UNIVERSITÉ DE LORRAINE

AVERTISSEMENT

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

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

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

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

LIENS

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

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

École doctorale SIReNa

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

THÈSE DE DOCTORAT

présentée et soutenue publiquement le 14 décembre 2021 pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université de Lorraine (spécialité Géosciences), par

Cécile DELIGNY

Origine des éléments volatils et chronologie de leur accrétion au sein du système solaire interne : Apport de l'analyse *in-situ* des achondrites

---

Composition du jury

Directeurs de thèse

Dr. Evelyn Füri
Université de Lorraine, CRPG, CNRS (France)

Dr. Etienne Deloule
Université de Lorraine, CRPG, CNRS (France)

Président du jury

Prof. Bernard Marty
Université de Lorraine, CRPG, CNRS (France)

Rapporteurs

Dr. Lydie Bonal
Institut de Planétologie et d'Astrophysique de Grenoble, OSUG (France)

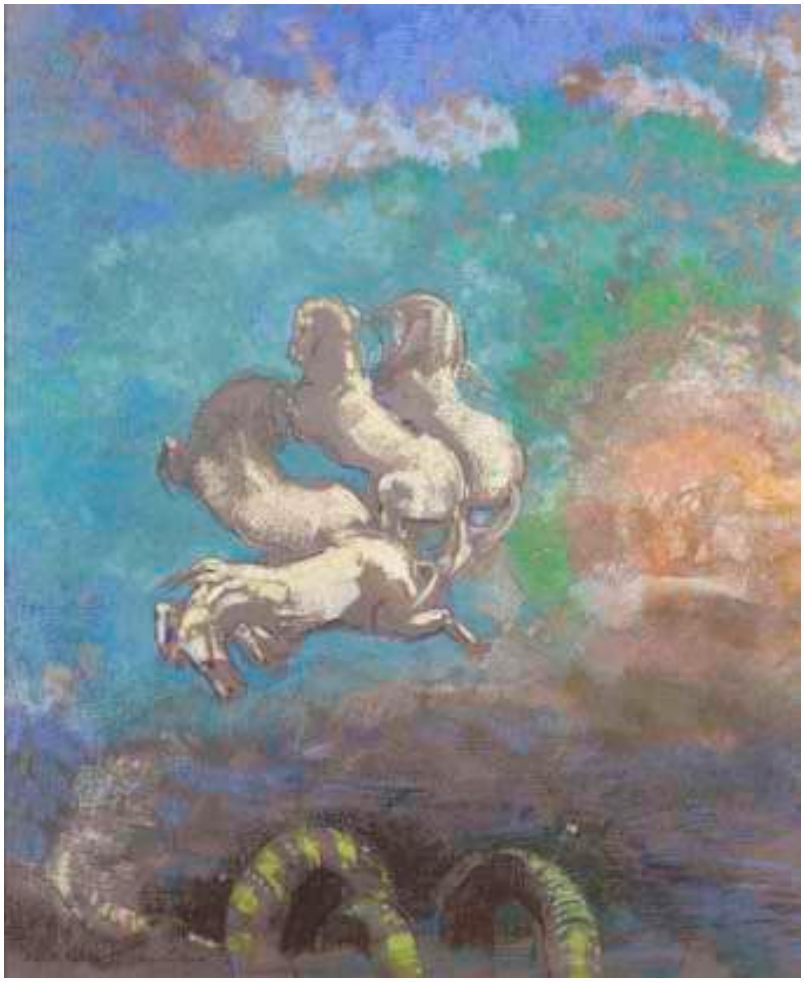
Dr. Ghylaine Quitté
Institut de Recherche en Astrophysique et Planétologie, CNRS (France)

Examinateurs

Dr. Anne Peslier
Jacobs, NASA-Johnson Space Center (USA)

Dr. Laurent Remusat
Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie, MNHN, CNRS (France)

À René Denier, Yves Denier, Jacques Deligny, K. & T^3



Le char d’Apollon, Odilon Redon (Musée d’Orsay)

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier Bernard Marty, Lydie Bonal, Ghylaine Quitté, Anne Peslier et Laurent Remusat d'avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Merci également à Cécile Fabre d'avoir fait partie de mon comité de thèse. Je tiens à remercier Ludovic Ferrière, Addi Bischoff, Anne Peslier, Tim McCoy, Julie Hoskin, Emmanuel Jacquet, Matthieu Gounelle et Mathieu Roskosz pour les prêts d'échantillons précieux.

Evelyn et Etienne, merci de m'avoir fait confiance pour mener à bien cette thèse. Ca a été une aventure riche en rebondissements ! Vous avez su vous montrer disponibles et toujours positifs même quand je l'étais moins. Merci pour votre confiance et votre bienveillance tout au long de ces trois années, j'ai beaucoup appris que ce soit scientifiquement et personnellement. J'ai été ravie de partager cette expérience avec vous, nos réunions et analyses à la sonde ionique vont grandement me manquer. À très bientôt, je l'espère.

Merci, à Lydé de m'avoir donné l'opportunité de faire le M2 à Nancy, je n'aurais sûrement pas fini par faire de la cosmochimie sans toi. Je tiens à remercier l'équipe sonde ionique : Michel, Nordine, Johan, Andrey, Laurette et Yves pour leurs aides précieuses lors de mes nombreux moments de doutes que ce soit lors d'analyses ou de la préparation d'échantillons (plus que capricieux). Nordine, merci pour les longues sessions de formation à la sonde et m'avoir appris l'art des dtfa à 0 ! Merci à Laurette et Johan pour leur patiente, leur bienveillance et de toujours s'être intéressé à ce que je faisais ou tentais de faire à la sonde ionique. Votre bonne-humeur contagieuse, quand je vous croise au 4ème, va me manquer ! Yves, pour toujours être disponible que ça soit pour parler science ou de toutes autres choses. Merci de m'avoir initié aux karaokés japonais, à l'Umechu et j'en passe !

Célia, merci de m'avoir confié l'analyse de tes échantillons et surtout ta bonne humeur communicative. C'est toujours un plaisir de passer te voir pour discuter azote ou autres ! Nos week-ends à la sonde vont vraiment me manquer. A très vite ! Merci également à Rob pour la relecture et la correction de l'anglais de mes papiers. Merci à François pour nos discussions enrichies (en Mg ?) sur les inclusions magmatiques terrestres et extra-terrestres. Tes connaissances ont été plus que précieuses à ma compréhension. Merci à Thomas qui a toujours pris le temps de discuter avec moi que ça soit pour parler science, chat ou F1. Nos RDV hebdomadaires vont me manquer, à très vite ! Merci à Pierre Baillot pour ces blagues et ces connaissances aigues des BMW.

Merci à tous les autres étudiants, techniciens, ingénieurs et chercheurs que j'ai pu croiser au cours de ces trois années. Plus particulièrement à Karine, Jessica, Raph, Camille et Bernard,… pour leur bonne humeur et leur intérêt pour ma thèse. Merci à Isabelle, Aurélie, Joëlle, Cati et Corinne de m'avoir toujours sorti de situation périlleuse comme pour l'impression du manuscrit !

Merci à mes professeurs, Carmela Château, James Darling, Emilie Bruand, Véronique Ansan, qui depuis la licence jusqu'au M1 m'ont beaucoup inspirée et m'ont m'aiguillée petit à petit vers le monde des météorites. Tous les doctorants (Marine B., Gabriel P., Apolline M., Guillaume F., David B., Lionel V., Marion A., Delphine K., Marius H., …) et les post-doc (Marie P., Sylvain B., …) que j'ai pu côtoyer de près ou de loin depuis mon M2 au CRPG ou en conférence. Nos soirées arrosées, restos, week-end(s) dans les vosges et j'en passe vont me manquer.

Merci à mes nombreux co-bureaux du 2ème puis à ceux du 4ème après mon exil. Imène et Matthis ça a été un plaisir de vous avoir à mes côtés pendant deux ans. Valentin et Julien parce que depuis votre départ, c'est quand même un peu moins drôle, il faut être honnête. Merci à Julien de m'avoir fait découvrir l'application l'Equipe, les coups de sang de Benoît Paire et la boîte bleue (on en parle de Réal-PSG ?). À Valentin et son bolide de compétition pour toujours finir à poireauter sur la quatre voies. Également à la future Mme Casola (et à Sherlock) pour m'avoir toujours ouvert votre maison quand j'avais des coups de mou ! Pour finir par la meilleure ? Arbia, ma co-bureau depuis peu (mai 2021 ?), tu es arrivée pile quand j'en avais besoin. Ton coup de crayon légendaire, nos RDV à la place Stan (après 16 hein) vont me manquer… Profite bien du cactus en mon absence, surtout ne pas l'arroser !

Maxime et Nicolas (Tic et Tac ?), les deux plus grands amateurs de chocolats que je connaisse. Merci pour vos corrections (plus que rapide) sur mon manuscrit, nos discussions scientifiques, mais pas que (qu'en est-il du tofu ?). Vous avez toujours su répondre présent dans les moments de doutes, vraiment merci les copains. Au fait on va manger un ramen ? Pierre (ou PC pour Piston Cylindre ?), merci pour ton soutien sans faille, que ça soit à l'escalade ou au travail. Bon courage à toi pour la suite, mais je ne me fais pas vraiment de soucis ! Merci, à Julien Léger de m'avoir ré-appris à grimper, ça a été un plaisir de passer des heures à m'améliorer même si j'ai fini avec une tendinite rotulienne après 5 min de course…

À mes amis qui me suivent parfois depuis le CP. Lydie, parce que ça fait maintenant 23 ans qu'on se connaît et que rien ne change depuis. Jimmy, on est rarement au même endroit au même moment, mais si j'ai besoin, tu es finalement jamais loin. Courage à toi pour la fin de thèse ! Émeline, une amitié si évidente depuis l'Angleterre, je te souhaite plein de réussite au pays du rugby ! Lou, on s'est rencontrés lors d'une année plus que difficile, mais le chemin parcouru prouve qu'ils avaient tort. Merci d'être toujours à l'écoute, positive et disponible. Hâte de te voir soutenir et être à ton tour docteure !

Merci à ma famille, mes grands-mères, mon parrain, ma soeur et Dédé qui m'ont toujours encouragés. Merci, à mes parents, même s'ils ne comprenaient pas toujours pourquoi D'Orbigny, la sonde ionique et l'azote sont extraordinaires et m'émerveillent autant. J'espère que vous êtes fiers, car c'est grâce à vous que j'en suis arrivée là !

J'oublie certainement des personnes que j'ai croisées depuis des années, en tout cas merci à tous et à bientôt !

Résumé 🇫🇷

Les éléments volatils comme l'hydrogène et l'azote contrôlent l'évolution des corps planétaires et de leurs atmosphères, et sont des éléments essentiels au développement de la vie sur Terre. Néanmoins, l'origine des éléments volatils et la chronologie de leur accrétion par les planètes telluriques formées au sein du système solaire interne restent un sujet de débat et de controverse en sciences planétaires. Pour répondre à ces questions, les rapports isotopiques de l'hydrogène (D/H) et de l'azote ($^{15}N/^{14}N$) sont des outils puissants pour tracer l'origine (solaire, chondritique ou cométaire) des éléments volatils piégés par les planètes telluriques. Pour contraindre l'origine(s) des éléments volatils piégés par les planètes rocheuses, nous avons donc mesuré les teneurs et les compositions isotopiques de l'hydrogène et de l'azote par microsonde ionique (LGSIMS) dans des achondrites (angrites, météorites maritennes et aubrites) qui proviennent d'astéroïdes différenciés ou de planètes qui sont considérés s'être formés dans le système solaire interne. Ces météorites conservent un enregistrement des étapes initiales de la formation de leurs corps parents et peuvent imposer des contraintes quant à l'évolution précoce des éléments volatils planétaires. L'analyse in-situ par SIMS est une technique quasi-non-destructive, qui permet de mesurer la teneur et la composition isotopique des éléments volatils de différentes phases dans des échantillons terrestres, extraterrestres et synthétiques. Le développement récent du protocole d'analyse de l'azote dans les échantillons silicatés par sonde ionique nous permet de caractériser des objets de la taille d'une dizaine de microns, tels que des inclusions vitreuses. Au cours de cette thèse, les éléments volatils ont été mesurés dans des inclusions magmatiques piégées dans des minéraux et dans les verres interstitiels. Bien que l'analyse de l'azote dans des aubrites n'a pas pu aboutir, les analyses réalisées sur des météorites martiennes et des angrites ont permis de mettre en évidence la présence de quantité importante d'eau et d'azote au sein de ces météorites et de leurs corps parent. En particulier, l'étude des angrites et plus précisément de la météorite D'Orbigny nous a permis de mettre en évidence la présence d'eau et d'azote ayant des compositions isotopiques similaires à celles des météorites primitives formées dans le système solaire externe (i.e., chondrites carbonées de type CM). Ces résultats impliquent que ces éléments volatils étaient présents ~4 millions d'années après la formation des CAIs (i.e., premiers solides à se former) dans le système solaire interne et ont pu être piégés par les planètes telluriques lors de leur formation. De plus, l'analyses des météorites martiennes et plus particulièrement de Chassigny a révélé la présence d'azote ayant une composition isotopique chondritique.

Abstract

Volatile elements such as hydrogen and nitrogen control the evolution of planetary bodies and their atmospheres, and are essential elements for the development of life on Earth. Nevertheless, the origin of volatile elements and the timing of their accretion by terrestrial planets formed in the inner solar system remains a subject of debate and controversy in planetary science. To answer these questions, the isotopic ratios of hydrogen (D/H) and nitrogen ($^{15}N/^{14}N$) are powerful tools to trace the origin (solar, chondritic or cometary) of volatile elements trapped in planetary bodies. Therefore, to constrain the source(s) of volatile elements trapped in rocky planets, we analyzed hydrogen and nitrogen contents and isotopic compositions by ion microprobe (LGSIMS) in achondrites that originate from asteroids or from planets that are assumed to have formed in the inner solar system. These meteorites preserve a record of the initial stages of the formation of their parent bodies and can constrain the early evolution of planetary volatile elements. In-situ analysis by SIMS is a quasi-non-destructive technique, which permits to measure the abundance and the isotopic composition of volatile elements of different phases in terrestrial, extraterrestrial and synthetic samples. The recent development of the protocol of nitrogen analysis in silicate samples by ion probe allows us to target tens of micron-sized objects (i.e., glassy melt inclusions). Volatile elements were measured in melt inclusions trapped in minerals and in interstitial glasses. Although the analysis of nitrogen in aubrites was unsuccessful, the analysis performed on Martian meteorites and angrites revealed the presence of a large amount of water and nitrogen within these meteorites. In particular, the study of angrites and more precisely the meteorite D'Orbigny allowed us to highlight the presence of water and nitrogen having isotopic composition similar to those of the primitive meteorites formed in the outer solar system (i.e., CM-like carbonaceous chondrites). These results imply that these volatile elements must have been present in the inner solar system within the first ~4 Ma after CAI formation (i.e., the first solids to form in the solar system) and may have been trapped by the terrestrial planets during their formation. Furthermore, the analysis of Martian meteorites and more particularly of Chassigny revealed the presence of nitrogen with an isotopic composition similar to the chondritic reservoir.

