pressure of H₂O and CO₂ was determined after FTIR analysis ([Table 4](#)). The intensity of the IR band was converted in concentration of these elements in the silicate glass following ([Shishkina et al., 2010](#)). The calculated concentration was then converted into partial pressure of H₂O and CO₂ using the numerical model taken from ([Iacono-Marziano et al., 2012](#)). The P(CO) was determined using the activity of C (graphite) and the fO_2 of the experiment using the equilibrium: $C + \frac{1}{2} O_2 = CO$. The P(N₂) was then calculated by subtracting the fugacity of the other species cited before to the “total pressure” of the experiment. The P(N₂) was then converted into nitrogen fugacity, fN_2 , applying a 1.5 fugacity coefficient for N₂ at 2.4 kbar (calculated according to

[Belonoshko and Saxena, 1992](#)). For the high pressure piston cylinder experiment however, the N₂-fugacity coefficient was significant $\gamma_{N_2} \approx 5,6$ (calculated according to [Belonoshko and Saxena, 1992](#)) for N₂.

2.3.5. Secondary ion mass spectrometry (SIMS)

The nitrogen (¹⁴N) concentration of the quenched glasses was measured by secondary ion mass spectrometry (SIMS) at the CRPG (Nancy, France), using the CAMECA 1280 HR2 ion microprobe ([Füri et al., 2018](#)). Polished glass fragments were mounted in indium and coated with a thin layer of carbon. The sample mount was stored for 48 h under vacuum in the airlock of the SIMS to remove any terrestrial adsorbed water before analysis. Spot analyses of ¹⁴N¹⁶O[–] secondary ions were carried out at a nominal mass resolution $m/\Delta m = 13'000$ with a 10 kV Cs⁺ primary ion beam, a current of ~10 nA, and a normal-incidence electron gun to compensate the charge at the surface of the sample. Basaltic, Fe-free glasses with N contents between <1 and 3906 ± 188

ppm N (as determined by static mass spectrometry analysis at the CRPG noble gas facility; (Humber, 1998)) were used as reference materials to calibrate the secondary ion intensity ratio $^{14}\text{N}^{16}\text{O}^- / ^{16}\text{O}_2^-$ to the nitrogen abundances of the glasses. This method has been confirmed to yield

TABLE 4
nitrogen concentrations in silicate glasses of variable composition

(synthesized at $f\text{O}_2 = \text{IW}-8$ to $\text{IW} + 4.1$, $T = 1425^\circ\text{C}$, $P = 1$ bar) that are in excellent agreement with static mass spectrometry measurements (Boulliung et al., 2020), for a wide range of N contents between ≤ 1 to ~ 6000 ppm; therefore, any matrix effects on the yields of secondary molecular ions ($^{14}\text{N}^{16}\text{O}^-$ and $^{16}\text{O}_2^-$) are considered to be negligible. To verify the homogeneity of the N distribution, three spot analyses were performed for each glass sample.

3. Results

3.1. Description of the run products

Most experimental products were crystal-free silicate glasses (Table 2). Only samples AR1FeN and AR1HNO3C showed a very small amount of olivine and pyroxene crystals. These crystals were observed in run number 1, synthesized at 1200°C ,

The calculated fluid mixture in equilibrium with the different samples during the experiment.

Run	Name	Pressure (bar)	$f\text{H}_2\text{O}$	Err	$f\text{CO}_2$	Err	$f\text{CO}$	$f\text{H}_2$	$f\text{N}_2$
A Run 1	AR1FeN	800	49	6	–	–	–	10	741
A Run 1	AR1HNO3C	800	97	4	–	–	–	10	693
A Run 1	AR1Li&K	800	278	15	–	–	–	10	512
A Run 3	AR3FeNFeS	800	112	2	–	–	–	5	683
A Run 3	AR3HNO3C	800	200	8	300	71	0.25	5	295
A Run 3	AR3HNO3AgCO	800	448	10	–	–	–	5	347
A Run 4	AR4NH3FeSClr	2400	300	10	305	116	0.03	24	1771
A Run 4	AR4HNO3CPd	2400	732	21.6	504	59.2	0.01	24	1140
A Run 5	AR5SiNFeN	900	1	0.4	–	–	–	9	890
A Run 5	AR5SiNFeNx2	900	0	0.03	–	–	–	9	891
PC Run 2	PCR2SiNFeN	10,000	–	–	–	–	–	–	56,000

while at 1300°C the experimental charge was crystal-free. The presence of bubbles was noticed in all samples (Table 3, Fig. 1). These bubbles prove the attainment of fluid saturation during the experiment.

Another important point was the presence of droplets of metal alloy in some samples (Fig. 1), i.e., the most reduced ones and the one with added palladium powders (Table 3). These alloys were important for the $f\text{O}_2$ calculation of the samples. In agreement with previous work (Kadik et al., 2011; Speelmanns et al., 2019), we also observed metal micro- nuggets in the most reduced samples (AR5SiNFeNx2; $f\text{O}_2 < \text{IW}-3.5$). They were, however, too small to be analysed.

3.2. Composition of the experimental products and fluid phase

The glass compositions of our run products are reported in Table 2. Most of them were synthesized using internally heated pressure vessel experiments ('AR') and one using the piston cylinder experiment ('PCR'). In most cases, the chemical compositions of the silicate glasses were similar to the AR5HNO3C composition. Major compositional differences were however for the samples with Si_3N_4 : those samples were

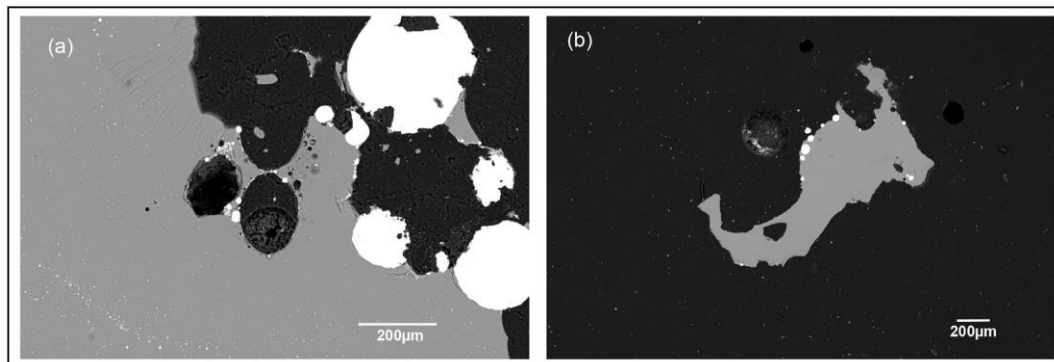


Fig. 1. Back scattered electron image (BSE) of (a) a part of the sample AR5SiNFeNx2 (Mag x177) with metal (white) and bubbles in the silicate glass (grey). (b) A part of the sample AR5SiNFeN (Mag x35) with metal droplets in silicate glass and bubbles. For the most reduced sample (AR5SiNFeNx2) with $fO_2 < 1W-3.5$ the

formation of micronuggets was observed (a).