Table des matières

Introduction générale **15**

Chapitre 1 : Introduction

I. Les constituants du système solaire **19**

1) Formation du système solaire 19

2) Les météorites primitives 21

3) Les météorites différenciées 22

4) Les comètes 24

II. Évolution du disque d'accrétion **26**

1) La ligne de glace et la « *tar-line* » 26

2) La dichotomie *NC-CC* 28

3) Les échanges entre le système solaire interne et externe 30

III. Variations isotopiques des éléments volatils (H, N) au sein du système solaire **32**

1) L'eau et l'azote dans les chondrites 33

2) L'eau et l'azote dans les comètes 36

3) L'eau et l'azote dans les achondrites 37

4) L'eau et l'azote terrestre 39

IV. Pourquoi et comment étudier les achondrites ? **42**

Chapitre 2 : Techniques analytiques

I. Préparation des échantillons **47**

II. Microscope électronique à balayage (SEM - Scanning Electron Microscopy) **49**

III. Microsonde électronique (Electron Probe MicroAnalyzer - EPMA) **52**

IV. Sonde ionique 1280-HR2 (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS) **54**

1) Principe de fonctionnement 54

2) Colonne primaire 56

3) Colonne secondaire 57

4) Détection 59

5) Calibration des mesures élémentaires et isotopiques 62

V. Mesures des isotopes des éléments volatils (N, H) par sonde ionique dans les achondrites **63**

1) Mesure de l'azote par sonde ionique 65

2) Mesure de l'hydrogène par sonde ionique sous la forme $^{17}O^{1}H^{-}$ et $^{16}OD^{-}$ 73

VI. Effets de spallation **77**

Chapitre 3 : Les angrites

I. Introduction du chapitre **81**

II. L'azote et l'hydrogène dans les angrites **82**

1) Résultats 82

2) Discussion 83

3) Conclusion 85

III. Article publié dans GCA en 2021 **85**

1) Introduction 86

2) Materials and methods 87

3) Results 91

4) Discussion 93

5) Conclusions 96

Chapitre 4 : Les météorites martiennes

I. Introduction **114**

II. Material and Methods **118**

1) Sample preparation and imaging 118

2) Electron Probe Microanalysis (EPMA) 120

3) Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) 120

4) Corrections for cosmogenic ^{15}N 121

III. Results **122**

1) Nitrogen concentrations and isotopic ratios in Chassigny 122

2) Nitrogen concentrations and isotopic ratios in nakhlites 123

IV. Discussion **124**

1) Significance of melt inclusions in Chassigny 124

2) Nitrogen isotopic variations in nakhlites 127

V. Conclusions **130**

VI. Supplementary materials **131**

Chapitre 5 : Les aubrites

I. Description générale des aubrites **143**

II. Modèles et âges de formation des aubrites **143**

III. L'importance d'étudier les aubrites **145**

IV. Analyses et limites rencontrées lors de la thèse **145**

1) Mesure de l'azote sous la forme $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$ **147**

2) Mesure de l'azote sous la forme $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ **147**

V. Conclusion **147**

Chapitre 6 : Conclusions et perspectives

I. Etude des angrites **151**

II. Etude des météorites martiennes **152**

III. Etude des aubrites **153**

IV. Conclusion générale **154**

V. Collaborations **155**

Références bibliographiques **159**

Annexes

Annexe A : Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation 177

Annexe B : Nitrogen isotope fractionation during magma ocean degassing: tracing the composition of early Earth's atmosphere 199

Annexe C : In situ quantification of the nitrogen content of olivine-hosted melt inclusions from Klyuchevskoy volcano (Kamchatka): Implications for nitrogen recycling at subduction zones 223

Liste des figures

Chapitre 1 : Introduction

1.1 : Age d'accrétion de différents objets du système solaire 20

1.2 : Représentation de la position de la « *tar-line* » et de la ligne de glace 27

1.3 : Anomalies isotopiques du ε^{54}Cr en fonction du ε^{50}Ti mesurées dans des objets du système solaire 29

1.4 : Illustration de trois scénarios principaux d'évolution du système solaire interne 32

1.5 : ^{15}N/^{14}N en fonction du rapport D/H mesurés dans les objets du système solaire 33

1.6 : D/H mesuré en roche totale, dans des minéraux hydratés et dans la matière organique insoluble des chondrites 35

1.7 : ^{14}N/^{15}N des objets du système solaire en fonction de la distance héliocentrique 36

1.8 : Anomalies isotopiques du Δ^{17}O, ε^{48}Ca, ε^{50}Ti, ε^{54}Cr mesurées dans des météorites primitives et différenciées, des satellites et des corps planétaires 39

Chapitre 2 : Techniques analytiques

2.1 : Exemple d'un échantillon préparé dans une bague d'aluminium 48

2.2 : Différents types de faisceaux émis lors de l'analyse d'un échantillon au MEB 50

2.3 : Exemple de cartographie BSE et multi-élémentaire de D'Orbigny (section N1) 51

2.4 : Représentation schématique de la sonde électronique 53

2.5 : Processus d'ablation de l'échantillon par un faisceau primaire 54

2.6 : Sonde ionique Cameca 1280-HR2 55

2.7 : Tableau périodique des éléments illustrant les ions secondaires généralement mesurés en fonction de la source utilisée 56

2.8 : Colonne primaire de la sonde ionique Cameca 1280-HR2 57

2.9 : Effets du secteur électrostatique et du secteur magnétique sur les ions secondaires 59

2.10 : L'importance de la résolution en masse 61

2.11 : Exemple de mesure instable dans une inclusion vitreuse de D'Orbigny 64

2.12 : Spectres de masse à haute résolution effectués sur le standard CB2#1 pour les masses 41 et 42 67

2.13 : Droite de calibration de l'azote obtenue lors d'une session d'analyse à la sonde ionique 68

2.14 : Variation du $\delta^{15}N$ calculé pour les matériaux de référence 69

2.15 : Spectres de masse à haute résolution à la masse 31 effectués dans des inclusions magmatiques de la météorite D'Orbigny 70

2.16 : Cartographies chimiques du phosphore réalisées avec un MEB dans la météorite D'Orbigny 71

2.17 : Droite de calibration de l'hydrogène obtenue lors d'une session d'analyse à la sonde ionique 74

Chapitre 3 : Les angrites

Fig. 1 : Images de D'Orbigny et Sahara 9955 au MEB 88

Fig. 2 : Cartographies de la répartition du phosphore dans D'Orbigny 89

Fig. 3 : Spectres de masse à haute résolution à la masse 31 dans les inclusions vitreuses de D'Orbigny 90

Fig. 4 : $\delta^{15}N$ en fonction de la teneur en azote et du Mg# mesurés dans D'Orbigny 92

Fig. 5 : δD en fonction de la teneur en eau mesurée dans deux angrites 92

Fig. 6 : $\delta^{15}N$ en fonction de l'inverse de la teneur en azote mesuré dans D'Orbigny 93

Fig. 7 : $\delta^{15}N$ en fonction du δD de D'Orbigny en comparaison aux chondrites, au manteau terrestre et aux comètes 94

Fig. 8 : Scénarios pour expliquer la composition isotopique de l'azote et de l'hydrogène mesurés dans D'Orbigny 95

Fig. S1 : Droite de calibration de l'azote lors des analyses SIMS 102

Fig. S2 : Variation du $\delta^{15}N$ des standards lors des mesures SIMS 102

Fig. S3 : Droite de calibration de l'hydrogène lors des analyses SIMS 103

Fig. S4 : Variation du δD des standards lors des mesures SIMS 103

Chapitre 4 : Les météorites martiennes

4.1 : Images de Chassigny au MEB 119

4.2 : Images de différentes nakhlites au MEB 119

4.3 : $\delta^{15}N$ en fonction de la teneur en azote mesuré dans les inclusions vitreuses de Chassigny 122

4.4 : $\delta^{15}N$ en fonction de la teneur en azote mesuré dans les inclusions vitreuses et la mésostase de quatre différentes nakhlites 123

4.5 : $\delta^{15}N$ en fonction de l'inverse de la concentration en azote de Chassigny 126

4.6 : $\delta^{15}N$ en fonction de l'inverse de la concentration en azote des nakhlites 127

S1 : Droite de calibration de l'azote lors des analyses SIMS 132

S2 : Variation du $\delta^{15}N$ des standards lors des mesures SIMS 132

S3 : Cartographies de la répartition du phosphore dans la mésostase de deux nakhlites 133

S4 : Spectres de masses à haute résolution à la masse 31 dans une olivine et la mésostase de Y 000593 133

S5 : Image d'une inclusion partiellement recristallisée de Chassigny au MEB 134

S6 : Image d'une inclusion partiellement recristallisée de Nakhla au MEB 134

Chapitre 5 : Les aubrites

5.1 : $\delta^{17}O$ en fonction du $\delta^{18}O$ mesurés dans neuf aubrites 144

5.2 : Image de Shallowater au microscope optique 146

Liste des tableaux

Chapitre 2 : Techniques analytiques

2.1 : Liste des échantillons étudiés et analysés lors de cette thèse 47

2.2 : Matériaux de référence utilisés lors des analyses de microsonde électronique 52

2.3 : Tableau récapitulatif des conditions analytiques utilisées pour mesurer l'azote et l'hydrogène par sonde ionique 64

2.4 : Matériaux de référence utilisés lors des mesures de l'azote sous forme NO^- par sonde ionique 66

2.5 : Matériaux de référence utilisés lors des mesures de l'hydrogène sous forme OH^- par sonde ionique 76

Chapitre 3 : Les angrites

TS1 : Compositions élémentaires des différentes phases de la météorite D'Orbigny 104

TS3 : Récapitulatif des compositions isotopiques (δD, $\delta^{15}N$) des différents types de comètes 104

TS4 : Estimation de la teneur en eau de la source de D'Orbigny 105

TS2 : Teneurs et rapports isotopiques de l'azote et de l'hydrogène mesurés dans D'Orbigny et Sahara 99555 107

Chapitre 4 : Les météorites martiennes

TS1 : Teneurs et rapports isotopiques de l'azote mesuré dans Chassigny et cinq nakhlites 135

TS2 : Intensité des signaux de $^{27}Al^-$, $^{30}Si^-$, $^{14}N^{16}O^-$, $^{15}N^{16}O^-$ et $^{16}O_2^-$ dans les inclusions vitreuses de Chassigny 138

Introduction générale

Les éléments hautement volatils comme l'hydrogène et l'azote contrôlent l'évolution des corps planétaires et de leurs atmosphères, et sont des éléments essentiels au développement de la vie sur Terre. Néanmoins, l'origine des éléments volatils et la chronologie de leur accrétion par les planètes formées au sein du système solaire interne restent un sujet de débat et de controverse en sciences planétaires. Les isotopes de l'hydrogène (D/H) et de l'azote ($^{15}N/^{14}N$) offrent un outil puissant pour tracer l'origine des éléments volatils piégés par les planètes telluriques (origine solaire, météoritique ou cométaire), car la proportion relative de leurs deux isotopes varie considérablement au sein du système solaire. De ce fait, les analyses isotopiques de l'hydrogène et de l'azote dans des météorites différenciées d'âges bien contraints, et si possible peu altérées, peuvent aider à mieux identifier la ou les source(s) des volatils ainsi que la chronologie d'accrétion de ces éléments au sein des corps planétaires lors de leur formation.

L'objectif principal de cette thèse est d'étudier l'abondance des éléments volatils (H, N) ainsi que leurs rapports isotopiques (D/H et $^{15}N/^{14}N$) dans diverses achondrites, telles que les angrites, les météorites martiennes ou encore les aubrites. Ces objets conservent un enregistrement des étapes initiales de la formation de leurs corps parents et peuvent ainsi imposer des contraintes quant à l'évolution précoce des éléments volatils planétaires. L'enjeu de ce projet est d'étudier des échantillons d'achondrites peu altérées contenant des inclusions vitreuses encapsulées dans des minéraux et/ou du verre interstitiel pour analyser *in-situ* par microsonde ionique (SIMS) les isotopes de l'hydrogène et l'azote. Le développement récent du protocole d'analyse de l'azote dans les échantillons silicatés par sonde ionique nous permet de mesurer des objets de la taille d'une dizaine de microns (telles que les inclusions vitreuses) pour l'analyse de l'abondance de l'azote ainsi que de ses deux isotopes.

Le Chapitre 1 de ce manuscrit est consacré au contexte scientifique. La première partie du chapitre retrace la formation du système solaire et des différents objets qui le composent. La seconde partie est axée sur les propriétés physico-chimiques et dynamiques du disque d'accrétion qui ont une incidence directe sur la distribution des éléments volatils comme l'hydrogène et l'azote lors des premiers millions d'années. La troisième partie décrit la répartition chimique et isotopique des éléments volatils dans le système solaire actuel. De plus, cette partie est particulièrement axée sur la composition isotopique de l'hydrogène et de l'azote terrestre afin de comprendre quelle(s) source(s) ont contribué à apporter ces éléments à la Terre. La dernière partie explique en détails quels objets et quelles phases peuvent être analysées dans les météorites différenciées pour nous permettre de mieux comprendre quand et comment les éléments volatils ont pu être accrétés par les corps planétaires formés dans le système solaire interne.

Le Chapitre 2 est consacré à la description, la préparation et l'analyse des échantillons par différentes techniques (e.g., microscope électronique à balayage, sondes électronique et ionique). Dans un premier temps, il est question de la préparation minutieuse des échantillons pour éviter une contamination terrestre de l'hydrogène et l'azote.

Dans un second temps, je détaille comment la composition chimique des phases est obtenue afin de les analyser par la suite à la sonde ionique. La suite du chapitre explique le fonctionnement de la sonde ionique 1280-HR2 et son utilité pour déterminer la répartition spatiale de l'hydrogène et de l'azote dans les achondrites. Les techniques d'analyses *in-situ* de l'hydrogène et de l'azote sont ensuite détaillées. Une partie est consacrée aux interférences isobariques possibles, qui lorsqu'elles existent peuvent induire une surestimation artificielle des rapports isotopiques de l'azote. La fin du chapitre détaille les effets de spallation (et leurs corrections) qui peuvent eux aussi fausser les rapports isotopiques mesurés de l'azote et de l'hydrogène.

Le Chapitre 3 traite de l'analyse *in-situ* de l'azote et de l'hydrogène par sonde ionique dans les angrites (achondrites). Dans un premier temps, une courte introduction permet d'expliquer pourquoi ce type d'objet a été analysé. En effet, les angrites sont des météorites différenciées qui proviennent d'un corps parent formé tôt dans le système solaire interne. Plus particulièrement, les angrites D'Orbigny et Sahara 99555 possèdent de nombreuses inclusions vitreuses contenant de grandes quantités d'eau et d'azote. Ces objets ne sont pas altérés et ne présentent pas d'évidence de métamorphisme d'impact, ce qui implique que les éléments volatils piégés dans ces météorites n'ont pas subi de modification depuis leur formation. Dans la seconde partie un résumé permet de présenter les résultats principaux des mesures *in-situ* des éléments volatils dans les angrites ainsi que leurs implications. Pour finir, l'article publié dans le journal Geochimica et Cosmochimica Acta en 2021 est inséré ainsi que les informations supplémentaires du papier.

Le Chapitre 4 est consacré à une étude des météorites martiennes, dans le but de déterminer la signature isotopique de l'azote dans le réservoir des chassignites et nakhlites. La première partie du chapitre est consacrée à une introduction générale expliquant pourquoi nous avons souhaité réaliser cette étude. Mars est un embryon planétaire qui s'est formé tôt dans l'histoire du système solaire et peut ainsi permettre de mieux comprendre la distribution des éléments volatils lors des premiers stades de formation des planétésimaux. La seconde partie du chapitre est sous la forme d'un article scientifique qui sera soumis par la suite au journal Geochimica et Cosmochimica Acta.

Le Chapitre 5 explique pourquoi nous avons choisi de mesurer l'azote dans un troisième groupe d'achondrites appelées les aubrites. Les aubrites sont des météorites provenant d'un ou plusieurs corps parents accrétés tôt dans le système solaire interne, et très probablement formées à partir de matériaux similaires aux chondrites à enstatite. Nous souhaitons mesurer l'azote dans différentes phases de trois aubrites : dans les phases amorphes (i.e., inclusion vitreuse et verre), dans les minéraux et enfin dans du métal. Cependant, les échantillons analysés étaient sous forme de lames minces ou de sections polies montées en résine. Malgré nos efforts, il n'a pas été possible de réaliser des mesures dans les différentes phases, suite à l'impossibilité de compenser les charges positives et négatives à la surface des échantillons.

Pour finir, le Chapitre 6 dresse un bilan de cette thèse en reprenant les conclusions des deux grandes parties et en présentant les perspectives envisagées, ainsi que les différentes collaborations effectuées durant ces trois dernières années.

CHAPITRE 1

Introduction

Table des matières

I. Les constituants du système solaire **19**
1) Formation du système solaire 19
2) Les météorites primitives 21
3) Les météorites différenciées 22
4) Les comètes 24
II. Évolution du disque d'accrétion **26**
1) La ligne de glace et la « tar-line » 26
2) La dichotomie NC-CC 28
3) Les échanges entre le système solaire interne et externe 30
III. Variations isotopiques des éléments volatils (H, N) au sein du système solaire **32**
1) L'eau et l'azote dans les chondrites 33
1.1. Les chondrites à enstatite 34
1.2. Les chondrites ordinaires 34
1.3. Les chondrites carbonées 35
2) L'eau et l'azote dans les comètes 36
3) L'eau et l'azote dans les achondrites 37
3.1. Les angrites 37
3.2. Les météorites martiennes 37
3.3. Les aubrites 38
4) L'eau et l'azote terrestre 39
IV. Pourquoi et comment étudier les achondrites ? **42**

I. Les constituants du système solaire

1) Formation du système solaire

Le système solaire s'est formé à partir de l'effondrement d'une partie d'un nuage moléculaire géant composé de gaz (99 %) et de poussières interstellaires pré-existantes (1 %; Suess, 1965; Bermingham et al., 2020). En raison de la conservation du moment cinétique, un disque en rotation appelé disque d'accrétion ou disque protoplanétaire s'est formé autour d'une proto-étoile (Bonanno et al., 2002). Au cours de l'histoire du disque d'accrétion, le moment angulaire a été transporté vers l'extérieur, tandis qu'une masse importante a été transportée vers l'intérieur et s'est accumulée sur la proto-étoile et/ou a été perdue lors des processus de photo-évaporation (e.g., Williams et Cieza, 2006). Les processus au sein de ce disque permettent de faire évoluer la matière initialement présente, des phases solides peuvent se condenser à partir de la phase gazeuse et s'agglomérer pour former des corps de plus en plus gros tels que des astéroïdes et des planètes. La faible fraction de poussière présente dans le disque d'accrétion conservée est représentée par les planètes actuelles et les astéroïdes (e.g., Lodders, 2003; Lodders et Amari, 2005). Dans la partie externe du disque d'accrétion, d'autres objets peuvent également se former à partir de l'accrétion de quantités importantes de matière interstellaire (i.e., comètes).