enriched in SiO_2 with increase from 48 wt% to more than 54 wt%. For these extremely reduced samples, the FeO concentration is low (≈ 1 wt %) and we noticed many iron alloy nuggets (Table 3, e.g., samples AR4, AR5, PCR2). The volatile concentrations and oxygen fugacity of the different samples are reported in Table 3. In general, the samples were too CO_2 -poor to permit detection. Significant amounts of CO_2 were only measured in samples AR3HNO₃C, AR4NH₃FeSCl_r, and AR4HNO₃CPd that were graphite saturated, and in which nitrogen was added in the form of an aqueous solution (Table 3). The water concentration is strongly correlated with the fO_2 as expected from equilibrium (5). The highest H₂O concentrations were measured in the samples doped in nitrogen as an aqueous solution (e.g., AR1NH₃, AR3HNO₃C, AR3HNO₃AgCO, AR4NH₃FeSCl_r, AR4HNO₃CPd). In addition to the volatile concentration of the samples, we also determined the composition of the fluid for each of them. Table 4 reports the fugacity of each component in the fluid in equilibrium with the silicate melt during the experiments. Samples with nitrogen added as an aqueous solution present the highest water and CO_2 fugacities. For these

samples, the fluid phase was a multicomponent mixture, while the samples AR5SiNFeN and AR5SiNFeNx2 with addition of nitrogen as silicon nitride powders were mostly anhydrous and their fluid phase was essentially composed of nitrogen (N_2). The PC experiment has a fluid phase composed mainly of nitrogen species. The CO_2 concentration below the detection limit of the IR analysis (a few ppm) and the H₂O concentration at 500 ppm indicates that in the fluid phase the fugacity of these elements is very low (<1 bar and $fH_2 \approx 3$ bar) compared to the total pressure (10,000 bar). We therefore consider that $P(\text{tot}) = P(N_2)$ and the fugacity coefficient (see above) at P and T was used to calculate fN_2 . The uncertainty on the nitrogen pressure measurement hence corresponds to the uncertainty on the pressure measurement of the machine ($\pm 10\%$).

Table 5

3.4. Nitrogen concentration

Run	Name of sample	External log fO ₂ ⁽¹⁾	Internal log fO ₂ (FeO) ⁽²⁾	Err	Internal log fO ₂ (H ₂ O) ⁽³⁾	Err
A Run 1	AR1FeN	3.39	–	–	1.59	0.12
A Run 1	AR1HNO3C		1.97	0.07	2.18	0.04
A Run 1	AR1Li&K		–	–	3.10	0.05
A Run 3	AR3FeNFeS	4.40	–	–	3.71	0.02
A Run 3	AR3HNO3C		–	–	4.21	0.04
A Run 3	AR3HNO3AgCO		–	–	4.91	0.02
A Run 4	AR4NH3FeSClr	3.80	2.47	0.09	2.41	0.03
A Run 4	AR4HNO3CPd		2.91	0.03	3.08	0.03
A Run 5	AR5SiNFeN	–	– 2.53	0.20	– 2.94	0.37
A Run 5	AR5SiNFeNx2		– 4.50	0.28	– 4.72	0.43
PC Run 2	PCR2SiNFeN	–	– 2.95	0.19	–	–

Comparison between the different calculated log fO₂ (Δ IW). (1) Sensor calculation, (2) Fe-FeO calculation (equilibrium (6)), (3) H₂-H₂O calculation (equilibrium (9)).

3.3. fO₂ (Δ IW) results

For the samples with fO₂ calculated using the two methods (i.e., Eqns. 7 and. 11), we compared the result to check the internal consistency and to validate the attainment of equilibrium (Table 5). In most cases, the difference between the log fO₂ values was very small and within the quoted uncertainties, i.e., between 0.1 and 0.4 log units.

The biggest variation between the two internal fO₂ values was observed for the sample synthesized during run 5, which is characterized by the lowest water content (0.02 and 0.04 wt%, Table 3). For these samples, the treatment of IR spectra was difficult due to the very low intensity of the peak (0.041 ± 0.017 Abs AR5SiNFeN, 0.054 ± 0.011 Abs PCR2SiNFeN). Nevertheless, for each sample, the differences between calculated fO₂ are within or close to the propagated uncertainties.

Experiments doped in nitrogen with a mix of Si₃N₄ and Fe_{3.5}N seems to be the best way to produce fO₂ conditions below the IW buffer (Dalou et al., 2017). For the other experiments doped with other nitrogen sources such as aqueous solution, the fO₂ are more oxidised ($+1.97 < \log fO_2 (\Delta IW) < +4.91$), consistent with the presence of large amounts of water.

When fO₂ constraints from both methods of calculations were available, we used the internal fO₂ value from Fe/FeO equilibrium in the following discussion (i.e., eq. 11).

Nitrogen concentrations at fluid saturation (Table 3) are shown in Fig. 2 together with the results of previous studies supposed to be fluid saturated at low pressure (Boulliung et al., 2020; Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004), medium pressure (Li et al., 2015) and high pressure (Grewal et al., 2019; Speelmanns et al., 2019). Nitrogen concentrations in our samples vary between 5 and > 1000 ppm. The low N- concentration samples (3.6 ± 1.9 to 26.3 ± 5.3 ppm) were obtained for

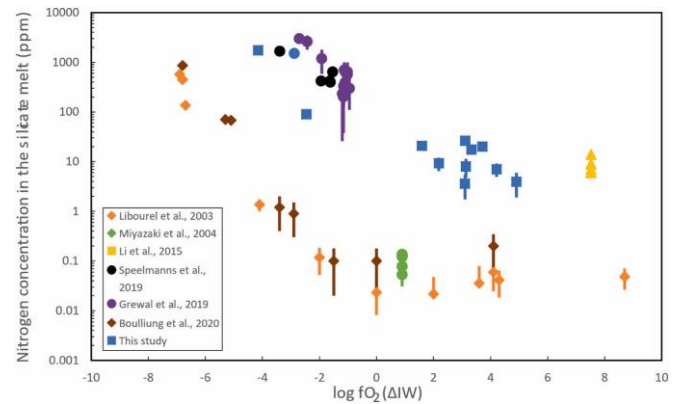


Fig. 2. Nitrogen concentration in basaltic silicate melt as a function of the fO₂

(Δ IW). Comparison of our experimental result (800 [blue square] to 10,000 bar [blue circle]) with result of low-pressure study (i.e. Libourel et al., 2003, Miyazaki et al., 2004, Boulliung et al., 2020; 1 bar) and high pressure study (i.e. Grewal et al., 2019, Speelmanns et al., 2019 >10,000 bar). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.) the most oxidizing condition (fO₂ > IW). In this fO₂ domain, N content weakly varies with fO₂, because nitrogen is mainly dissolved physically as N₂. For the reduced samples (fO₂ < IW-2), the N content in the glasses increases with decreasing fO₂ and attains, for the most reduced sample (AR5SiNFeNx2), 1737

± 112 ppm at IW-4.5. These observations indicate that nitrogen concentrations are correlated with variation in fO_2 only for conditions below IW-1.5: under these conditions, if the fO_2 continue to decrease, the nitrogen concentration increases drastically.