Les mouvements des petites particules de poussières sont liés à celui du gaz (Charnoz et al., 2011). Les petites particules sont transportées à travers le disque par diffusion turbulente, jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille suffisante par coagulation pour se découpler du gaz. Le mouvement d'objets (~1 m) est alors contrôlé par des processus gravitationnels. Cependant, il existe de nombreux mécanismes qui inhibent la croissance des objets dans le disque d'accrétion, comme par exemple le processus de rebond ou celui de la fragmentation des particules lors des collisions (e.g., Dominik et Tielens, 1995; Paszun et Dominik, 2009). La présence de glace d'eau et de matières organiques se trouvant à la surface des grains de poussière permet d'augmenter leurs adhérences, favorisant ainsi la croissance rapide d'objets de taille décimétrique (Ros et Johansen, 2013). À des températures suffisamment basses, les glaces riches en éléments volatils ont joué un rôle essentiel dans la formation des planètes en favorisant la coagulation des grains de poussière recouverts de glace (e.g., Wang et al., 2005). De plus, la vitesse radiale des grosses particules dans le disque est dépendante de leur taille, et est maximale pour les particules de taille métrique. Cela pose donc une limite au temps d'accrétion permis pour les planétésimaux, nécessitant alors une croissance rapide pour ne pas migrer rapidement vers l'étoile centrale. De ce fait, il est proposé que des mécanismes permettent de former des planétésimaux de grandes tailles rapidement (e.g., par *streaming instability*, Youdin et Goodman, 2005; Johansen et Youdin, 2007). Ceux-ci peuvent ensuite se fragmenter pour donner des corps de plus petite taille ce qui est en adéquation avec la taille des objets de la ceinture principale d'astéroïdes (Morbidelli et al., 2009).

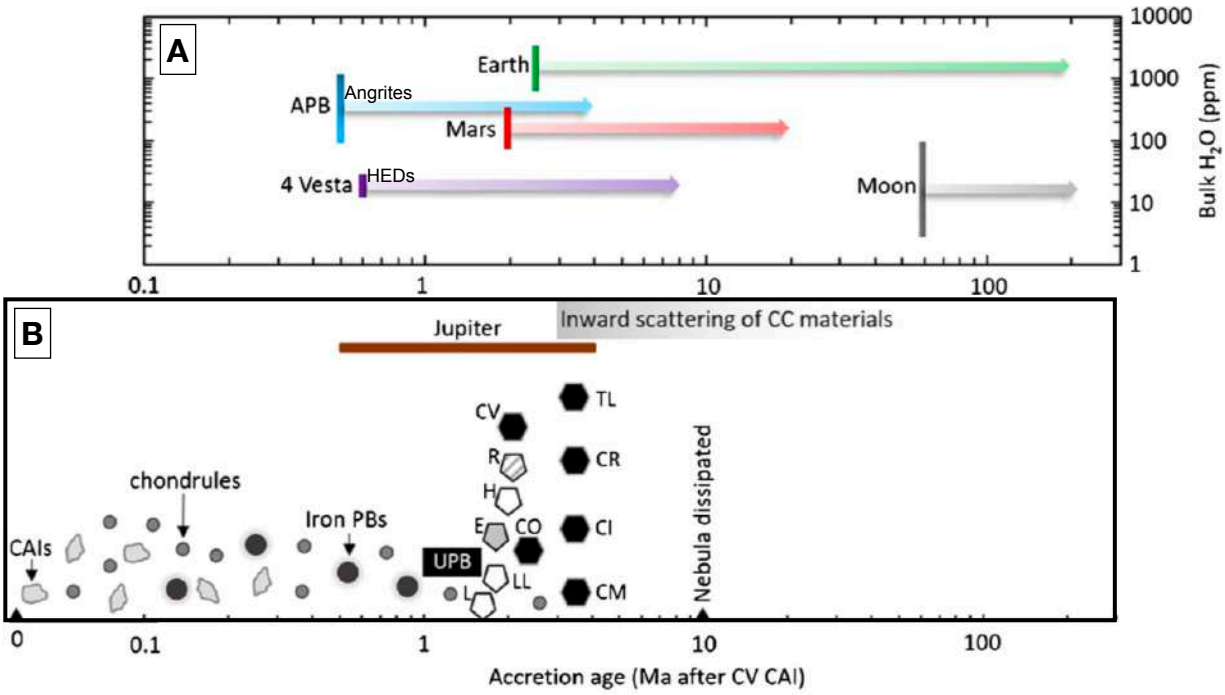


Figure 1.1 : (a) Teneur estimée en eau en fonction de l'âge d'accrétion (Ma) de planètes (Terre, Mars), satellite (Lune) et de planétésimaux (Vesta 4, Corps parent des angrites ou APB); (b) Age d'accrétion (Ma) des composants des chondrites (CAI et chondres) et de leur corps parent (chondrites carbonées de type CV, CO, CI, CM, CR et Tagish Lake; les chondrites ordinaires de type H, L et LL; les chondrites à enstatite de type E; et les chondrites de type R). Figure modifiée d'après McCubbin et Barnes, 2019.

Les premiers solides à se former dans le disque d'accrétion sont ceux des inclusions réfractaires riches en calcium et en aluminium (i.e., CAIs), qui ont un âge absolu Pb-Pb de 4567.3 ± 0.16 millions d'années (Ma; Figure 1.1b; Amelin et al., 2010; Connelly et al., 2012). Ces inclusions réfractaires sont les objets les plus anciens datés à ce jour et sont considérées comme le début du système solaire (Chaussidon et Liu, 2015). Dans la suite du manuscrit, tous les âges relatifs référencés seront définis en fonction de celui des CAIs, considéré alors comme t = 0.

La majorité des météorites proviennent de la ceinture d'astéroïdes, qui est région du système solaire située entre les orbites de Mars et de Jupiter. La ceinture d'astéroïdes fournit ainsi l'échantillonnage direct, cependant incomplet des objets formés dans le système solaire. On peut distinguer deux groupes majeurs d'astéroïdes identifiés par les météorites primitives et non différenciées qui sont restées quasi inchangées depuis leur formation, et les météorites différenciées dont le corps parent a subis une différenciation métal-silicate. Ainsi, les météorites primitives et différenciées nous donnent des indications différentes, mais essentielles, car elles se forment à des périodes de temps différentes et probablement dans des régions du disque distinctes (Figure 1.1).

2) Les météorites primitives

Les météorites primitives ou chondrites sont des météorites qui ont subi peu ou pas de modifications depuis leur formation. Ces météorites sont des objets uniques qui permettent de mieux comprendre les conditions environnementales prévalant dans la région de leur accrétion. Cependant, les chondrites ont pu subir de l'altération aqueuse ou du métamorphisme thermique modifiant ainsi partiellement leur composition initiale (e.g., Browning et al., 1996; Rubin et al., 2007; Brearley, 2006; Huss et al., 2006). Les chondrites sont composées de trois constituants principaux : les inclusions réfractaires, les chondres et la matrice (Scott & Krot, 2014).

Les inclusions réfractaires (i.e., CAIs - *Calcium-Aluminium-rich Inclusion* et AOAs - Amiboid Olivine Agregate; Krot, 2019) sont des phases formées à haute température directement à partir de la condensation du gaz présent dans le disque d'accrétion (e.g., Larimer, 1967; Grossman, 1972; Ebel et Grossman, 2000; Davis et Richter, 2014). La minéralogie primaire réfractaire ainsi que l'enrichissement en ^{16}O des CAIs indiquent que ces inclusions ont hérité leur composition d'une seule région spatiale (McKeegan et al., 1998; Guan et al., 2000; Fagan et al., 2001; MacPherson et al., 2005). L'analyse des échantillons de la mission Genesis a permis de montrer que le soleil était riche en ^{16}O et, par conséquent, que les CAIs se sont très probablement formés près du Soleil (McKeegan et al., 2011). De plus, ces objets ce sont formés pendant une période très courtes au début du système solaire (MacPherson et al., 2012; Mishra et Chaussidon, 2014).

Les chondres sont des sphères/billes silicatées, de taille micrométrique (~500 µm de diamètre en moyenne, Friedrich et al., 2015; Connolly et Jones, 2016) qui ont été partiellement ou complètement fondues avant leur incorporation au sein d'un corps parent (e.g., Scott et Krot, 2005; Connolly et Jones, 2016; Libourel et Portail, 2018). La majorité des chondres se sont formés entre ~1 et ~3 Ma après la formation des CAIs (Figure 1.1b; e.g., Villeneuve et al., 2009; Ushikubo et al., 2013; Pape et al., 2019). La formation des chondres (i.e., scénario d'origine nébulaire *vs* origine planétaire) est encore très débattue (e.g., Hewins et al., 2005; Libourel et Krot, 2007; Libourel et Portail, 2018; Marrocchi et al., 2019; Piralla et al., 2021).

La matrice des chondrites est riche en éléments volatils (H, N) par rapport aux inclusions réfractaires et aux chondres. La matrice contient des matériaux qui se sont accumulés à divers endroits dans le disque protoplanétaire (Le Guillou et al., 2015; Remusat et al., 2006, 2019). Ce mélange à grains fins peut être recuit lors d'évènements thermiques ayant lieu sur le corps parent. Dans les corps parents qui n'ont pas subi de métamorphisme thermique, la matrice montre généralement des signes d'altération aqueuse, par exemple sous la forme de phases minérales secondaires telles que les carbonates, des sulfates et des phyllosilicates (Brearley, 2006). La matrice des chondrites préserve les grains présolaires qui sont des matériaux créés avant que le système solaire ne se soit formé (Kruijer et al., 2020a; Kleine et al., 2020).

Les grains pré-solaires se présentent sous diverses formes : nano-diamants, SiC, graphite, carbures dans le graphite, grains métalliques dans le graphite, Si_3N_4, corindon, spinelle, hibonite et TiO_2 (Lodders et Amari, 2005). La conservation de ce type de grains dans certaines météorites primitives témoigne de la résistance chimique des grains et leur capacité à résister aux processus d'altération et de formation du corps parent (Bermingham et al., 2020). En revanche, les météorites différenciées ne conservent pas les grains pré-solaires à cause des processus de différenciation, cependant les signatures isotopiques sont préservées.

Les chondrites sont divisées en trois classes selon leur minéralogie, leur composition chimique et isotopique (Scott et Krot, 2014): i) les chondrites carbonées (i.e., avec les groupes CI, CM, CO, CV, CK, CR, CB, CH); ii) les chondrites ordinaires (i.e., avec les groupes H, L, LL); et iii) les chondrites à enstatite (i.e., avec les groupes EH, EL). Les chondrites carbonées de type CI ont une composition en éléments réfractaires (e.g., Al), chalcophiles (e.g., S) et modérément volatils (e.g., Na) identique à celle de la protosphère solaire, à l'exception des éléments volatils (e.g., H, C, N; McSween, 1999; Anders & Grevesse, 1989; Scott et Krot, 2005). Ces météorites sont donc considérées comme les météorites les plus primitives identifiées à ce jour. Inversement, les chondrites CI sont aussi les plus hydratés (Kerridge, 1985; Vacher et al., 2020). Les chondrites sont des objets précieux pour remonter à la composition initiale du disque lors des premiers millions d'années du système solaire.

3) Les météorites différenciées

Les météorites différenciées (achondrites, météorites de fer et lithosidérites) proviennent de planètes, de satellites ou d'astéroïdes qui ont subi des modifications chimiques et physiques depuis leur formation. Les planétésimaux qui se sont formés au cours des deux premiers millions d'années après la formation des CAIs ont pu se différencier grâce au chauffage radioactif d'isotopes à courte durée de vie tel que l'aluminium 26, le fer 60, le samarium 146, le plutonium 244 et l'hafnium 182 (e.g., Urey 1955, Fish et al., 1960; Lee et al., 1976; Elkins-Tanton, 2012). L'aluminium 26 est la source de chaleur à courte durée de vie (0.717 millions d'années) la plus efficace pour permettre de chauffer un corps, ce qui implique que seuls les planétésimaux formés jusqu'au plus tard ~2 millions d'années après la formation des CAIs vont pouvoir fondre grâce à l'aluminium 26 qu'ils auront accumulés (Elkins-Tanton et al., 2011). Plus l'accrétion est précoce, plus la proportion d'aluminium 26 et d'autres radionucléides à vie courte est élevée, et donc plus le corps est susceptible de subir une fusion à grande échelle. Les impacts entre embryons planétaires permettent également de produire de la chaleur (e.g., Safronov 1969; Wetherill 1980; Halliday et al. 2001). Ces apports de chaleur permettent la fusion puis la différenciation de planétésimaux afin de former un noyau métallique, un manteau silicaté et une croûte (Lee et al., 1976; Kleine et al. 2002). Les météorites différenciées sont des fragments de ces planétésimaux.

L'utilisation de géochronomètres isotopiques permet d'obtenir l'âge des objets que l'on souhaite dater. En fonction du géochronomètre utilisé et de sa demi-vie nous allons pouvoir dater des processus qui ont lieu à des échelles de temps différentes (Kleine et al., 2009). Par exemple, le radiochronomètre Hafnium-Tungstène (Hf-W) est adapté pour déterminer les échelles de temps d'accrétion et de différenciation planétaire. L'hafnium et le tungstène ont un comportement géochimique différent lors de la différentiation planétaire (ségrégation métal-silicate) ce qui rend ce chronomètre particulièrement utile pour étudier les échelles de temps de formation du noyau (Hf : lithophile et W : sidérérophile; Lee et Halliday, 1995; Harper et Jacobsen, 1996; Kleine et al., 2009). Les données isotopiques radiogéniques des météorites fournissent les meilleures contraintes sur les échelles de temps d'accrétion des protoplanètes (Halliday et Kleine, 2006). Lors de la différenciation planétaire, une température suffisamment élevée permet au métal liquide composé en partie de fer et de nickel de migrer par densité, permettant alors de former un noyau métallique, laissant un manteau et une croûte principalement formés de silicates. Les corps parents des achondrites sont supposées s'être accrétés à partir de matériaux similaires aux chondrites, qui n'ont pas été préservés lors de la différentiation planétaire.

Les achondrites sont des météorites différenciées qui proviennent de la surface d'astéroïdes, de satellites ou de planètes qui ont subit une fusion puis une différenciation (McSween, 1999). Il existe également des achondrites primitives (Lodranite, acapulcoite et winonaite) qui sont considérées comme des objets intermédiaires entre les chondrites et les achondrites, et proviendraient de corps formés dans le système solaire interne (Bischoff, 2001; Kruijer et al., 2020).

Au sein des achondrites, il existe sept groupes définis selon leur composition isotopique en oxygène, en chrome et en titane (à l'exception des météorites lunaires). Trois classes d'achondrites proviennent de corps identifiés : (a) les SNCs (Shergottites-Nakhlites-Chassignites et ALH 84001) qui proviennent de Mars; (b) les HEDs (Howardites-Eucrites-Diogenites) de l'astéroïde Vesta 4; et (c) les météorites lunaires. Les SNCs sont classées selon leur composition en éléments traces et leurs compositions isotopiques radiogéniques (e.g., Sr, Nd; Udry et al., 2020), cependant leur provenance sur Mars reste inconnue (Filiberto et Schwenzer, 2018). Mars s'est formée très tôt ~2Ma après la formation des CAIs dans le système solaire interne (Figure 1.1a; Dauphas & Pourmand, 2011; Tang & Dauphas, 2014).

Les HEDs sont des météorites ultra mafique à mafique qui peuvent contenir des débris fragmentaires engendrés par des impacts (Mittlefehldt, 2015). Elles représentent la majorité des achondrites retrouvées sur Terre et proviennent de l'astéroïde Vesta 4 qui s'est formé ~2Ma après la formation des CAIs (Figure 1.1a; Schiller, 2011).