4. Discussion

4.1. Attainment of equilibrium

To demonstrate that the equilibrium of our experiments was reached, the homogeneity of our samples was verified using different methods. Firstly, we check the homogeneity of the major elements through the chemical composition of our silicate glass (SiO_2 , Al_2O_3 , ...), if the glass shows good homogeneity, this indicates that the latter was in equilibrium. The second important point to verify is the homogeneity of the nitrogen concentration within the sample in order to see if the nitrogen had sufficient time to diffuse in the sample in a homogeneous way. The third point is the convergence of the internal fO_2 value read with the two techniques explained in section 3.3. Only if these three elements are verified we validate the achievement of equilibrium during the experiment. In addition, a comparison with the equilibrium data taken in the literature is carried out to check consistency.

For our study, by referring to the different tables (Tables 2, 3, 5) we can verify this attainment of equilibrium for all samples. The chemical composition (SiO_2 , FeO , ...) of the different sample shows a good spatial homogeneity, with minor compositional variation between the different analysis points (Cf. Table 2.). This observation can also be made for the concentrations of volatile elements including nitrogen, the concentration only weakly varies between the different analysis points (Cf. Table 3.). Regarding to the internal fO_2 values obtain by the two different calculation ways, i.e. water activity and Fe/FeO activities, the equilibrium seems to be reach due to the similar results of these two techniques (Cf. Table 5.). Lastly when we compare our point with those of previous studies, we notice that our points are part of a logical trend of those already obtained by previous studies. Our nitrogen concentration evolves in a way similar to that of Libourel et al. (2003), with higher

concentrations, linked to pressure and therefore nitrogen fugacity differences (i.e. 1 atm vs 800 bar). Our high-pressure anchor point (Cf. Fig. 2. blue circle) is also within the nitrogen concentration ranges observed by other high-pressure studies (i.e. Grewal et al., 2019; Speelmanns et al., 2019).

4.2. Nitrogen species and solubility as a function of fO_2 and pressure

Fig. 2 shows that pressure has a major effect on the nitrogen solubility for all investigated conditions of oxygen fugacities. For $fO_2 > \Delta IW$, no fO_2 -dependency is observed with similar trends observed at low pressure (1 bar; Libourel et al., 2003) and in our experiments performed at medium pressures (i.e., 0.8 and 2.4 kbar). However, our data are shifted by two to three log-units upward in term of nitrogen concentration. At $fO_2 > IW$, our results show similar N-concentrations than those reported in previous study (Li et al., 2015, ~ 10 ppm), thus confirming the lack of fO_2 dependence. There is therefore a significant effect of pressure and independently of the nitrogen fugacity; with a general increase of one log unit in N-content as pressure increases by one order of magnitude. A similar trend can be observed in experiments performed at higher pressures (Grewal et al., 2019; Speelmanns et al., 2019), with a comparable increase of N concentration at higher pressures (Fig. 2). Fig. 2 also shows the duality of N-solubility behaviour, reflecting most likely (i) a physical, fO_2 -independent, N_2 dissolution under oxidizing conditions ($> IW-1.5$) and (ii) a chemical dissolution of N^{3-} that is strongly enhanced at the most reduced conditions. The hypothesis of a dual N-speciation, described first by (Libourel et al., 2003) at atmospheric pressure, seems to be confirmed at medium pressure within our experimental data.

4.3. Calibration of the solubility model

We have compiled a database containing nitrogen concentrations in melts of different experimental studies at different pressures, temperatures and fO_2 conditions. We only use the data of nitrogen concentration in basaltic melts that we assume to be equilibrated at fluid saturation (an assumption that could be verified for studies containing the relevant information). In addition to our experiments, the database contains data from low pressure (Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004), medium pressure

(Li et al., 2015) and high pressure experiments (≤ 1.5 GPa; Grewal et al., 2019; Speelmanns et al., 2019). The parameters of the database were: nitrogen contents in the melt, temperature ($^{\circ}\text{C}$, K), pressure (bar), oxygen fugacity ($f\text{O}_2$, $\log f\text{O}_2$, $\log f\text{O}_2(\Delta\text{IW})$) and the nitrogen fugacity ($f\text{N}_2$). We restricted the database to studies with similar starting material

Fig. 3. Nitrogen concentration as a function of the nitrogen pressure. Result of oxidised experiments ($\log f\text{O}_2 > \text{IW}$) are shown, where the effect of the pressure is the clearest due to the limited impact of the $f\text{O}_2$. For more reduced conditions than IW, we select only data at $\log f\text{O}_2 \approx \text{IW}-2$ in order to limit the strong effect of the $f\text{O}_2$

($\approx$ basalt), in order to reduce the potential effect of the NBO/T on the nitrogen solubility (Mysen et al., 2008; Roskosz et al., 2006; Boulliung et al., 2020). We have also dismissed some studies that investigated nitrogen metal-silicate partitioning because they have no proof of fluid in the synthesized samples (such as bubbles trapped in the glass e.g. Dalou et al., 2019b, 2017). Using this database, we can represent the effect of nitrogen pressure on nitrogen solubility (Fig. 3). The nitrogen concentration data used for Fig. 3 are for conditions more oxidizing than IW-2 in order to restrict the effect of $f\text{O}_2$. In agreement with previous observations (Roskosz et

at the expense of NH_3 . In contrast, a pressure rise will increase the NH_3 fraction in the fluid (Chen et al., 2019). When we extrapolate the result of Chen et al. (2019) to the conditions of the experimental data in Fig. 3, the main species present in the fluid tends to be N_2 .

The two dissolution reactions used for the N-

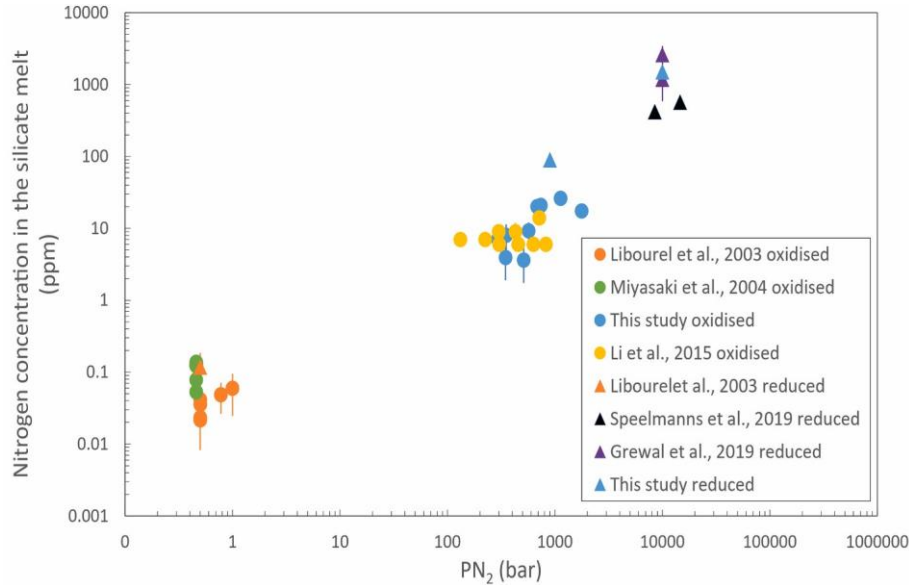
solubility model are:

$$N_{2(\text{gas})} = N_{2(\text{silicate melt})} \quad (13)$$

and identify the real impact of the $P(\text{N}_2)$.

$$N_{2(\text{gas})} + \frac{3}{2} O_{2(\text{silicate melt})} = \frac{3}{2} N_{2(\text{silicate melt})} + \frac{3}{4} O_{2(\text{gas})} \quad (14)$$

Reaction 13 corresponds to the physical dissolution of N_2 , whereas reaction 14 corresponds to the chemical dissolution of N^{3-} . The total nitrogen concentration in the silicate melt corresponds to the



al., 2006), the nitrogen concentration appears to increase as the pressure, and therefore the nitrogen fugacity increases. This observation is valid for reduced and oxidised conditions and suggests that N_2 remains the dominant N-species in the fluid for all these experimental studies. According to Chen et al. (2019), the N_2 species fraction in the fluid increases with $f\text{O}_2$. In addition, an increase of the temperature and/or the total nitrogen concentration in the fluid phase appears to increase the N_2 fraction in the fluid

sum of the two species concentration.

$$[N_{\text{calc}}] = [N_2] + N^{3-} \quad (15)$$

From the eq. 13, we can calculate the N_2 concentration, which mainly depends on nitrogen fugacity:

$$[N_2] = K_{13} * fN_2 \quad (16)$$

From the eq. 14, we can calculate the N^{3-} concentration, which mainly depends on $f\text{O}_2$ and $f\text{N}_2$:

$$[N_{3-}] = fO_{2-3/4} * K_{14} * fN_{21/2} \quad (17)$$

The eq. 16 and 17 once replaced in eq. 15 allows us to propose the nitrogen concentration in silicate melt as:

$$[N_{calc}] = K_{13} * fN_2 + fO_{2-3/4} * K_{14} * fN_{21/2} \quad (18)$$

The thermodynamic constants (K_{13} , K_{14}) of the two reactions follow this form

$$K = \exp \frac{(\Delta_r G_{P,T} - \Delta_r G_{P,T}^0)}{RT} \quad (19)$$

where.

$$\Delta_r G_{P,T} = \Delta_r H - T\Delta_r S + P\Delta_r V \quad (20)$$

P and T correspond to the pressure (bar) and temperature (K) of the system. In the eq. 20, $\Delta_r G_{P,T}$ corresponds to the Gibbs free energy of the reaction for given and variable P and T values, calculated with, $\Delta_r H$ the enthalpy, $\Delta_r S$ the entropy and $\Delta_r V$ the volume of the reaction at P and T. All the thermodynamic constants were adjusted using the low, medium and high-pressure data and the result is given in Table 6.

We assumed that the enthalpy and entropy are constant over the T range, although this assumption was not applied to the volume changes of reaction (13) and (14). The following correction was applied in the P- range 0–1 GPa:

Table 6
Thermodynamic constants of the model adjusted with the database.

ΔH_{13} (J. mol ⁻¹)	ΔS_{13} (J.K. mol ⁻¹)	ΔV_{13} (J/bar)	ΔH_{14} (J. mol ⁻¹)	ΔS_{14} (J.K. mol ⁻¹)	ΔV_{14} (J/bar)
29344+-58687336	-121+-46	4+-0.60.9	183733+-551919	-172+-0.20.2	-5+-0.250.06

$$\Delta V = \Delta V + P\Delta V' \quad (21)$$

At $P > 1$ GPa, the volume changes are considered constant.

The constants ΔH_{13} , ΔS_{13} and ΔV_{13} were used for the calculation of the K_{13} and characterise the physical

dissolution of N_2 in the silicate melt. ΔH_{14} , ΔS_{14} and ΔV_{14} were used for the calculation of K_{14} and therefore characterise the chemical dissolution of N^{3-} . These two sets of constants were calibrated using two different functions F_{opti13} for ΔH_{13} , ΔS_{13} , ΔV_{13} and F_{opti14} for ΔH_{14} , ΔS_{14} , ΔV_{14} of the form:

$$F_{opti13} = \sum \frac{|N_{mes} - N_{calc}|^2}{\sigma_{N_{mes}}} \quad (22)$$

$$F_{opti14} = \sum \frac{|N_{mes} - N_{calc}|^2}{\sigma_{N_{mes}}} + \frac{|fO_{2\ mes} - fO_{2\ calc}|^2}{\sigma_{fO_2}} * 0.01 \quad (23)$$

F_{opti13} was used to minimize the difference between the measured and the calculated N concentration for the most oxidised data ($>IW-1.5$). F_{opti14} was used to minimize the difference in term of nitrogen concentration and oxygen fugacity for the most reduce data ($<IW-1.5$). This formalism allowed us to produce a model taking into account both uncertainties in N content and fO_2 .

The error estimation for the 6 constants presented in the Table 6 is calculated for an increase in the residue on the fitting function presented above of 30%. This threshold allows us to determine the range of variation (maximum and minimum values) for each of our constants. This 30% threshold is comparable to the average value of the uncertainty in the measurement of nitrogen contents in glasses (31%) in the compiled database.

Results obtained experimentally and calculated by the model were then compared in two different ways. First, we compare the calculated data to the analysed nitrogen concentration in the silicate melt as a function of fO_2 (ΔIW ; Fig. 4).