Les météorites lunaires ont des compositions isotopiques en oxygène, en titane et en chrome identiques aux échantillons terrestres, il faut donc mesurer par exemple le potassium pour classifier une météorite comme étant lunaire (Wang et Jacobsen, 2016).

Les quatre autres groupes : (d) brachinites; (e) uréilites; (f) aubrites et (g) angrites, proviennent de quatre corps parent distincts qui n'ont pas encore été identifiés à ce jour.

Les brachinites sont des météorites ultra mafique, dunitique à wherlitique, composées à plus de 71 vol.% d'olivine (Keil, 2014).

Les uréilites sont particulières au sein des achondrites, car elles sont riches en carbone (~3 wt.% en moyenne) qui s'observe sous la forme de graphite ou de nanodiamants (Vdovykin, 1970).

Les aubrites sont des météorites très réduites et sont composées à plus de 75 vol.% d'enstatite (Keil, 2010). Elles résulteraient de la différenciation de corps parents similaires aux chondrites à enstatite (Keil, 2010). Elles se sont formées tôt dans l'histoire du système solaire (4563.3 ± 0.4 Ma pour Shallowater; Hohenberg et Pravdivtseva 2008).

Pour finir, les angrites sont des roches mafiques à basaltiques classées selon leur minéralogie et leur texture en deux groupes : les angrites volcaniques et les angrites plutoniques (Keil, 2012). Elles proviennent d'un corps parent formé dans le système solaire interne ~1.5 Ma après la formation des CAIs (Figure 1.1a; Schiller et al., 2015; Kleine et al., 2012).

Les HEDs, les uréilites, les aubrites et les angrites proviennent de corps parents qui se sont formés au sein du système solaire interne (Warren, 2011; Zhu et al., 2019; Kruijer et al., 2020a; Kleine et al., 2020). Ces planétésimaux et planètes ont commencé à s'accréter entre 0.5 et 4 Ma après la formation des CAIs (Figure 1.1a; Kruijer et al., 2017; McCubbin et Barnes, 2019).

Les météorites de fer représentent les noyaux de planétésimaux différenciés qui ont été fragmentés par impact(s), elles sont composées principalement de métal et sulfure (Jarosewich, 1990). Ces météorites sont classées selon leur composition chimique (e.g., gallium et nickel), chaque groupe de météorites de fer représente un seul corps parent. Les données Hf-W de ces météorites ont montré que la formation du noyau de leur corps parent a eu lieu entre 0.5 à 3 Ma après la formation des CAIs (Kleine et al., 2020).

Enfin, les lithosidérites sont quant à elles des météorites mixtes riches en silicates et en métal (i.e., fer et nickel); il existe deux types de lithosidérites : les mésosidérites et les pallasites. Les lithosidérites se sont accrétées dans le système solaire interne, mais il existe peu de contraintes sur leur formation (Kruijer et al., 2020a). Les pallasites sont composées d'olivine et de métal et pourraient représenter la zone de transition entre le noyau et le manteau d'astéroïdes (Scott, 1977), ou seraient le résultat d'impact (Yang et al., 2010).

4) Les comètes

À de grandes distances héliocentriques, les objets « glacés » appelés comètes pourraient provenir du milieu interstellaire, et n'ont pas forcément de relation avec les matériaux du disque. Les comètes sont des corps poussiéreux et glacés en orbite autour du soleil qui sont classées selon leurs propriétés dynamiques. La plupart des comètes proviennent soit i) de la ceinture d'astéroïdes (appelées « Main Belt Comet »); ii) soit appartiennent à la famille des comètes de Jupiter (ou « Jupiter Family Comets », avec des périodes orbitales de 5 à 20 ans); iii) soit de la ceinture de Kuiper (comètes à courte période, avec des périodes orbitales < 200 ans), ou enfin iv) sont des comètes du nuage d'Oort (comètes à longue période, avec des périodes orbitales > 200 ans).

Les comètes de la ceinture d'astéroïdes possèdent des orbites qui ne peuvent pas être expliquées par une capture gravitationnelle classique (Jewitt, 2015). Il est supposé que le nuage d'Oort et la ceinture de Kuiper dérivent de la même population parente de comètes connue sous le nom de disque primordial trans-neptunien, qui a été largement dispersé pendant une phase d'instabilité dynamique temporaire des planètes géantes (Brasser et Morbidelli, 2013). Les comètes de la famille de Jupiter (e.g., la comète 67P/Churyumov–Gerasimenko) pourraient résulter de la collision entre des objets de la ceinture de Kuiper, qui ont ensuite été transportés vers le Soleil par l'action gravitationnelle de Jupiter et de Neptune.

La composition des comètes peut-être mesurée grâce aux retours d'échantillons des missions spatiales (e.g., Stardust). Cependant, les échantillons collectés ont souffert d'une perte partielle des éléments volatils lors de leur capture (Bockelée et al., 2015). Les matières organiques cométaires mesurées sont plus riches en oxygène et en azote, mais plus pauvres en composés aromatiques que la matière organique des météorites primitives (Sandford et al., 2006). La présence de silicates cristallins tels que l'olivine et le pyroxène, observés dans la comète 81P/Wild2, est favorable au mélange efficace de la matière du système solaire et de celle du milieu interstellaire dans la région où la comète s'est formée (Brownlee, 2006, 2014; McKeegan et al., 2006).

Les observations spectroscopiques des comètes en radio-fréquence, infra-rouge et ultra-violet permettent de déterminer leurs compositions chimiques. Par exemple, les observations spectroscopiques permettent de déterminer les rapports élémentaires de la coma (halo de gaz et de poussières autour de la comète; Ivanova et al. 2018) et sont utilisées pour déduire la température et la composition chimique de la comète. De plus, les rapports isotopiques (e.g., D/H et $^{14}N/^{15}N$; Bockelée-Morvan et al. 2004) peuvent être déterminés à distance par spectroscopie de haute résolution à bandes moléculaires. L'azote est présent dans la glace cométaire sous la forme HCN, CN, NH_2 et NH_3 (Bockelée-Morvan et al., 2015). La détermination du rapport D/H et $^{14}N/^{15}N$ des différents types de comètes est primordiale pour comprendre si ce type d'objets a pu contribuer à apporter de l'eau et de l'azote au sein des corps planétaires formés dans le système solaire interne.

II. Évolution du disque d'accrétion

Nous appréhendons de mieux en mieux la formation des planètes, mais malgré cela des questions subsistent sur l'accrétion, l'évolution et la composition des planètes telluriques et gazeuses. Pour mieux appréhender ces questions, il est possible de s'interroger sur la composition du disque proto-planétaire et son évolution au cours du temps.

1) La ligne de glace et la « *tar-line* »

L'accrétion et la préservation des éléments volatils (e.g., H, N) par les corps parents des météorites primitives et différenciées dépendent de l'évolution des propriétés chimiques et physiques du disque d'accrétion. La température qui règne au sein du disque d'accrétion n'est pas homogène, à cause, de la présence d'une étoile chaude en croissance au centre du disque, et du milieu interstellaire froid qui l'entoure. Au plus près de l'étoile et à la surface du disque, le gaz est exposé aux rayons ultraviolets et aux rayons X qui engendrent des températures et des degrés d'ionisation plus élevés qu'en son centre. La ligne de glace (ou *snow-line*) est le front de condensation de l'eau à environ 160 K (Figure 1.2; Hayashi, 1981; Lodders, 2004). Cette température de condensation correspond à la température à laquelle 50 % de la quantité totale d'un élément à condenser, sous diverses formes moléculaires/cristallines possibles. Ce paramètre, illustrant le caractère plus ou moins volatil d'un élément, permet d'appréhender la forme gazeuse ou solide d'un élément à une position donnée. La position de la ligne de glace a une incidence directe sur la répartition et l'état physique de l'eau (i.e., vapeur ou solide) dans le système solaire. Un front de condensation est ainsi une surface dont la position et la structure dépendent à la fois de la température et de la pression dans le disque (Bermingham et al., 2020). En raison de l'échauffement de la surface du disque par l'étoile centrale, la distance héliocentrique de la ligne de glace augmente au dessus et en dessous du plan médian (Figure 1.2; Meijerink et al., 2009). La ligne de glace est donc une ligne physique mobile délimitant la transition entre une zone chaude et « sèche », localisée près de l'étoile, par rapport à une seconde zone située à l'extérieur de cette ligne là où la formation de l'eau sous forme solide est possible grâce à des températures plus faibles (Figure 1.2; Morbidelli et al., 2015).

Les autres éléments hautement volatils comme l'azote et le carbone ont des températures de condensation Tc < 200 K à une pression de 10^{-4} bar (Lodders, 2003). Les espèces volatiles telles que NH_3, HCN, CH_4 et N_2 vont se condenser à différentes distances héliocentriques selon la température du disque (Bergin et Cleeves, 2018), il existe donc de nombreuses lignes de condensation selon l'espèce considérée. De plus, les températures dans la zone interne du disque lors de la formation des CAIs étaient supérieures aux températures de condensation des éléments volatils (Toppani et al., 2006), formant ainsi des composés réfractaires, pauvres en ces éléments. Cela implique que certaines molécules ne peuvent exister qu'à de grandes distances héliocentriques (e.g., N_2 se condense à Tc < 25 K) là où la température est plus faible (e.g., Dodson-Robinson et al., 2009; Bergin et Cleeves, 2018). La structure thermique du disque, qui évolue avec la formation du système solaire, joue un rôle primordial pour la condensation et la préservation de ces éléments.

De plus, les corps accrétés dans le système solaire interne évoluent dans une zone d'accrétion intense, dans laquelle les impacts entre objets engendrent de fortes températures, ne favorisant pas la préservation d'éléments volatils (Albarède, 2009; Halliday, 2004).

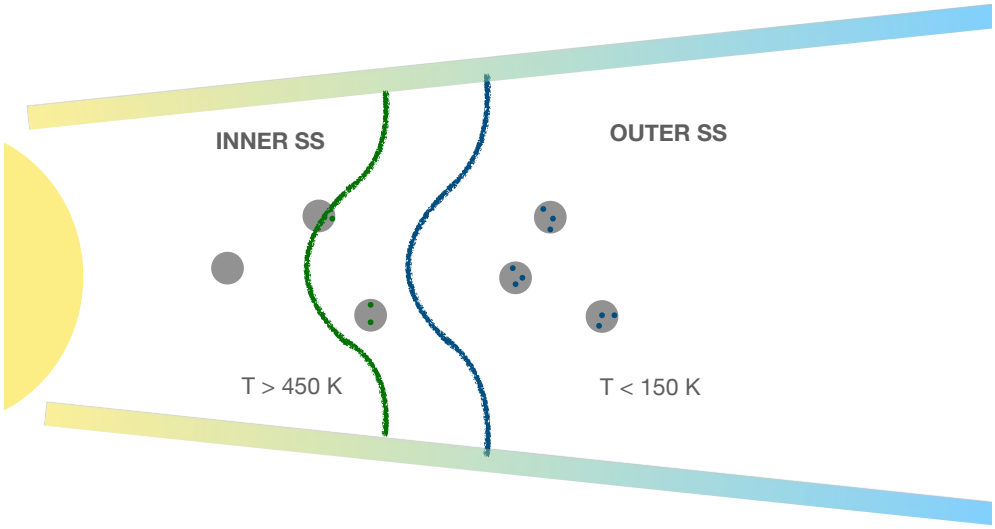


Figure 1.2 : Représentation schématique de la position de la tar-line (en vert) et de la ligne de glace (*snow-line*, en bleu) au sein du disque d'accrétion (d'après Piani et al., 2021). La région interne contient de l'eau et des composés organiques sous forme de vapeur. La région entre la tar-line et la ligne de glace est composée d'eau toujours sous forme vapeur mais de composés organiques sous forme solide. Pour finir, dans la région la plus éloignée du soleil l'eau et les composés organiques sont sous forme solide.

Lodders (2004) a soutenu que le disque avait également une ligne de condensation des composés organiques réfractaires, ligne appelée « *tar-line* » (Figure 1.2). Celle-ci, située à l'intérieur de la ligne de glace, délimite une région où les composés organiques réfractaires tels que les hydrocarbures poly-aromatiques sont stables, alors que l'eau n'existe que sous-forme de vapeur. En effet, des études expérimentales ont montré que des grains organiques réfractaires (e.g., urée, glycérol) étaient stables à des températures comprises entre 350 et 450 K, alors que l'eau ne se condense qu'à une température de 160 K (Nakano et al., 2003; 2020). Des composés organiques réfractaires pourrait ainsi avoir été incorporés et pourraient contribuer à apporter de l'hydrogène, de l'azote et du carbone au sein des planétésimaux formés à l'intérieur de la ligne de glace (Nakano et al., 2020).

Les positions de la « *tar-line* » et de la ligne de glace ont varié à mesure que les propriétés du disque évoluaient (Davis, 2005; Garaud et Lin, 2007; Oka et al., 2011; Morbidelli et al., 2016; Sato et al., 2016). Les modèles numériques suggèrent que la ligne de glace était initialement située entre 4 et 7 UA (Boss, 1996), et s'est déplacée vers l'intérieur pendant le refroidissement de la nébuleuse. La ligne de glace aurait migré vers ≤ 1 UA alors que le taux d'accrétion diminuait au cours des premiers millions d'années du système solaire (Oka et al., 2011). Cela implique que des planétésimaux formés dans la zone interne du disque ont pu piégés de la glace d'eau.

Cependant, Morbidelli et al. (2016) ont montré que même si la température est passée en dessous du seuil de condensation de l'eau, les planétésimaux formés à l'intérieur de l'orbite de Jupiter sont restés appauvris en glace d'eau, du fait de la formation de cette planète géante gazeuse qui a empêché la dérive vers l'intérieur du disque de particules glacées, figeant ainsi une ligne de glace à ~3 UA.

Le système solaire interne est donc une région qui a évolué au cours du temps et ne semble pas être favorable à l'accrétion et à la préservation de matière riche en éléments volatils. Cela implique que la position par rapport au Soleil d'un objet lors de son accrétion joue un rôle primordial sur sa teneur en ces éléments : plus un corps se forme près de l'étoile et plus il devrait être appauvri en eau, à l'opposé des objets formés au-delà de la « *tar-line* » et de la ligne de glace (Morbidelli et al., 2012).

2) La dichotomie *NC-CC*

Bien que les position des lignes de condensation aient une incidence directe sur l'accrétion et la préservation d'éléments volatils dans les planétésimaux formés dans le système solaire interne, il semblerait qu'il y ait également une influence de la temporalité de ces phénomènes d'accrétion. En effet, la mise en évidence d'une séparation physique entre le système solaire interne et externe inhibe les transports de volatils entre les zones froides et externes du disque vers la zone d'accretion des planètes telluriques. L'étude des anomalies isotopiques au sein des différents groupes de météorites a révélé que le système solaire serait divisé en deux réservoirs distincts (Figure 1.3). Le premier groupe, composé des chondrites carbonées et d'achondrites carbonées (e.g., NWA 2976, NWA 6704; Kruijer et al., 2020a) est donc nommé groupe « carboné », également abrégé en *CC* (pour chondrites carbonées). Le second groupe comprend les chondrites ordinaires, les chondrites à enstatite, des achondrites et des planètes (Terre et Mars). Par opposition au premier groupe, il est appelé groupe « non-carboné », abrégé en *NC*.

En effet, le lien supposé entre la composition d'une météorite et l'emplacement de formation de son corps parent dans le disque a été renforcé par l'observation d'une différence des signatures isotopiques de l'oxygène, du titane et du chrome entre les groupes *NC* et *CC*. À partir de la compilation des données analysées en roche totale des compositions isotopiques du titane (ε^{50}Ti) et du chrome (ε^{54}Cr), Warren (2011) a observé que les corps parent des chondrites carbonées possédaient des compositions isotopiques distinctes des autres corps parents. Cette variation de compositions isotopiques ne peut s'expliquer simplement par des processus de fractionnement isotopique et nécessite donc l'intervention de différentes sources enregistrant des processus nucléosynthétiques différents, générant des anomalies isotopiques nucléosynthétiques. Les anomalies isotopiques nucléosynthétiques sont dues à des enrichissements ou à des appauvrissements en nucléides formés par des processus nucléosynthétiques stellaires particuliers (notamment les processus de type *r* qui sont supposés se produire dans des environnements stellaires riches en neutrons; Trinquier et al., 2009; Kruijer et al., 2020; Kleine et al., 2020). La découverte de poussières d'étoiles sous la forme de grains pré-solaires implique que ces produits ont été préservés dans le système solaire (Lewis et al., 1987).