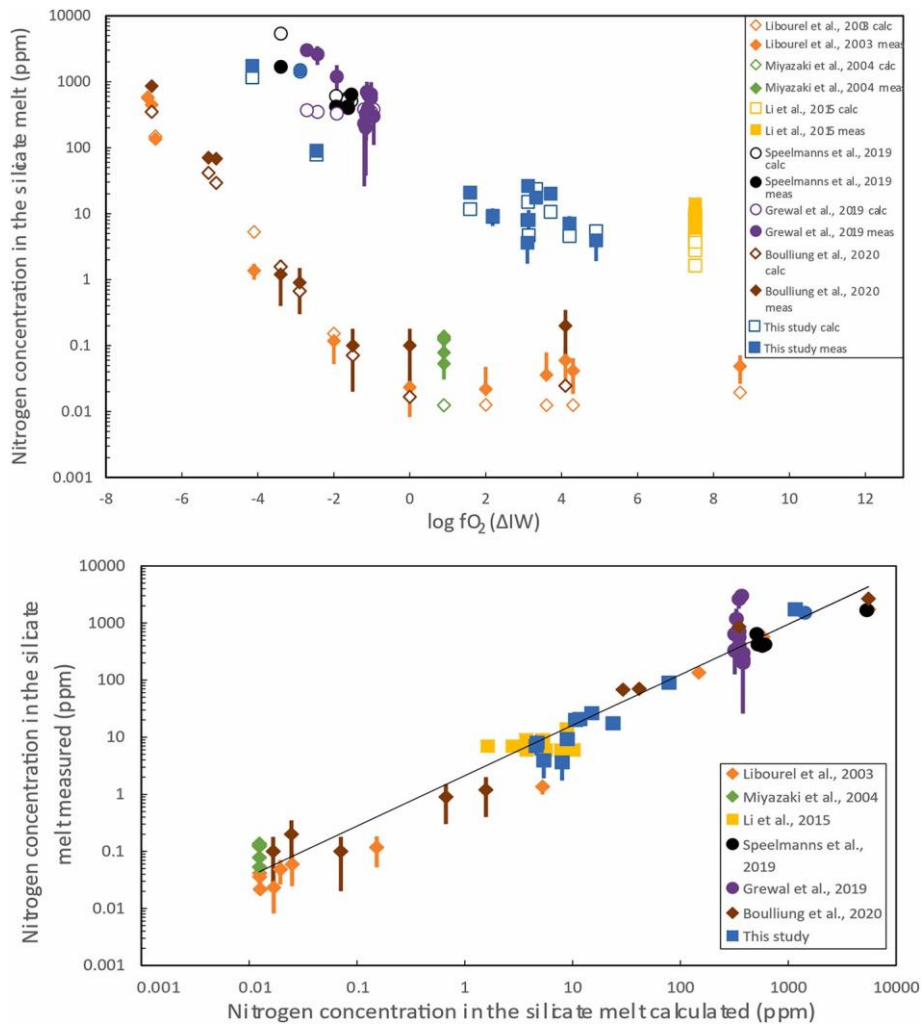


Fig. 4. Top diagram shows the difference between the measured nitrogen concentrations from different studies (full symbols) with the nitrogen concentration calculated by the model for identical conditions (open symbols) as a function of fO_2 . Second diagram at the bottom is a plot of measured versus calculated nitrogen concentration in the silicate melt. These two diagrams highlight the reproducibility of the data obtained experimentally by the model for identical conditions.

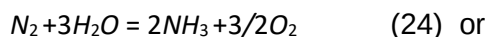
The results of the model are in good agreement with experimental data (Fig. 4). If we compare the calculated nitrogen concentration to the measured data (Fig. 4), we obtain a data array aligned along a straight line of slope 1 ($R^2 = 0.96$). These observations support the accuracy of the calculated data.

In details, we see that the solubility model captures well the trend. However, for some data points, the differences between the calculated and measured data exceed the uncertainties which is likely due to some uncertainties in the composition of the fluid phase of the experiments used for the calibration.

The 2-species model first presented by Libourel et al. (2003) at a pressure of 1 bar is validated here to moderately high pressure in a C-H- O-N system. The temperature range covered by the database is from 1100 to 2000 °C, the pressure from 1 bar to 10,000

bar and the fO_2 from IW-8 to IW + 8. The chemical composition is mainly basaltic. The volume changes of the two dissolution mechanisms are respectively positive and negative, which is consistent with fact that the volume change of reaction (13) is the partial molar volume of N_2 (being positive), while the volume change of reaction (14) is the difference between the volume of N^{3-} and $3/2$ the volume of O^{2-} (being negative). In detail, we notice that the fitted partial molar volume of N_2 in the silicate melt is close to the partial molar volume of N_2 liquid at 1 atm. and its boiling point (i.e., 34.5 cc/mol. = 3.5 J/bar). Although the fluid phase of the model was assumed to be N_2 -dominated (it does not take into account the presence of NH_3 in the fluid phase), our model also adequately describes the N- solubility at low pressure to moderately high-pressure. A more complicated model including NH_3 in the fluid is not required at this stage, probably due to the fact that

most experiments performed under reduced conditions are generally dry (Table 5), implying low $f\text{H}_2$ conditions. Since the NH_3/N_2 speciation is ruled by the respective equilibria:



$\text{N}_2 + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_3$ (25) it clearly appears that low $f\text{H}_2$ (and low $f\text{H}_2\text{O}$) strongly reduces the presence of NH_3 . NH_3 is also precluded by the high N-content of our fluid phase, the high temperature and the moderately high-pressure condition, in agreement with previous observations (Chen et al., 2019).

A second working hypothesis concerns the nitrogen species in the silicate melt. We considered two main species: N_2 and N^{3-} . Several previous studies (Dalou et al., 2019b; Grewal et al., 2020; Kadik et al., 2015; Mosenfelder et al., 2019) suggested the presence of NH_x species where N has the valence of N^{3-} . Here, a two-species model (N_2 and N^{3-}) adequately describes the $f\text{O}_2$ -P-T dependence of N-solubility. No attempt to parameterize an NBO/T parameter was considered though a significant effect of NBO/T on N-solubility was previously underlined (Mysen and Fogel, 2010; Boulliang et al., 2020). Here, this parameter has not been considered because in agreement with the observations of the articles Boulliang et al. (2020), for the $f\text{O}_2$ conditions of most of the points used by the database (i.e. $>\text{IW}-5,1$), the NBO / T has an impact that is still difficult to define and requires more work. For the time being, this model is accurate for describing the available database. However, this model will have to consider other melt and fluid species once their P-T- $f\text{O}_2$ domain will be better defined. In particular, data at low N-content or at least at low N/H and low N/C are needed.

4.4. Model application to melt degassing processes

Eq. 18 permits the prediction of nitrogen solubility in a basaltic melt in the P- $f\text{O}_2$ parameter space. For a constant temperature of 1200 °C, we can make a series of isobars of nitrogen fugacity on a diagram nitrogen concentration as a function of $f\text{O}_2$ (Fig. 5). Fig. 5 shows that both N_2 and N^{3-} species have solubilities that increase with increasing nitrogen pressure. In details, the $f\text{O}_2$ at which speciation

changes from N_2 to N^{3-} decreases as pressure increases. At low pressure, the N_2 - N^{3-} transition occurs at IW, while at 3 GPa, it occurs at IW-3. There is therefore a shift of 1-log unit in $f\text{O}_2$ per GPa of the boundary separating the N_2 dominated from the N^{3-} dominated area. This shift can be explained by the dependence on $P(\text{N}_2)$ of the solubility of both N_2 and N^{3-} species (Eqns. 16 & 17). N_2 dissolution mechanism has a + 1 exponent on $P(\text{N}_2)$ while N^{3-} dissolution mechanism has a 0.5 exponent dependence on $P(\text{N}_2)$. This implies that the $f\text{O}_2$ domain where the N-speciation shifts from N_2 to N^{3-} must change with $P(\text{N}_2)$ rather than total pressure.

Degassing of Earth's magma ocean is supposed to have occurred at $f\text{O}_2$ conditions ranging from IW-5, at the beginning of the magma ocean stage, to IW-2 for the latest stages (Wood et al., 2006). This is deduced from metal partitioning during core – mantle equilibration processes, but admittedly, after the core segregation, the magma ocean could have evolved more oxidised. At IW-5 and fluid saturation, the nitrogen content in the silicate melt is ca. 3000 ppm (0.3 wt%) for $f\text{N}_2$ of 100 bar (see Fig. 5). At IW-2, corresponding to the last stage of magma ocean-core equilibration, the nitrogen content in the silicate melt for a similar $f\text{N}_2$ decreases and attains 10 ppm (0.001 wt%). This implies a drastic change of the nitrogen behaviour during this period of core mantle segregation. According to Speelmanns et al. (2018), nitrogen became increasingly siderophile during the last stage of the core-magma ocean segregation (i.

e., as the oxygen fugacity evolved from $\Delta\text{IW}-5$ to IW-2). However, as the magma ocean went through this redox interval (from $\Delta\text{IW}-5$ to $\Delta\text{IW}-2$), nitrogen became also more atmophile as shown by Fig. 5. This is because the oxidation state of N in metal and the gas phases is similar (zero). These two phenomena, N incorporation in metal vs. N degassing, thus entered in competition at the end of the core mantle equilibration at ca.

IW-2. This made more difficult the incorporation of N in the core. In summary, at very low $f\text{O}_2$, N is neither siderophile nor atmophile, it is magmatophile, while at intermediate $f\text{O}_2$ (IW-2), N is siderophile and atmophile. We note that planetary systems experiencing very low $f\text{O}_2$ (ie. IW-5) during their magma ocean and post-magma ocean stages, such as Mercury, may accordingly contains high nitrogen

content in their mantle. In contrast, planets like Earth and Mars, that experienced core- magma ocean equilibration close to IW-2, must have little N contents in their mantle.

4.5. Nitrogen impact on the volcanism of planets with reduced magmatic conditions

As explained above, under reduced conditions nitrogen is magmatophile (not siderophile, nor atmophile), implying that reduced magma oceans must crystallize under high N-activity while oxidised magma oceans would solidify under low N-activity. No melt-crystal N-partitioning experiments exist. However, some studies, which focus on the nitrogen solubility in mantle minerals (Li et al., 2013; Yoshioka et al., 2018), compare their solubility results for mantle minerals with data of nitrogen solubility in silicate melt of previous studies (Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004; Roskosz et al., 2013). From these comparisons, the two minerals studies deduce mineral-melt nitrogen partitioning, one of the important criteria for discussing nitrogen degassing.

Since nitrogen can be incorporated into mantle minerals (Li et al., 2013; Yoshioka et al., 2018), we may assume that a solidifying magma ocean can sequester nitrogen in its mantle. In turn, assuming that N is incompatible upon partial melting (which is likely at $fO_2 < IW-3$), it can be incorporated into the liquid and transported to the surface. High N- content in the melt may impact the degassing process during the magma ascent and, *in fine*, the eruption. However, such features are not relevant for the current volcanism on Earth or Mars due to oxidizing condition ($\approx IW$ to FMQ; Richter et al., 2008) yielding low nitrogen concentrations in their cooling magma oceans. For a planet with strongly reduced conditions like Mercury, where the fO_2 of its interior was estimated to be between $\Delta IW-6.3$ to $- 2.6$

(McCubbin et al., 2012) or $\Delta IW-7.3$ to $- 4.5$ (Zolotov et al., 2013), nitrogen can be highly concentrated in the silicate melt with contents exceeding 1000 ppm. In addition, the low fO_2 conditions of Mercury do not allow the stability of species such as H_2O or CO_2 but favour the stability of volatile species such as S_2 , CO and CH_x by increasing the H_2/H_2O and C/O ratio (Cartier and Wood, 2019; Ebel and Alexander, 2011; Zolotov, 2011). According to our data and previous formalism for reduced conditions (i.e., $IW < -6$,

Zolotov, 2011) several wt% of N are lost by a pressure drop of 1 kbar (red arrow fig. 6). It is therefore likely that, under these conditions, nitrogen was one of the main volatile species, which can impact the eruptive dynamics on Mercury similarly to water for Earth.

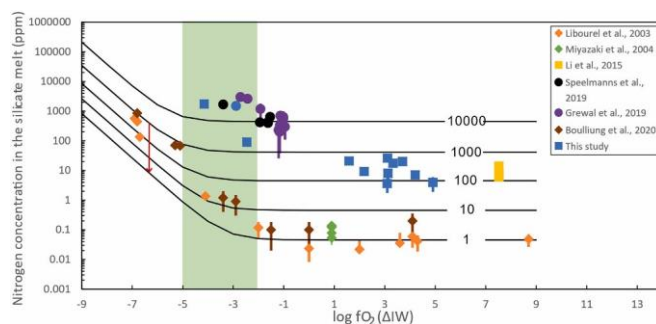


Fig. 5. Nitrogen fugacity isobars (bar) report on a nitrogen concentration diagram as a function oxygen fugacity. Use of isobars allow to check how the nitrogen solubility in basaltic silicate melt vary with the pressure combine to the oxygen fugacity. All the data use in this study was report. Green rectangle represents the interval of magma ocean redox conditions. Red arrow corresponds to the volcanic degassing scenario of mercury discuss in 4.4. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

5. Conclusion

This new experimental study provides constraints on the solubility of nitrogen in basaltic melts at fluid-saturation under lithospheric pressure. It indicates that for the most oxidised conditions, nitrogen solubility is low and depends mainly on the nitrogen pressure (N_2 dissolution). For the most reduced conditions ($<IW$), nitrogen solubility increases drastically and is correlated to the decrease in fO_2 (N^{3-} dissolution). These observations corroborate a previous studies at low pressure (Libourel et al., 2003; Boulliung et al., 2020). A two species solubility model (N_2 , N^{3-}) of nitrogen in silicate melt was calibrated with our data and previous data for fluid saturated conditions (Grewal et al., 2019; Li et al., 2015; Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004; Speelmanns et al., 2019). This model successfully reproduces most of the literature data at fluid saturation. However, we assumed some starting hypothesis (4.2.) that need to be verified against a larger set of experimental work. These results (experimental and modelled) emphasize that nitrogen degassing from a magma ocean must predominantly occur in the fO_2 range $IW-9$ to IW . Pressure is also an important parameter. A decrease of the nitrogen pressure leads to a decrease of the nitrogen solubility in the silicate melt (see eq. 17), thus contributing to degassing. On reduced planets like Mercury, nitrogen can be a trigger for explosive eruptions.

The solubility model must evolve in the future with new data at low nitrogen activity in order to test the presence of NH_3 in both melt and fluid phases. More data at high pressure and fluid saturation are also needed.

Nitrogen partitioning between the metal and the silicate melt is an additional important process to take into account. In most of the recent studies of the partitioning of nitrogen between silicate melt and liquid iron-alloy, nitrogen appears to be more siderophile when the condition become more oxidised (Dalou et al., 2019b; Speelmanns et al., 2019, 2018) and more lithophile at reduced conditions. We note a similar behaviour between silicate melt and fluid phase: when the condition becomes more oxidised, nitrogen becomes more atmophile. Future efforts must consider this complex three-phase issue: chemical exchange of N between the metal, the silicate melt and the gas phases.

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.

Acknowledgements

This work is part of the PhD of Fabien Bernadou being supported by the university of Orleans. The authors acknowledge the GASTON project (ANR-18-CE31-0021). Chemical analyses at

ISTO and CRPG were partly supported by the PLANEX investissement d'avenir project (ANR-11-EQPX-36). We thank Cecile Deligny and Johan Villeneuve (CRPG, ' Nancy) for providing help during SIMS analysis. David Sifre is thanked ' for his help on the piston cylinder experiment. We also thank Patricia Benoist (SEM, ISTO), Ida Di Carlo (EPMA, ISTO), Marielle Hatton (Elemental analyser, ISTO) and Emmanuel Veron (XRD, Cemhti) for the ' help with analysis. We would like to thank the anonymous reviewer for these comments and corrections.