Les grains pré-solaires conservent ainsi les compositions isotopiques de leurs sources stellaires qui reflètent des hétérogénéités de composition dans le matériel hérité du nuage moléculaire (Burkhardt et al., 2019; Nanne et al., 2019). De plus, comme les groupes *NC* et *CC* ne se recoupent pas dans leurs compositions isotopiques, Warren (2011) a proposé que la dichotomie ait une origine spatiale basée sur le lien entre la composition chimique du corps parent et son emplacement de formation dans le disque proto-planétaire. Kruijer et al. (2017) proprose que Jupiter a causé une séparation du disque proto-planétaire en deux parties : système solaire interne (*NC*) proche du soleil et système solaire externe (*CC*) au delà de Jupiter. Cette dichotomie implique que les échanges entre le système solaire interne (zone de formation des planètes telluriques) et externe étaient probablement limités entre 1 et ~3-4 Ma après la formation des CAIs.

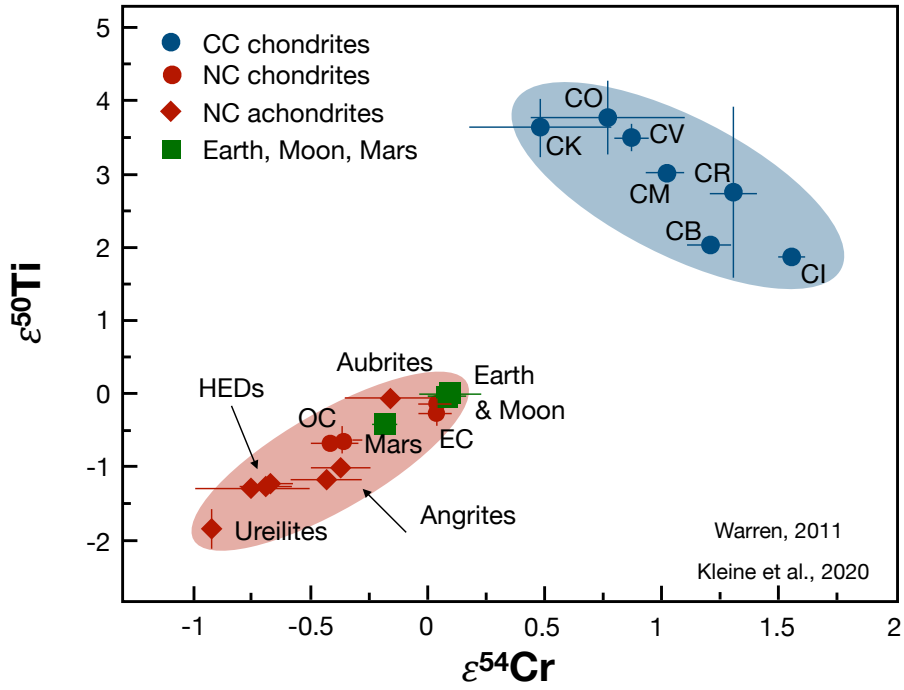


Figure 1.3 : Anomalies isotopiques du ε^{50}Ti en fonction du ε^{54}Cr mesurées dans des échantillons de chondrites, d'achondrites et d'échantillons planétaires (d'après Warren, 2011; modifié d'après Kleine et al., 2020). Le groupe des carbonées (*CC*) est composé des chondrites carbonées (CI, CO, CV, CM, CR, CK et CB). Le réservoir des non-carbonés (*NC*) est représenté par les chondrites ordinaires (H, L et LL), les chondrites à enstatite (EH et EL), des achondrites (aubrites, angrites, HEDs et uréilites) et des planètes (Terre et Mars).

La formation de Jupiter semble ainsi jouer un rôle déterminant dans la dynamique du disque d'accrétion et plus particulièrement dans la migration de matière au sein du disque (Morbidelli et al., 2016). Jupiter aurait ainsi piégée la matière qui migre du système solaire externe vers le système solaire interne. Le sillon créé par le piégeage du gaz lors de la formation de Jupiter ne permet qu'à de petites particules de l'ordre de 100 µm de migrer vers l'intérieur du disque (e.g., Haugbølle et al., 2019).

La formation de Jupiter aurait été suffisamment importante pour bloquer les échanges à partir de 0.5 Ma après la formation des CAIs et de par sa croissance rapide, elle aurait inhibé la migration de matières riches en éléments volatils formées dans le système solaire externe vers la zone interne du disque (Kruijer et al., 2017; Nanne et al., 2019). Cette ségrégation aurait persisté jusqu'à 3-4 Ma après la formation des CAIs. Ce modèle implique que les planétésimaux qui se sont formés près du soleil et à l'intérieur de l'orbite de Jupiter, n'ont pas pu piéger des quantités importantes de volatils provenant du système solaire externe, lors des premiers stades d'accrétion.

L'origine de cette dichotomie est encore incertaine. En effet, un récent modèle astrophysique montre qu'elle peut aussi être induite par un « pressure bump » (maximum de pression) aux abords de Jupiter lors de sa formation (Brasser et Mojzsis, 2020). Les auteurs proposent que la formation de Jupiter ne soit pas assez rapide pour inhiber les échanges entre les jeunes systèmes solaires externe et interne, d'après l'observation notamment des météorites de fer. Cependant, un pic de pression, probablement mobile et continu dans le temps, peut également empêcher plus efficacement les transports de matière au sein du disque d'accrétion, avant la probable influence de Jupiter. Un modèle alternatif propose un effet majeur de la ligne de glace dans l'établissement de cette dichotomie isotopique (Lichtenberg et al., 2021).

Les conséquences de la dichotomie isotopique NC-CC sont d'un intérêt significatif pour les communautés astrophysiques, car elle semble enregistrer un processus fondamental lors de la formation et l'évolution du disque. En effet, cette dichotomie isotopique s'applique quelque soit la nature cosmochimique des éléments (réfractaire *vs* modérément volatils, lithophile *vs* sidérophile). Cette séparation ne semble cependant pas avoir d'incidence sur la variation des compositions isotopiques des éléments hautement volatils tels que l'hydrogène, l'azote et le carbone (Bermingham et al., 2020). Le fait que cette dichotomie se soit mise en place sur une durée limitée pose la question de la chronologie d'accrétion des éléments volatils (N et H) par les corps différenciés de la zone interne du disque protoplanétaire, ainsi que leur origine.

3) Les échanges entre le système solaire interne et externe

La présence d'éléments volatils au sein des corps planétaires semble être fonction de leur distance héliocentrique. Il est supposé que les éléments volatils ne sont pas abondants dans le système solaire interne suite à de fortes températures, et d'une barrière physique inhibant les échanges entre système solaire externe et interne. Relier la composition des météorites à l'emplacement de formation de leur corps parent au sein du disque proto-planétaire est difficile, car cela nécessite l'identification d'un lien entre la composition globale des météorites et leur emplacement de formation dans un disque dynamique (Bermingham et al., 2020).

Des modèles numériques fournissent cependant des moyens de redistribuer les matériaux du système solaire externe dans la ceinture d'astéroïdes actuelle tout en préservant la structure actuelle du système solaire (e.g., Walsh et al., 2011; Raymond et Izidoro, 2017; Desch et al., 2018). La présence des planètes géantes gazeuses a eu des incidences sur l'architecture actuelle du système solaire. Elles ont probablement entravé l'homogénéisation des héritages nucléosynthétiques (dichotomie *NC-CC*), et peuvent également avoir influencé la déstabilisation des planétésimaux proches de leur orbite, entraînant leur diffusion gravitationnelle dans toutes les directions (Raymond et Izidoro, 2017). Les modèles « classiques » d'accrétion planétaire suggèrent que les planètes telluriques et les planètes géantes gazeuses se sont formées sans interagir (Wetherill, 1992). Cependant, de tels modèles ont systématiquement abouti à des analogues de Mercure et de Mars avec des masses beaucoup plus importantes que celles observées (Raymond et al. 2018). Pour palier à ce problème, trois scénarios principaux d'évolution des corps du Système solaire ont été proposés : i) le Grand Tack; ii) les modèles de ceinture d'astéroïdes de faible masse, et iii) les modèles d'instabilité précoce.

Le modèle du Grand Tack propose que la migration précoce vers l'intérieur puis vers l'extérieur de Jupiter a tronqué le disque interne à ~1 UA (Figure 1.4). Cela a induit la présence d'un « anneau » de planétésimaux à moins de 1 UA. Ce modèle numérique peut expliquer le grand rapport de masse entre la Terre et Mars (Walsh et al., 2011). Bien que le mécanisme exact permettant la migration vers l'extérieur des planètes géantes ne soit pas entièrement compris, la diffusion importante d'objets riches en éléments volatils du système solaire externe vers la région de formation des planètes telluriques permet d'apporter une quantité importante de volatils dans le système solaire interne.

Le deuxième scénario de formation, nécessitant une ceinture d'astéroïdes de faible masse, suggère que la majorité des planétésimaux du système solaire interne se soit formé dans une zone étroite qui s'étendait entre 0.7 à 1 UA (Figure 1.4; Drążkowska et al. 2016). La croissance et/ou un mouvement induit par le gaz des planètes géantes ont conduit à la dispersion des corps *CC* dans le système solaire interne, où certains ont été conservés dans la ceinture d'astéroïdes (Raymond et Izidoro, 2017). Cette déstabilisation orbitale aurait permis la migration de corps riches en éléments volatils vers les corps planétaires du système solaire interne, permettant à nouveau d'apporter ces éléments.

Enfin, le dernier modèle d'instabilité précoce suggère l'instabilité d'une planète géante environ 10 Ma après la dispersion du gaz, déstabilisant ainsi la ceinture d'astéroïdes et retirant la matière de la zone d'accrétion de Mars (Figure 1.4; Clément et al. 2019). L'origine des astéroïdes de type C (corps parents des chondrites carbonées) dans la ceinture extérieure et dans la région de formation des planètes terrestres pourrait être expliquée par la croissance des planètes géantes induisant le transport d'objets du système solaire externe vers la zone de formation des planètes telluriques (Raymond et Izidoro, 2017).

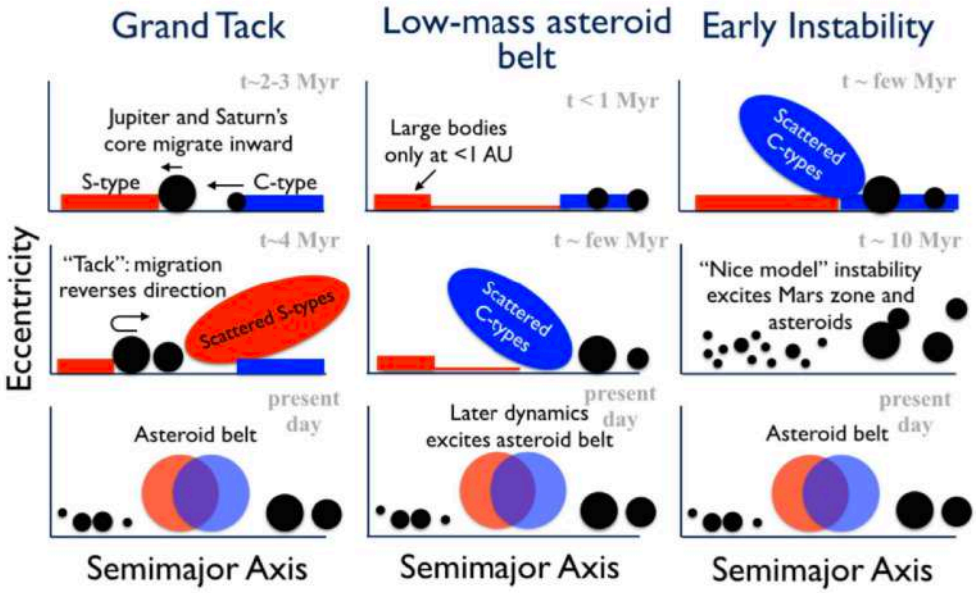


Figure 1.4 : Illustration de trois scénarios principaux d'évolution du système solaire interne. i) le modèle du grand Tac, (Walsh et al., 2011; Raymond et Morbidelli, 2014; Brasser et al., 2016); ii) le modèle de ceinture d'astéroïdes de faible masse (Hansen, 2009; Drążkowska et al., 2016; Raymond et Izidore 2017); iii) le modele d'instabilité précoce (Clément et al., 2019).

Les différents modèles astrophysiques suggèrent que les orbites des planétésimaux présents dans le système solaire interne et externe auraient été déstabilisés, les éléments volatils ainsi accrétés par les corps planétaires pourraient provenir à la fois du système solaire interne et externe. Il est à noter qu'en fonction du mécanisme étudié, la chronologie d'apport des éléments volatils dans le système solaire interne n'est pas la même.

III. Variations isotopiques des éléments volatils (H, N) au sein du système solaire

L'hydrogène et l'azote sont deux éléments hautement volatils qui sont essentiels au développement de la vie sur Terre. Les rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'azote varient significativement au sein du système solaire et fournissent ainsi des informations essentielles pour détermines la ou les source(s) des volatils piégés dans les corps planétaires. Les rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'azote sont exprimés par la notation δ (delta) :

$$\delta D\ (‰) = \left(\frac{D/H\ \text{sample}}{D/H\ \text{standard}} - 1 \right) \times 1000$$

$D/H_{\text{standard}} = D/H_{\text{SMOW}} = 1.557 \times 10^{-4}$ où SMOW = « *Standard Mean Ocean Water* ».

$$\delta^{15}N\ (‰) = \left(\frac{^{15}N/^{14}N\ \text{sample}}{^{15}N/^{14}N\ \text{standard}} - 1 \right) \times 1000$$

avec $^{15}N/^{14}N_{\text{standard}} = {}^{15}N/^{14}N_{\text{atmosphérique}} = 0.003676$

Au sein du système solaire, il existe trois réservoirs principaux qui sont caractérisés par des signatures isotopiques en hydrogène et en azote distinctes :

- Le réservoir solaire (~valeur initiale du gaz nébulaire) qui est enrichi en isotopes légers (Figure 1.5; $\delta^{15}N$ = –383‰ et δD = –865‰; Geiss et Gloeckler, 1998; Marty et al., 2011).
- Le réservoir cométaire qui est enrichi en isotopes lourds (Figure 1.5; $\delta^{15}N$ = ~ +600 à +1800‰ et δD de ~ +35 à +1600‰; Marty et al., 2011).
- Le réservoir chondritique montre des variations importantes des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'azote au sein des différentes classes de chondrites, ces valeurs sont globalement comprises entre les valeurs solaires et cométaires (Figure 1.5; e.g., Deloule et al., 1998; Füri et Marty, 2015; Alexander, 2017; Piani et al., 2020). Ce réservoir sera détaillé ci-dessous.

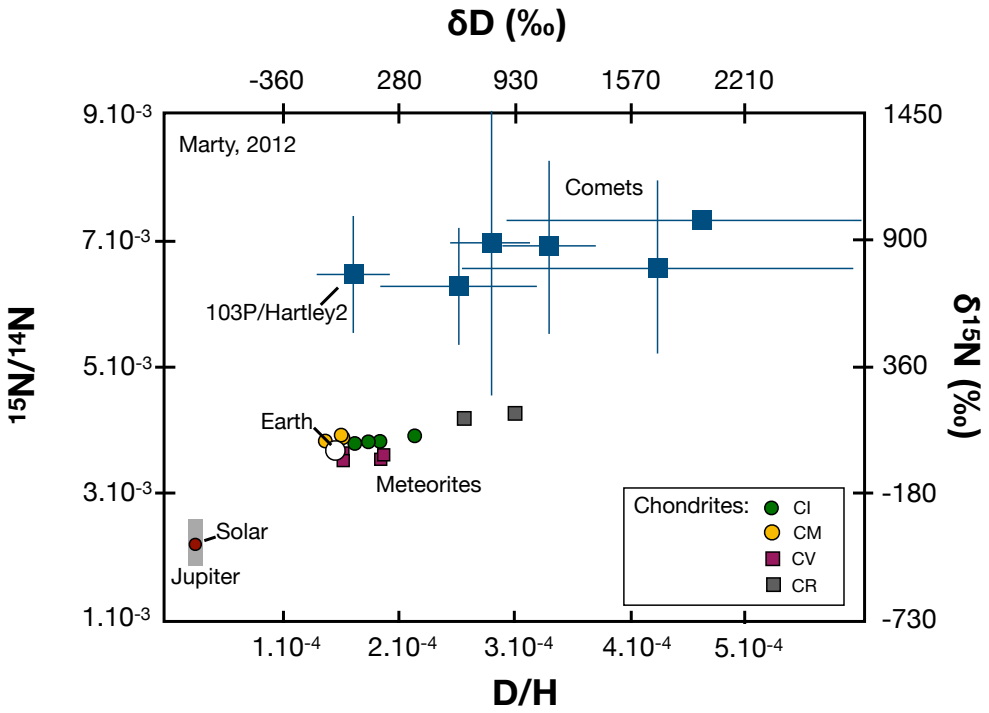


Figure 1.5 : $^{15}N/^{14}N$ (et $\delta^{15}N$ exprimé en ‰) en fonction du rapport D/H (et δD exprimé en ‰) mesurés dans différents objets du système solaire. Figure modifiée d'après Marty, 2012.