References

- Aukrust, E., Muan, A., 1962. Thermodynamic properties of Pd-Fe alloys in the temperature range 1200-1460°C. *Acta Metall.* 10, 555–560.
- Belonoshko, A.B., Saxena, S.K., 1992. A unified equation of state for fluids of C-H-O-N-S- Ar composition and their mixtures up to very high temperatures and pressures. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3611–3626. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90157-E](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90157-E).
- Boulliong, J., Furi, E., Dalou, C., Tissandier, L., Zimmermann, L., Marrocchi, Y., 2020. Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 284, 120–133. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.06.020>.
- Cartier, C., Wood, B.J., 2019. The Role of reducing Conditions in Building Mercury. *Elements* 15, 39–45. <https://doi.org/10.2138/gselements.15.1.39>.
- Catling, D.C., Zahnle, K.J., 2020. The Archean atmosphere. *Sci. Adv.* 6 <https://doi.org/10.1126/sciadv.aax1420> eaax1420.
- Chen, Q., Zhang, Z., Wang, Z., Li, W.-C., Gao, X.-Y., Ni, H., 2019. In situ Raman spectroscopic study of nitrogen speciation in aqueous fluids under pressure. *Chem. Geol.* 506, 51–57. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.12.016>.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 458, 141–151. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.10.026>.
- Dalou, C., Furi, E., Deligny, C., Piani, L., Caumon, M.-C., Laumonier, M., Boulliong, J., Eden, M., 2019a. Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary ' core formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 116, 14485–14494. <https://doi.org/10.1073/pnas.1820719116>.
- Dalou, C., Hirschmann, M.M., Jacobsen, S.D., Le Losq, C., 2019b. Raman spectroscopy study of C-O-H-N speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles. *Geochim. Cosmochim. Acta* 265, 32–47. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.08.029>.
- Ebel, D.S., Alexander, C.M.O., 2011. Equilibrium condensation from chondritic porous IDP enriched vapor: Implications for Mercury and enstatite chondrite origins. *Planet. Space Sci.* 59, 1888–1894. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2011.07.017>.
- Furi, E., Deloule, E., Dalou, C., 2018. Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* 493, 327–337. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.06.008>.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.009>.
- Gaillard, F., Schmidt, B., Mackwell, S., McCammon, C., 2003. Rate of hydrogen–iron redox exchange in silicate melts and glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 2427–2441. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01407-2](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01407-2).
- Gennaro, E., Iacono-Marziano, G., Paonita, A., Rotolo, S.G., Martel, C., Rizzo, A.L., Pichavant, M., Liotta, M., 2019. Melt inclusions track melt evolution and degassing of Etnean magmas in the last 15 ka. *Lithos* 324–325, 716–732. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.11.023>.
- Grewal, D.S., Dasgupta, R., Holmes, A.K., Costin, G., Li, Y., Tsuno, K., 2019. The fate of nitrogen during core-mantle separation on Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* 251, 87–115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2019.02.009>.
- 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 280, 281–301. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.04.023>.
- Humber, 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 University.
- Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Le Trong, E., Gaillard, F., 2012. New experimental data and semi-empirical parameterization of H₂O–CO₂ solubility in mafic melts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 97, 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.08.035>.
- Kadić, A.A., Kurovskaya, N.A., Ignat'ev, Yu.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–Na₂O–SiO₂–Al₂O₃ melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400°C. *Geochim. Int.* 49, 429–438. <https://doi.org/10.1134/S001670291105003X>.
- Kadić, A.A., Koltashev, V.V., Kryukova, E.B., Plotnichenko, V.G., Tsekhnaya, T.I., Kononkova, N.N., 2015. Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na₂O–Al₂O₃–SiO₂ melt and liquid iron alloy: Influence of oxygen fugacity. *Geochim. Int.* 53, 849–868. <https://doi.org/10.1134/S001670291510002X>.
- Li, Y., Keppler, H., 2014. Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 129, 13–32. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.12.031>.
- Li, Y., Wiedenbeck, M., Shcheka, S., Keppler, H., 2013. Nitrogen solubility in upper mantle minerals. *Earth Planet. Sci. Lett.* 377–378, 311–323. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.07.013>.
- Li, Y., Huang, R., Wiedenbeck, M., Keppler, H., 2015. Nitrogen distribution between aqueous fluids and silicate melts. *Earth Planet. Sci. Lett.* 411, 218–228. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.11.050>.
- Libourel, G., Marty, B., Humbert, F., 2003. Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4123–4135. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00259-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00259-X).
- Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* 313–314, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2011.10.040>.
- Marty, B., Zimmermann, L., Pujol, M., Burgess, R., Philippot, P., 2013. Nitrogen Isotopic Composition and Density of the Archean Atmosphere. *Science* 342, 101–104. <https://doi.org/10.1126/science.1240971>.
- McCubbin, F.M., Riner, M.A., Vander Kaaden, K.E., Burkemper, L.K., 2012. Is Mercury a volatile-rich planet?: VOLATILES ON MERCURY. *Geophys. Res. Lett.* 39 <https://doi.org/10.1029/2012GL051711> n/a–n/a.
- Medard, E., McCammon, C.A., Barr, J.A., Grove, T.L., 2008. Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H₂O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules. *Am. Mineral.* 93, 1838–1844. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2842>.
- Miller, S.L., 1953. A production of Amino Acids under possible Primitive Earth Conditions. *Science* 117, 528–529. <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>.
- Miyazaki, A., Hiyaon, 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. *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 387–401. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(03\)00484-8](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(03)00484-8).
- Mosenfelder, J.L., Von Der Handt, A., Furi, E., Dalou, C., Hervig, R.L., Rossman, G.R., Hirschmann, M.M., 2019. Nitrogen incorporation in silicates and metals: results from SIMS, EPMA, FTIR, and laser-extraction mass spectrometry. *Am. Mineral.* 104, 31–46. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6533>.
- 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. *Am. Mineral.* 95, 987–999. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3364>.
- Mysen, B.O., Yamashita, S., Chertkova, N., 2008. Amorphous materials: Properties, structure, and durability: 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. <https://doi.org/10.2138/am.2008.2879>.