1) L'eau et l'azote dans les chondrites

La teneur en eau des chondrites, des achondrites ou des échantillons terrestres est estimée grâce aux mesures de l'hydrogène (voir Chapitre 2). L'azote se présente notamment sous la forme de grains présolaires, mais est majoritairement présent sous la forme de matière organique insoluble dispersée dans la matrice des chondrites carbonées et sous la forme d'espèces réduites (graphite, carbure, nitrure) dans les chondrites à enstatite (e.g., Grady et Wright, 2003). Les abondances en éléments volatils présents dans différentes chondrites peuvent fournir des contraintes sur la composition en éléments volatils de la région du disque à partir duquel ils se sont formés.

1.1. Les chondrites à enstatite

Les chondrites à enstatite sont des corps très réduits et ne montrent aucune évidence d'altération aqueuse, ce qui impliquerait que leurs corps parents se seraient formés dans un environnement pauvre en oxygène et n'auraient pas accumulé une grande quantité d'eau (Hutson et Ruzicka, 2000). La teneur en eau mesurée sur roche totale des chondrites à enstatite varie de 0.05 à 0.2 wt.% (Huston et Ruzicka, 2000). Une étude récente de Piani et al. (2020) a permit de mesurer sur roche totale et *in-situ* par sonde ionique les teneurs et les rapports isotopiques de l'hydrogène de plusieurs chondrites à enstatite ayant subi des degrés de métamorphisme variables. Les chondrites à enstatite ayant subi le moins de métamorphisme thermique possèdent jusqu'à ~5000 ppm d'eau avec des valeurs de δD de l'ordre de –110‰ (Figure 1.6). La mésostase de SAH 97096 (type EH) possède jusqu'à plus de 1 à 2 wt.% d'eau ce qui est supérieur à la mésostase des chondrites carbonées de type CV comme Vigarano et Kaba (Piani et al., 2020). Les chondrites à enstatite sont supposées s'être formées dans la partie interne du disque d'accrétion là où la condensation de l'eau n'était pas possible suite à de trop fortes températures et un milieu réducteur. Cependant, la présence d'eau dans la mésostase des chondrites à enstatite implique que ce type de chondrites a pu contribuer à apporter des éléments volatils au sein des corps planétaires formés dans le système solaire comme la Terre (Piani et al., 2020).

Les chondrites à enstatite contiennent plus de carbone et d'azote que certaines des chondrites carbonées (Grady et al., 1986; Wasson et Kallemeyn, 1988; Hashizume et Sugiura, 1995; Grady et Wright, 2003; Rubin et Choi, 2009). L'analyse des chondrites à enstatite a montré qu'elles peuvent contenir jusqu'à 500 ppm d'azote avec des valeurs de $\delta^{15}N$ comprises entre entre –47 et 0‰ (Kung et Clayton, 1978; Grady et al., 1986).

1.2. Les chondrites ordinaires

Les chondrites ordinaires, dont les corps parents se sont formés à environ 2 UA (Sugiura et Fujiya, 2014; Alexander et al., 2018), contiennent de petites quantités d'eau (≤ 0.1 wt.%; e.g., Robert, 2003). La signature isotopique de l'hydrogène mesuré dans les chondrites ordinaires varie de –47 à + ~2000 ‰ (Figure 1.6; Piani et al., 2021). Piani et al., 2021 suggèrent que la variabilité en deutérium de certaines chondrites ordinaires n'est pas induite par des processus ayant lieu sur le corps parent (e.g., dégazage de H_2), mais liée à l'hétérogénéité des précurseurs.

L'analyse de différents types de chondrites ordinaires (L, LL et H) implique qu'elles peuvent contenir jusqu'à ~30 ppm d'azote avec des valeurs de $\delta^{15}N$ comprises entre –226 à +75 ‰ (Goel et al., 1975; Hashizume et Sugiura, 1995; Alexander et al., 2012). Les chondrites ordinaires sont donc moins riches en azote que les chondrites à enstatite.

1.3. Les chondrites carbonées

Il a été suggéré que les chondrites carbonées se soient accrétées à une plus grande distance héliocentrique que les autres chondrites (Wood, 2005). En effet, l'abondance en éléments volatils (e.g., H_2O) est souvent supposée être un indicateur approximatif de la distance radiale d'accrétion, suggérant ainsi que les chondrites carbonées se soient formées dans le disque protoplanétaire externe (au-delà de la ligne de glace). La formation des chondrites carbonées dans la partie externe du disque protoplanétaire a été également soutenue par l'étude spectroscopique d'objets « hydratés » dans la ceinture d'astéroïdes externe (DeMeo et Carry, 2014). Par exemple, les chondrites de type CM sont riches en eau (entre ~2 et 17 wt.% sous la forme de minéraux hydratés; Kerridge, 1985; Pearson et al., 2001; Robert et Epstein, 1982; Robert, 2003), suggérant que leurs corps parents se sont formés au-delà de la ligne de glace. Les valeurs de δD mesurées en roche totale varient fortement de –226 à +126 ‰, avec en particulier des valeurs en moyenne de l'ordre de +650 ‰ pour les chondrites de type CR (Figure 1.6; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2021). Cependant, une étude récente de Vacher et al. (2020) a mis en évidence la présence d'eau terrestre qui peut fausser les mesures de la teneur et du rapport isotopique de l'hydrogène dans les chondrites carbonées, la teneur en eau des chondrites carbonées serait au maximum de 10 wt.% (Vacher et al., 2020). La quantification précise de l'eau dans les météorites nécessite donc une procédure spécifique de pré-dégazage avant analyses.

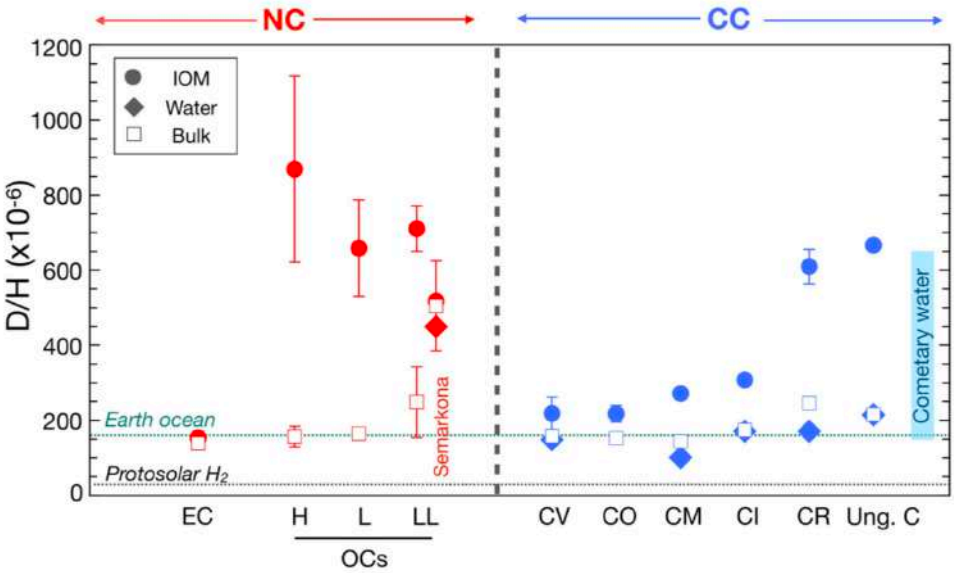


Figure 1.6 : D/H (x 10^{-6}) mesuré en roche totale et dans la matière organique insoluble de chondrites du réservoir NC et du réservoir CC (Piani et al., 2021).

Les teneurs en azote mesurées en roche totale dans les chondrites carbonées varient entre 20 et 1000 ppm (Kerridge, 1985). La majorité des chondrites carbonées exhibent des valeurs de $\delta^{15}N$ comprises entre –16 et +59 ‰ (à l'exception de Bells (CM2); Kerridge, 1985; Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2012).

Tous comme les chondrites ordinaires, les chondrites carbonées enregistrent une large variation de valeurs de $\delta^{15}N$ (Figure 1.7; Pearson et al., 2006). Par exemple, les chondrites de type CB-CH et plus particulièrement la météorite Isheyevo possède des « hot-spots » riches en ^{15}N localisés dans des clasts ayant des valeurs de $\delta^{15}N$ jusqu'à ~4000 ‰ (Figure 1.7; Briani et al., 2009; Bonal et al., 2010). L'enrichissement en ^{15}N de ces clasts a eu lieu avant leur incorporation sur le corps parent. L'origine de cet enrichissement n'est pas connue mais des objets comme les comètes pourraient expliquer des valeurs aussi élevées de $\delta^{15}N$.

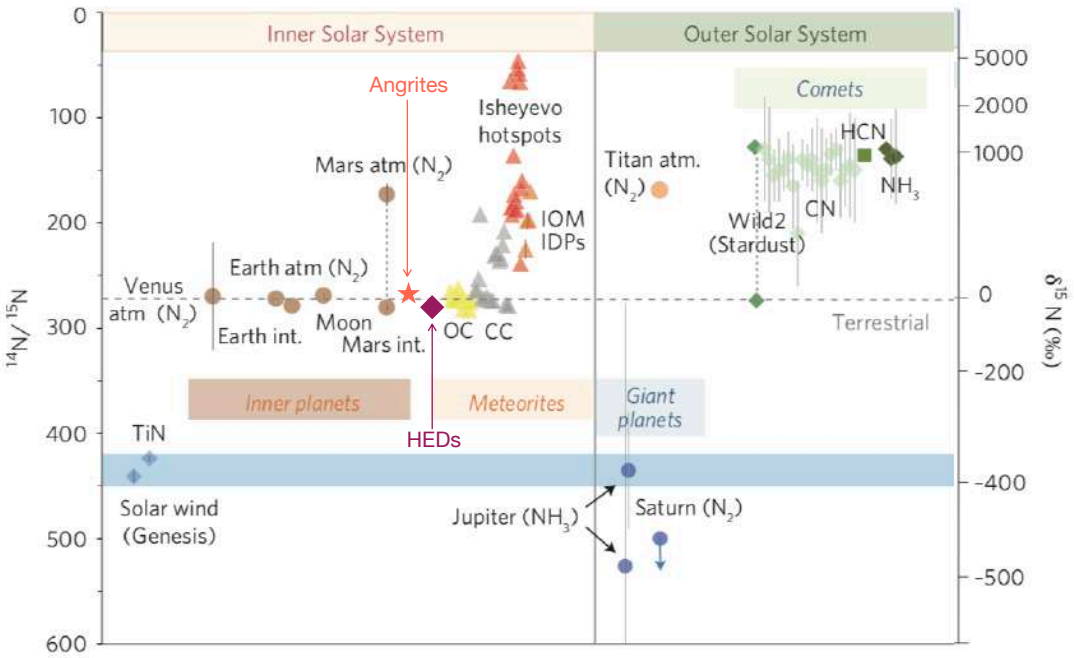


Figure 1.7 : $^{14}N/^{15}N$ (et $\delta^{15}N$ exprimé en ‰) en fonction de la distance héliocentrique, de différents objets du système solaire (modifié d'après Füri et Marty, 2015).

2) L'eau et l'azote dans les comètes

Les rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'azote mesurés dans les comètes sont des informations essentielles pour comprendre leurs formations. De manière générale, la majorité des comètes sont enrichies en isotopes lourds (i.e., D et ^{15}N) par rapport aux objets formés dans le système solaire interne.

103P/Hartley2 qui est une comète de la famille de Jupiter a une valeur de δD de ~ +35 ‰ et une valeur de $\delta^{15}N$ de ~ +674 ‰ (Hartogh et al., 2011; Bockelée-Morvan et al., 2015; Shinnaka et al., 2016). Les comètes du nuage d'Oort (e.g., 8p/Tuttle) ont des signatures isotopiques en l'hydrogène de ~ +600 à +1800 ‰ et l'azote entre ~ +35 et +1600 ‰ (Figure 1.7; voir Suppléments Deligny et al., 2021). Il est à noter que, pour des questions d'échelle, toutes les comètes ne sont pas représentées dans les figures 1.5 et 1.7.

Il existe deux processus différents pouvant expliquer l'enrichissement en ^{15}N mesuré dans les comètes et d'autres objets du système solaire (i.e., Isheyevo). Dans un premier cas, l'enrichissement en ^{15}N peut avoir lieu lors des réactions entre des ions et des molécules dans le milieu interstellaire. Le ^{15}N élémentaire peut réagir avec une molécule de $^{14}N_2H^+$, en se recombinant pour former du $^{14}N^{15}N$ (Adams et Smith, 1981). Le second modèle implique que la présence de ces enrichissements en ^{15}N peut se faire par photodissociation de N_2 par lumière UV du proto-Soleil ou d'étoiles proches (Clayton, 2002; Füri et Marty, 2015).

3) L'eau et l'azote dans les achondrites

Les achondrites sont des objets particulièrement interessants, car elles proviennent pour la plupart de corps formés très tôt dans l'histoire du système solaire et dans la zone d'accrétion des planètes telluriques. Contrairement aux chondrites, les achondrites ne possèdent pas de chondres, de matrice ou de matière organique, car ces phases ont été détruites lors de la différentiation planétaire. L'hydrogène et l'azote dans les achondrites sont mesurés dans les minéraux et les phases amorphes telles que les inclusions vitreuses et le verre interstitiel.

3.1. Les angrites

Les angrites proviennent du corps parent des angrites formés ~1.5 Ma après la formation des CAIs (Schiller et al., 2015; Kleine et al., 2012). La météorite D'Orbigny est une des plus vieilles angrites volcaniques et s'est formée à 4563.51 ± 0.8 Ma (âges Pb-Pb; Tissot et al., 2017). Elle possède des inclusions vitreuses et du verre interstitiel. Les inclusions vitreuses peuvent contenir jusqu'à 180 ppm d'azote et 735 ppm de carbone (Varela et al., 2003). Le rapport isotopique de l'azote mesuré, par palier de température, dans différentes angrites (volcanique et plutonique) est comparable au réservoir chondritique (Figure 1.7). De plus, des mesures de l'hydrogène dans différentes phases (e.g., olivine, silicophosphates et du verre; Sarafian et al., 2017a) de D'Orbigny et Sahara 99555 ont mis en évidence la présence d'eau ayant une composition isotopique similaire aux chondrites carbonées (voir Chapitre 3).

Les angrites, et plus particulièrement la météorite D'Orbigny semble contenir des quantités importantes d'éléments volatils (Varela et al., 2003; Abernethy et al., 2013; 2018; Sarafian et al., 2017a), ainsi des mesures *in-situ* de l'azote dans les angrites pourraient permettre de mieux contraindre la chronologie et l'origine des éléments volatils accrétés par le corps parent des angrites.

3.2. Les météorites martiennes

Mars est un embryon planétaire qui s'est formé ~2Ma après la formation des CAIs et par conséquent est d'un grand intérêt pour imposer des contraintes sur l'origine des volatils lors de l'accrétion et de la différenciation planétaire (Chambers & Wetherill, 1998; Dauphas & Pourmand, 2011; Tang & Dauphas, 2014). Mars s'est formé rapidement dans le système solaire interne à partir de matériaux similaires aux chondrites ordinaires et aux chondrites à enstatite (Tang & Dauphas 2014; Brasser et al., 2018).

Comme aucune mission spatiale n'a encore rapporté d'échantillons de Mars, les météorites martiennes (SNCs) sont des échantillons uniques pour étudier la ou les sources des éléments volatils présents dans le manteau martien (Filiberto et Schwenzer, 2018; Peslier et al., 2019). La teneur et la signature isotopique de l'hydrogène piégé dans les SNCs ont été étudiées pour déterminer la source de l'eau présente dans les différents réservoirs martiens : c'est-à-dire dans le manteau, dans la croûte et au sein de l'atmosphère (e.g., Watson et al., 1994; Leshin, 2000; Boctor et al., 2003; Greenwood et al., 2008; McCubbin et al., 2010; Hallis et al., 2012; Usui et al., 2012; Usui et al., 2015; McCubbin et al., 2016; Peslier et al., 2019; Barnes et al., 2020). Les trois principaux réservoirs présentent des signatures isotopiques d'hydrogène distinctes : i) le manteau (δD = 275 ± 10 ‰; Usui et al., 2012) ; ii) la croûte hydratée (δD ~1500‰) et, iii) l'atmosphère (δD ~5000‰). Le rapport isotopique de l'hydrogène dans l'atmosphère martienne peut-être expliqué par l'échappement de l'hydrogène qui est plus léger que le deutérium (Jakosky et Phillips, 2001; Kurokawa et al., 2014; Lammer et al., 2013).

L'azote et les gaz rares ont également été mesurés dans une dunite martienne appelée Chassigny. Cette dunite possède de nombreuses inclusions vitreuses parfois recristallisées (Varela et al., 2000). Ces inclusions vitreuses contiennent entre 0 et 7450 ppm d'azote (Varela et al., 2000). L'analyse par palier de température de l'azote dans des olivines contenant des inclusions vitreuses de Chassigny donne une valeur de $\delta^{15}N$ de l'ordre de –30 ‰ (Figure 1.7) et met également en évidence la présence de xénon ayant une signature « solaire » (Mathew et Marti, 2001; voir Chapitre 4). De plus, l'hydrogène a été également mesuré dans ces inclusions vitreuses et a une signature isotopique similaire aux chondrites carbonées (Boctor et al., 2003).

Les météorites martiennes et plus particulièrement Chassigny semble contenir des quantités importantes d'hydrogène et d'azote. Les signatures isotopiques distinctes de l'hydrogène, de l'azote et du xénon suggèrent que différentes sources ont pu contribuer à apporter ces éléments sur Mars. L'analyse de l'hydrogène et de l'azote dans les inclusions vitreuses de Chassigny permettrait de mieux comprendre l'origine de ces volatils piégés dans les corps planétaires tel que Mars.

3.3. Les aubrites

Les aubrites résultent de la différenciation de corps parents similaires aux chondrites à enstatite (Keil, 2010). Elles se sont formées très tôt dans l'histoire du système solaire et pourraient conserver un enregistrement de la chronologie de l'accrétion et des sources des volatils dans la zone la plus interne du disque. Les aubrites et les chondrites à enstatite sont supposées contenir des proportions importantes d'azote, car elles possèdent des phases telles que l'osbornite (TiN) et la sinoite (Si_2N_2O) respectivement (Fogel, 1994).

À ce jour, il n'existe pas de données *in-situ* sur la teneur et les rapports isotopiques de l'azote dans les aubrites. Ces mesures permettraient d'avoir une meilleure idée de la répartition de l'azote dans les différentes phases (i.e., inclusions vitreuses, verre et métal) de ces achondrites, et aussi de mieux contraindre la source(s) de l'azote piégé dans les aubrites, et donc dans les corps planétaires formés dans le système solaire interne.

4) L'eau et l'azote terrestre

Sur la base des compositions isotopiques de l'oxygène et des anomalies nucléosynthétiques, la Terre est considérée comme un corps *NC* (Warren, 2011). Cette classification suggère que les précurseurs de la Terre étaient dominés par des matériaux avec des signatures élémentaires et isotopiques du réservoir *NC*. Les compositions isotopiques des éléments réfractaires (e.g., Ca, Cr, Ti) et de l'oxygène terrestre sont similaires à celles des chondrites à enstatite (Figure 1.8). Cela indiquerait que des objets similaires aux chondrites à enstatite, donc des objets très réduits pourraient être l'un des précurseurs majeurs ayant permis de former la Terre (Dauphas, 2017). Cependant, la Terre contient une grande quantité d'eau à sa surface, et l'équivalent de dix océans terrestres d'hydrogène sous forme de OH et H_2O pouvant être piégés dans le manteau (Marty, 2012; Marty et al., 2016; Peslier et al., 2017, Hirschmann, 2018). Quelle est l'origine(s) des volatils terrestres ?

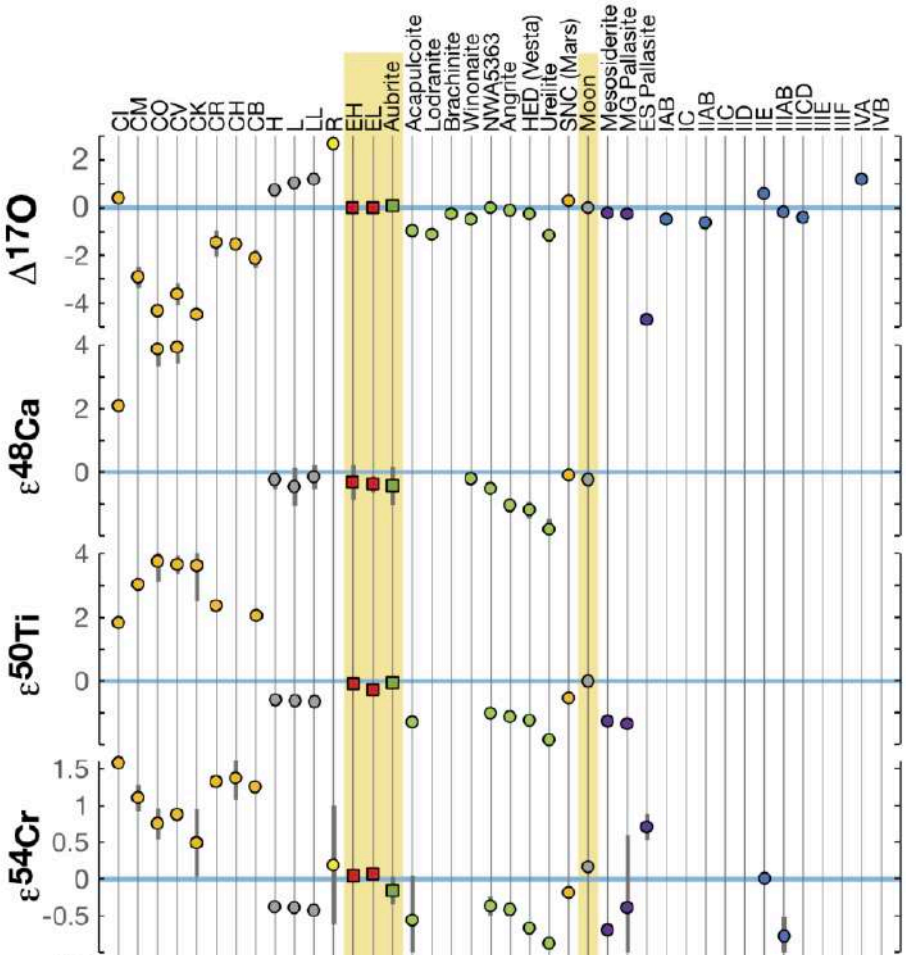


Figure 1.8 : Anomalies isotopiques du $\Delta^{17}O$, $\varepsilon^{48}Ca$, $\varepsilon^{50}Ti$, $\varepsilon^{54}Cr$ mesurées dans des chondrites carbonées, ordinaires et à enstatite, dans des achondrites, des roches martiennes et lunaires, et des météorites de fer (modifié d'après Dauphas, 2017). Les compositions terrestres du $\Delta^{17}O$, $\varepsilon^{48}Ca$, $\varepsilon^{50}Ti$ et $\varepsilon^{54}Cr$ sont représentées par une ligne bleue.

Une contribution nébulaire est mise en évidence par la présence de néon ayant une signature solaire dans le manteau terrestre (Honda et al., 1993; Marty, 1989). Cependant, cette contribution solaire est considérée comme mineure pour les éléments volatils tels que l'hydrogène et l'azote (Marty, 2012; Hallis et al., 2015).

Les rapports isotopiques de l'hydrogène mesurés dans différents échantillons provenant du manteau terrestre sont de l'ordre de –218 à –12 ‰ (Deloule et al., 1991; Hallis et al., 2015; Peslier et al., 2017). Les valeurs les plus basses sont similaires à la signature isotopique des chondrites carbonées de type CM (Alexander, 2012). De plus, les rapports élémentaires des éléments volatils (e.g., C/H et C/S) du manteau terrestre sont similaires à ceux des matériaux carbonés de type chondrites CM et CI (Alexander et al., 2012, 2018) et ce type de chondrites pourrait être la source dominante d'eau sur Terre. Cependant, Piani et al. (2020) montrent que les chondrites à enstatite et le manteau primitif terrestre ont une signature isotopique en hydrogène similaire. Cela indiquerait que plusieurs sources ont pu contribuer à apporter de l'hydrogène sur Terre. La chronologie de ces différentes contributions est cependant peu définie. En effet, si on considère une contribution de corps riches en éléments volatils provenant des régions éloignées du Soleil (i.e., chondrites carbonées), cela a pu avoir lieu lors de l'accrétion de la Terre par migration vers l'intérieur du disque d'objets de type CI/CM à la suite de la croissance de Jupiter et/ou par la migration du gaz après les 3 à 4 premiers millions d'années de l'histoire du système solaire (Kruijer et al., 2017; Raymond et Izidoro, 2017; Alexander et al., 2018). À l'inverse, l'accrétion tardive (ou « vernis tardif ») a fourni des éléments hautement sidérophiles au manteau terrestre après la formation du noyau et représente une contribution de l'ordre de ~0.1 à 2 wt.% d'apport de matière chondritique (Chou, 1978; Mezger et al., 2020). De nombreuses études cherchent à contraindre la source du matériel apporté (hydraté ou sec) lors du vernis tardif, mais il n'y a pas encore de consensus sur la chronologie ni sur la source de cet apport (Fischer-Gödde et al., 2020; Gillmann et al., 2020).

Les chondrites à enstatite dérivées du réservoir des non-carbonés (Warren, 2011) ne sont pas seulement de bons candidats pour les éléments constitutifs de la Terre, mais aussi pour la source dominante d'azote terrestre (Javoy et al., 1986; Dauphas, 2017). Les chondrites à enstatite ont des valeurs de $\delta^{15}N$ négatives (–47 à 0 ‰; Kung and Clayton, 1978; Grady et al., 1986), et Javoy et al. (1986) ont suggéré que ce type de chondrites serait la source de l'azote présent dans le manteau primitif terrestre. Les valeurs de $\delta^{15}N$ du manteau terrestre vont de –40 à +18 ‰ (Palot et al., 2012; Cartigny et Marty, 2013). Les signatures isotopiques de l'azote les plus basses de l'ordre de –40 à –25 ‰ mesurées dans des diamants sont supposées être la valeur primordiale de l'azote terrestre (Palot et al., 2012). Ces valeurs sont comparables aux signatures isotopiques de l'azote des chondrites à enstatite. À l'inverse, la signature isotopique de l'azote du manteau supérieur terrestre moderne ($\delta^{15}N$ = –5 ± 2 ‰ dans les les basaltes des dorsales médio-océaniques; Cartigny et Marty, 2013) est interprétée comme reflétant une contribution chondritique de type CI/CM (e.g., Alexander, 2017). Le rapport C/N de la BSE (ou *Bulk Silicate Earth*) est plus faible que celui des chondrites à enstatite et des chondrites carbonées de type CI/CM (Dasgupta et Grewal, 2019).

Cet appauvrissement peut-être expliqué par le piégeage de l'azote dans le manteau et/ou dans le noyau terrestre (Li et al., 2013; Roskosz et al., 2013; Speelmanns et al., 2018; Fukuyama et al., 2020). Les éléments qui sont considérés comme hautement volatils tel que l'azote peuvent avoir un comportement plus « réfractaire » à haute température et dans un environnement fortement réducteur (e.g., Libourel et al., 2003). En effet, selon les conditions physico-chimiques (température, pression, fugacité d'oxygène) l'azote peut se comporter comme un élément sidérophile, lithophile ou atmophile. De plus, Li et al. (2016) et Dalou et al. (2019a) ont récemment montré que la formation du noyau, éventuellement couplée à un dégazage, aurait pu augmenter la valeur du $\delta^{15}N$ du manteau terrestre de ~ 20‰, ne nécessitant donc pas la contribution de chondrites carbonées pour expliquer les valeurs isotopiques de l'azote mesurées dans les basaltes terrestres. De même, d'autres processus comme le dégazage d'un océan magmatique ou encore un impact géant peuvent modifier les teneurs et les rapports isotopiques initiaux des volatils (N, H) piégés au sein des corps planétaires. Cela peut aussi expliquer la variation isotopique de ces éléments au sein des différents réservoirs terrestres : noyau, manteau et atmosphère (voir Chapitre 6).

Les signatures isotopiques de l'hydrogène, de l'azote, ainsi que du néon terrestre impliquent que différents matériaux ont permis d'apporter des éléments volatils sur Terre. Cependant, la chronologie d'accrétion de ces éléments par les corps planétaires formés dans le système solaire interne est peu comprise. Plusieurs processus ont été proposés pour expliquer la présence d'eau sur Terre : i) l'accrétion de l'eau se serait produite lors de la formation des corps planétaires par piégeage du gaz nébulaire avant sa dissipation (Pepin et Porcelli, 2002; Hallis et al., 2015). En effet, la vapeur d'eau pouvant être adsorbée sur des grains silicatés tels que la forsterite (Muralidharan et al., 2008); et/ou ii) par l'apport de matière riche en éléments volatils (e.g., chondrites carbonées et/ou comètes) provenant du système solaire externe (Albarède et al., 2013). La présence d'éléments hautement sidérophiles dans le manteau terrestre implique qu'un apport tardif de matière a eu lieu après la différenciation de la Terre, mais l'origine de cet apport est encore débattue à ce jour (Fischer-Gödde et al., 2020; Gillmann et al., 2020; Mezger et al., 2020). Comment peut-on contraindre la chronologie d'accrétion des éléments volatils piégés dans les corps planétaires ?

IV. Pourquoi et comment étudier les achondrites ?

Les astéroïdes primitifs, les planétésimaux différenciés et les embryons planétaires représentent différentes étapes de la formation des planètes au sein du système solaire. Par conséquent, l'étude d'échantillons provenant de corps différenciés comme les achondrites peut fournir des contraintes sur la signature isotopique des éléments volatils planétaires, et ainsi améliorer notre compréhension des sources des volatils terrestres. Les rapports isotopiques de l'hydrogène mesurés dans différentes achondrites montrent que des volatils provenant du système solaire externe auraient été accrétés par différents corps parent formés tôt dans le système solaire interne. À ce jour, aucune donnée *in-situ* des rapports isotopiques de l'azote ne sont disponibles pour ce type d'achondrites.

Le but de ce projet de thèse est d'étudier des achondrites provenant de différents corps parent de taille variable (astéroïdes et embryon planétaire) afin de comparer les teneurs et les rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'azote. Cela permettrait de mieux contraindre l'accrétion de ces composés par les corps planétaires formés dans le système solaire interne. Les échantillons étudiés devront donc être peu altérés et avec un âge de cristallisation (et un âge d'exposition aux rayons cosmiques) bien contraint pour permettre d'apporter de nouvelles données sur la chronologie et la nature des volatils accrétés par les différents corps planétaires du système solaire interne.

De plus, les éléments volatils ont une influence directe sur l'évolution des corps planétaires. La présence d'eau et son abondance jouent un rôle déterminant dans la dynamique du manteau, ainsi que l'évolution des magmas et la dynamique éruptive. L'azote et l'hydrogène contrôlent quant à eux la formation des atmosphères planétaires ainsi que l'habitabilité planétaire. C'est pourquoi déterminer la ou les sources de l'hydrogène et de l'azote piégés par la Terre et les autres planètes telluriques est primordial pour comprendre les origines de la vie.

Les analyses de l'hydrogène et de l'azote dans des inclusions vitreuses et le verre interstitiel d'achondrites vont permettre de mieux contraindre la composition initiale des volatils présents dans des corps planétaires. Les inclusions vitreuses sont des billes de magma solidifié, encapsulées lors de la croissance cristalline de la roche (Sobolev, 1996; Schiano, 2003). Elles échantillonnent le magma à partir duquel le cristal hôte se forme. Ce sont les seuls objets permettant d'avoir des informations directes sur la composition du magma parent de la météorite (Sobolev, 1996; Schiano, 2003). Les inclusions vitreuses sont protégées grâce au minéral hôte de la décompression et du dégazage lors de l'ascension du magma, préservant ainsi les concentrations en éléments volatils et les rapports isotopiques initiaux. Le développement récent de l'analyse de l'azote sous la forme NO^- va permettre de mesurer les teneurs et les rapports isotopiques de cet élément dans différentes phases (i.e., minéraux, inclusions vitreuses et le verre interstitiel) de différentes météorites différenciées.