-
- Righter, K., Yang, H., Costin, G., Downs, R.T., 2008. Oxygen fugacity in the Martian mantle controlled by carbon: New constraints from the nakhlite MIL 03346. *Meteorit. Planet. Sci.* 43, 1709–1723. <https://doi.org/10.1111/j.1945-5100.2008.tb00638.x>.
- Roskosz, M., Mysen, B.O., Cody, G.D., 2006. Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: an experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 2902–2918. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.03.001>.
- Roskosz, M., Bouhifd, M.A., Jephcoat, A.P., Marty, B., Mysen, B.O., 2013. Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* 121, 15–28. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.07.007>.
- Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, M.V., 2010. Solubility of H₂O- and CO₂-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500MPa. *Chem. Geol.* 277, 115–125. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.07.014>.
- Speelmanns, I.M., Schmidt, M.W., Liebske, C., 2018. Nitrogen Solubility in Core Materials. *Geophys. Res. Lett.* 45, 7434–7443. <https://doi.org/10.1029/2018GL079130>.
- Speelmanns, I.M., Schmidt, M.W., Liebske, C., 2019. The almost lithophile character of nitrogen during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 510, 186–197. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2019.01.004>.
- Taylor, J.R., Wall, V.J., Pownceby, M.I., 1992. The calibration and application of accurate redox sensors. *Am. Mineral.* 77, 284–295.
- Wood, B.J., Walter, M.J., Wade, J., 2006. Accretion of the Earth and segregation of its core. *Nature* 441, 825–833. <https://doi.org/10.1038/nature04763>.
- Woodland, A.B., O'Neill, H.St.C., 1997. Thermodynamic data for Fe-bearing phases obtained using noble metal alloys as redox sensors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4359–4366.
- 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 Planet. Sci. Lett.* 488, 134–143. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.02.021>.
- Zahnle, K., Schaefer, L., Fegley, B., 2010. Earth's Earliest Atmospheres. *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* 2 <https://doi.org/10.1101/cshperspect.a004895>.
- Zolotov, M.Yu., 2011. On the chemistry of mantle and magmatic volatiles on Mercury. *Icarus* 212, 24–41. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.12.014>.
- Zolotov, M.Yu., Sprague, A.L., Hauck, S.A., Nittler, L.R., Solomon, S.C., Weider, S.Z., 2013. The redox state, FeO content, and origin of sulfur-rich magmas on Mercury: SULFUR-RICH MAGMAS ON MERCURY. *J. Geophys. Res. Planets* 118, 138–146. <https://doi.org/10.1029/2012JE004274>.

Fabien Bernadou

Etude de la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés en conditions magmatiques

Le dégazage de l'azote dans les atmosphères planétaires est un phénomène encore mal contraint malgré l'abondance de cet élément, (i.e. 78% de notre atmosphère) et son importance quant aux origines de la vie sur Terre. Pour comprendre l'abondance de l'azote dans notre atmosphère, il est important d'identifier sa source et les conditions responsables à sa présence dans l'atmosphère. Les travaux de cette thèse ont porté sur l'étude de la solubilité de l'azote dans les silicates fondus en conditions magmatiques ; la solubilité étant étroitement liée avec le dégazage magmatique. La solubilité correspond à la concentration maximum en azote que peut assimiler un liquide silicaté pour des conditions de P-T-fO₂ et fH₂. Au-delà de cette concentration seuil, le liquide silicaté devient saturé et produit une phase fluide par phénomène de dégazage. Pour répondre au questionnement sur la solubilité, la thèse peut être séparée en trois grandes phases qui sont : l'acquisition d'échantillons expérimentaux à saturation en fluide à haute pression (250 à 10000 bar) et haute température (1200 à 1400°C), l'analyse de ces échantillons (IR, Raman, EPMA, SEM, IMS) et enfin l'élaboration d'un modèle de solubilité. Durant la phase expérimentale, nous avons en plus de la pression et de la température, fait varier les paramètres de fO₂ ainsi que de fH₂. Ces expérimentations nous ont permis de mieux définir les effets importants pour les paramètres de pression et fO₂. La caractérisation d'un contrôle de la solubilité en azote par la fH₂ est une avancée forte qui résout une série d'incohérences notées dans la littérature. Une augmentation de la fO₂ diminue la solubilité de l'azote et entraîne donc du dégazage. A l'opposé une diminution du paramètre de pression, plus particulièrement de pression partielle de N₂ (PN₂) ainsi que du paramètre de fH₂ entraîne également une diminution de la concentration en azote et déclenche le phénomène de dégazage. Suite à toutes ces observations et à l'aide d'une base de données augmentée de nos points expérimentaux, nous avons produit un modèle thermodynamique du phénomène de dégazage. Ce modèle prend en compte trois équilibres décrivant la solubilisation de l'azote dans les liquides silicatés sous la forme de N₂, N₃- et NH₃. Chacune de ces espèces correspond à un mécanisme de solubilisation dans le liquide silicaté différent : N₂ est dissout physiquement dans la porosité ionique du liquide silicaté, N₃-dissout chimiquement dans la structure du liquide silicaté. Ce modèle nous a permis de rationaliser un faisceau d'éléments de la littérature : la concentration en azote sous forme (1) N₂ était reliée uniquement à la PN₂, (2) N₃- à la PN₂ et à la fO₂, et (3) NH₃ à la PN₂ et à la fH₂ devenant l'espèce majoritaire pour des conditions de forte fH₂. Le modèle créé et calibré peut prédire la solubilité de l'azote dans les liquides silicatés dans une large gamme de conditions et peut aussi être inclus dans des modèles de dégazage d'atmosphère planétaire.

Mots clés : Azote, Solubilité, Liquide silicaté, Modélisation, Volatiles

Study of nitrogen solubility in silicate melts under magmatic conditions

The degassing of nitrogen in planetary atmospheres is a phenomenon that is still poorly constrained despite the abundance of this element (i.e. 78% of our atmosphere) and its importance for the origins of life on Earth. To understand the abundance of nitrogen in our atmosphere, it is important to identify its source and the conditions responsible for its presence in the atmosphere. The work of this thesis focused on the study of the solubility of nitrogen in molten silicates under magmatic conditions; solubility being closely linked with magmatic degassing. Solubility corresponds to the maximum nitrogen concentration that a silicate liquid can assimilate for P-T-fO₂ and fH₂ conditions. Beyond this threshold concentration, the silicate liquid becomes saturated and produces a fluid phase through degassing. To answer the question on solubility, the thesis can be separated into three main phases which are: the acquisition of experimental samples at fluid saturation at high pressure (250 to 10,000 bar) and high temperature (1200 to 1400°C), the analysis of these samples (IR, Raman, EPMA, SEM, IMS) and finally the development of a solubility model. During the experimental phase, in addition to pressure and temperature, we varied the parameters of fO₂ as well as fH₂. These experiments allowed us to better define the important effects for the pressure and fO₂ parameters. The characterization of the control of nitrogen solubility by fH₂ is a significant step forward which resolves a series of inconsistencies noted in the literature. An increase in fO₂ reduces the solubility of nitrogen and therefore leads to degassing. On the other hand, a reduction in the pressure parameter, more particularly in the partial pressure of N₂ (PN₂) as well as the fH₂ parameter also leads to a reduction in the nitrogen concentration and triggers the degassing phenomenon. Following all these observations and using a database augmented with our experimental points, we produced a thermodynamic model of the degassing phenomenon. This model takes into account three equilibria describing the solubilization of nitrogen in silicate liquids in the form of N₂, N₃- and NH₃. Each of these species corresponds to a different solubilization mechanism in the silicate liquid: N₂ is physically dissolved in the ionic porosity of the silicate liquid, N₃- is chemically dissolved in the structure of the silicate liquid. This model allowed us to rationalize a bundle of elements from the literature: the nitrogen concentration in the form (1) N₂ was linked only to PN₂, (2) N₃- to PN₂ and fO₂, and (3) NH₃ at PN₂ and fH₂ becoming the majority species for high fH₂ conditions. The created and calibrated model can predict the solubility of nitrogen in silicate liquids under a wide range of conditions and can also be included in models of planetary atmosphere outgassing.

Keywords : Nitrogen, Solubility, Silicate melt, Modeling, Volatiles