CHAPITRE 2

Techniques analytiques

Table des matières

I. Préparation des échantillons **47**

II. Microscope électronique à balayage (SEM - Scanning Electron Microscopy) 49

III. Microsonde électronique (Electron Probe MicroAnalyzer - EPMA) **52**

IV. Sonde ionique 1280-HR2 (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS) **54**

1) Principe de fonctionnement 54

2) Colonne primaire 56

2.1 Types de source 56

2.2 Faisceau primaire 56

3) Colonne secondaire 57

3.1 Canon à électrons 57

3.2 Optique du transfert 57

3.3 Secteur électrostatique 58

3.4 Secteur magnétique 58

4) Détection 59

4.1 Types de détecteurs 59

4.2 Modes de collection 60

4.3 La résolution de masse 61

5) Calibration des mesures élémentaires et isotopiques 62

V. Mesures des isotopes des éléments volatils (N, H) par sonde ionique dans les achondrites **63**

1) Mesure de l'azote par sonde ionique 65

1.1 Mesure de l'azote sous la forme $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$ 67

1.2 Mesure de l'azote sous la forme $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ 72

2) Mesure de l'hydrogène par sonde ionique sous la forme $^{17}O^1H^-$ et $^{16}OD^-$ 73

VI. Effets de spallation **77**

I. Préparation des échantillons

Les échantillons d'achondrites étudiés et analysés (i.e., angrites, nakhlites, aubrites) lors de cette thèse (Tableau 2.1) proviennent du *Muséum National d'Histoire Naturelle* de Paris (MNHN, France), du *Smithsonian Institution* de Washington (USNM, Etats-Unis) et du *Naturhistorisches Museum* de Vienne (NMW, Autriche). Je tiens à remercier particulièrement Matthieu Gounelle, Emmanuel Jacquet, Matthieu Roskosz (MNHN), Ludovic Ferrière (NMW), Julie Hoskin et Tim McCoy (USNM) pour leur confiance et le prêt des échantillons. De plus, Addi Bischoff (Institut für Planetologie, Münster, Allemagne) et Anne Peslier (Jacobs, NASA-Johnson Space Center, Etats-Unis) m'ont généreusement prêté des échantillons de l'angrite Sahara 99555 et de plusieurs nakhlites respectivement. Un morceau de D'Orbigny a également été acheté (meteorites-for-sale.com) puis préparé dans une bague en résine au CRPG.

Muséum / laboratoire	Achondrite	Météorite	Section	Type d'échantillon	Préparation	Lubrifiant
CRPG	Angrite	D'Orbigny	N1	Fragment	Epoxy	Eau
NMW	Angrite	D'Orbigny	N1138	Section épaisse	Epoxy	Eau
NMW	Angrite	D'Orbigny	N1179	Section épaisse	Epoxy	Eau
NMW	Angrite	D'Orbigny	N1170	Lame mince	Epoxy	Eau
NMW	Angrite	D'Orbigny	NMW1	Fragment	Indium	Ethanol
Münster	Angrite	Sahara 99555	SAH1	Fragment	Indium	Ethanol
MNHN	Chassignite	Chassigny	2524sp1	Fragment	Indium	Ethanol
MNHN	Chassignite	Chassigny	2524sp2	Fragment	Epoxy	Ethanol
NMW	Chassignite	Chassigny	N1142	Section épaisse	Epoxy	Eau
NMW	Nakhlite	Nakhla	N1137	Section épaisse	Epoxy	Eau
NASA	Nakhlite	MIL 03346, Nakhla, NWA 6148, NWA 998, Y 000593	P-mount	Section épaisse	Indium	Acétone, Isopropanol
USNM	Aubrite	Aubres	7047-2	Lame mince	Epoxy	Eau
USNM	Aubrite	Norton County	1712-1	Lame mince	Epoxy	Eau
USNM	Aubrite	Shallowater	1206a	Section épaisse	Epoxy	Eau

Tableau 2.1 : Liste des échantillons étudiés et analysés lors de cette thèse. CRPG : Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques; NMW : Naturhistorisches Museum Wien (Autriche); MNHN: Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris; USNM: Smithsonian Institution (Washington, Etats-Unis).

Figure 2.1 : Exemple d'un échantillon de Chassigny (2524sp1, MNHN) préparé dans une matrice d'indium pressée dans une bague d'aluminium (diamètre = 2.5cm).

Les échantillons reçus étaient sous la forme i) de sections polies ou lames minces, directement analysables par sonde ionique ou ii) de fragments (millimétriques à centimétriques) qui ont préalablement été préparés au CRPG afin d'être analysés. Les fragments ont été découpés, en section de quelques millimètres d'épaisseur, à l'aide d'une scie à fil diamanté puis ont été préparés de deux manières différentes. Afin d'analyser les échantillons dans les meilleures conditions possibles (i.e., éviter les contaminations en azote et hydrogène), ceux-ci ont été préférentiellement polis au doigt sans être placés dans une bague en résine, puis ont été montés dans une matrice d'indium et pressés dans une bague d'aluminium (Figure 2.1). Cependant, certains échantillons étaient trop peu indurés pour être polis directement. Ils ont été placés dans de la résine afin de maintenir et de consolider l'échantillon pour qu'il puisse être poli par la suite sans perdre de matériel. La résine permet en effet d'englober l'ensemble du matériel, et de combler les fractures et le vide interstitiel pour améliorer la résistance de l'échantillon.

Tous les échantillons, qu'ils soient préparés avec ou sans résine, ont été polis en utilisant des disques de polissage avec de la poudre d'alumine déjà intégrée et de l'éthanol ultra-pur comme lubrifiant. Il est préférable de polir les échantillons avec des lubrifiants comme l'éthanol puisqu'un polissage à l'eau peut modifier la teneur et les rapports isotopiques initiaux de l'hydrogène au sein de l'échantillon analysé. La majorité des échantillons étudiés durant cette thèse, comme par exemple Chassigny et D'Orbigny, sont très peu indurés et friables. Un polissage minutieux a donc été employé pour minimiser les pertes d'échantillons. De plus, les inclusions vitreuses peuvent être facilement arrachées de l'échantillon et donc perdues lors du polissage. La granulométrie des disques de polissage utilisés varie de 30 à 1/3 µm.

Après polissage, les échantillons sont placés dans une étuve pendant ~72h à 35 °C pour permettre la désorption de l'eau ainsi que des autres éléments volatils pouvant avoir été adsorbés sur la surface de l'échantillon. Enfin, une fine couche de carbone (environ 30 nm) est déposée sur l'échantillon isolant en guise de revêtement conducteur. Cela permet d'assurer la conduction électrique entre l'échantillon et le porte-échantillon, évitant ainsi l'accumulation de charges électriques au niveau de la zone d'analyse pour les techniques électroniques et ioniques (e.g., microscope électronique à balayage, sonde électronique et sonde ionique).

II. Microscope électronique à balayage (SEM - Scanning Electron Microscopy)

Les différents échantillons sont, dans un premier temps, observés au microscope optique. Cependant, l'identification et le repérage des différentes phases minérales et amorphes (i.e., inclusions magmatiques) sont difficiles sur des sections épaisses. De plus, certaines inclusions vitreuses ont un diamètre inférieur à 10 µm et sont difficilement observables au microscope optique. De ce fait, il est préférable d'utiliser un microscope électronique à balayage. C'est une méthode d'analyse et d'imagerie non-destructive révélant des informations à l'échelle microscopique sur la taille, la forme, la composition, la cristallographie et d'autres propriétés chimiques d'un échantillon, en fonction des paramètres utilisés.

Le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé lors de cette thèse est un JEOL JSM-6510 équipé d'un détecteur à dispersion d'énergie, installé au CRPG. C'est grâce aux interactions entre les électrons et la matière de l'échantillon que cet instrument permet de produire des images à haute résolution de la surface de l'échantillon que l'on souhaite observer. Le chauffage d'un filament de tungstène permet de générer un faisceau d'électrons primaires soumis à une haute tension comprise entre 0.1 et 30 kV. Le flux d'électrons générés est ensuite accéléré et focalisé par le biais de fentes, de lentilles magnétiques et/ou électrostatiques et des bobines électromagnétiques qui agissent successivement pour réduire le diamètre du faisceau qui vient ainsi balayer l'échantillon. L'interaction entre le faisceau d'électrons et la surface de l'échantillon va produire l'émission i) d'électrons secondaires qui s'échappent de la surface de l'échantillon lorsque le faisceau primaire a perdu une partie de son énergie et excite les atomes de l'échantillon. Les électrons secondaires, provenant d'une partie très superficielle de l'échantillon, permettent la caractérisation topographique de celui-ci (Figure 2.2); ii) d'électrons rétrodiffusés (Back-Scattered Electron, BSE) qui sont des électrons qui émergent de l'échantillon en conservant une grande fraction de leur énergie incidente. Ces électrons sont peu sensibles aux variations de topographie et permettent d'avoir une information chimique qualitative de la matière analysée (Figure 2.2). En effet, l'imagerie BSE est dépendante du numéro atomique des éléments et permet de mettre en évidence par contraste les variations relatives de masse au sein de l'échantillon, sans toutefois pouvoir identifier les éléments chimiques présents. Par exemple, on peut observer sur la Figure 2.3a que les phases apparaissant en couleurs claires (blanc) sont des phases plus riches en éléments lourds (e.g., Fe) que les phases apparaissant en couleurs foncées (noir/gris); iii) des électrons dit Auger, et iv) des rayons X qui sont émis lors de la désexcitation des atomes (Figure 2.2).

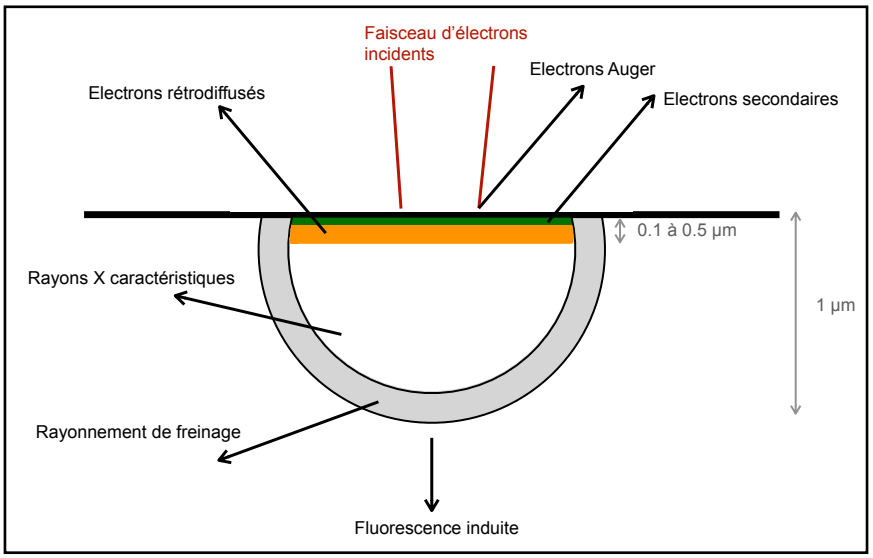


Figure 2.2 : Illustration représentant les différents types de faisceaux émis par l'interaction entre le faisceau d'électrons primaire incident et l'échantillon poli analysé au microscope électronique à balayage.

Dans un MEB à vide conventionnel, la colonne optique électronique et la chambre d'analyse doivent fonctionner dans des conditions de vide poussé (Pression $<10^{-4}$ mbar) pour minimiser la diffusion du faisceau d'électrons due à l'interaction avec des atomes et molécules atmosphériques. Au-delà de permettre d'identifier différentes phases d'un échantillon, le MEB permet également d'effectuer l'analyse des éléments chimiques de ces différentes phases. À chaque déplacement du faisceau, les faisceaux « secondaires » d'électrons émis peuvent être mesurés à l'aide d'un ou plusieurs détecteurs d'électrons, généralement un détecteur d'électrons secondaires et un détecteur d'électrons rétro-diffusés dédié.

Le spectre des rayons X émis est, quant à lui, mesuré avec le spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie (Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, EDS), consistant en un détecteur à dérive en silicium (Silicon Drift Detector, SDD). Un logiciel prend en charge la collecte et l'analyse des spectres ainsi que la microanalyse qualitative des rayons X qui consiste à attribuer les pics caractéristiques d'émission observés dans le spectre à des éléments chimiques spécifiques. L'analyse des spectres de rayons X permet i) d'identifier les différents éléments présents par association des raies connues à chacun des éléments; ii) de semi-quantifier la proportion de chaque élément en utilisant une méthode de quantification sans standards; et iii) d'identifier ainsi la phase analysée.

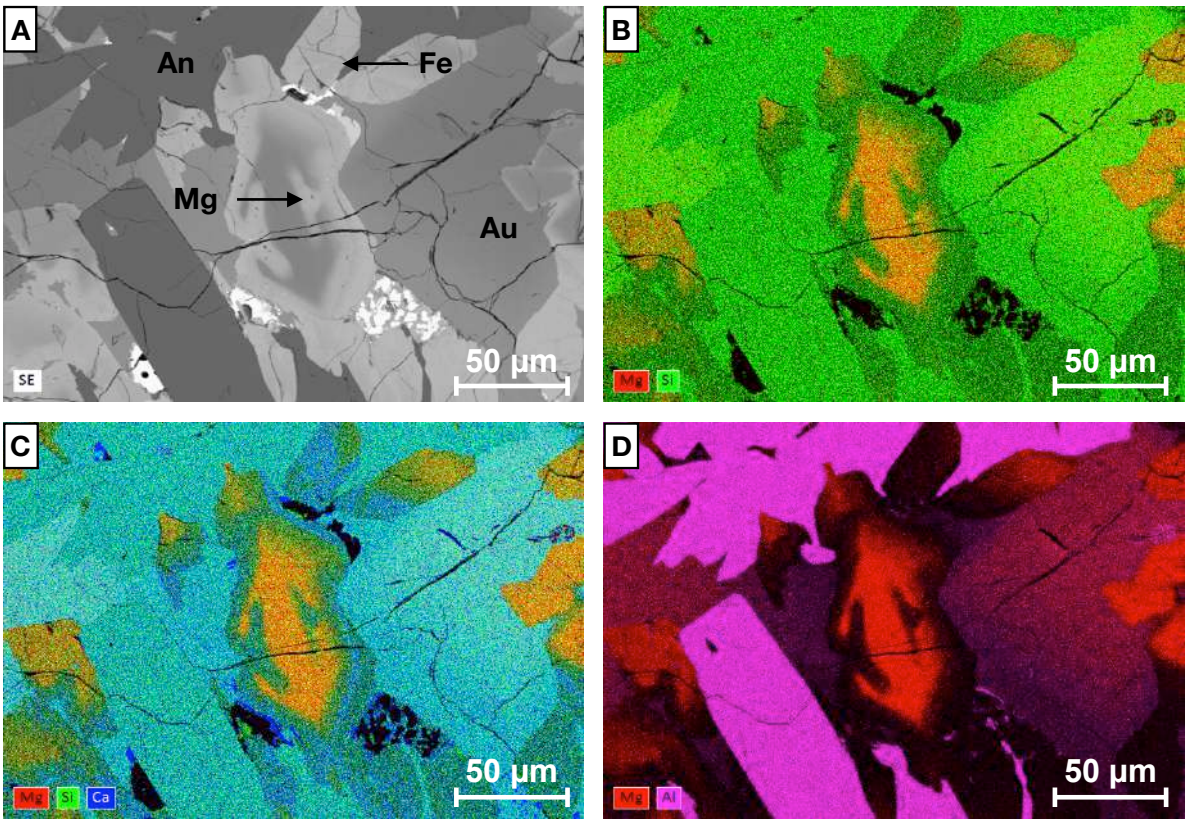


Figure 2.3 : Exemple de cartographie (a) BSE et (b-d) multi-élémentaire (e.g., Mg, Si, Ca, Al) de D'Orbigny (section N1) réalisée avec le MEB JEOL JSM-6510. Ces cartographies ont permis d'identifier les olivines riche en magnésium qui sont les premiers minéraux à se former dans les angrites. An: anorthite, Au: augite, Fe : olivine riche en fer, Mg : olivine riche en magnésium.

Toutes les sections analysées lors de cette thèse ont ainsi été, dans un premier temps, cartographiées en imagerie BSE. Cela a permis d'observer les différentes phases ainsi que leur proportion et leur répartition au sein de l'échantillon (Figure 2.3a). Dans un second temps, des analyses ponctuelles ont été effectuées pour déterminer de manière semi-quantitative la composition chimique des minéraux et des phases amorphes présents dans les différentes météorites. Finalement, les cartographies chimiques ont également permis de mettre en évidence la présence de zonations chimiques au sein des minéraux (Figure 2.3b-d). Ces zonations sont primordiales afin d'identifier l'ordre de cristallisation des minéraux. Par exemple, les olivines riches en magnésium au sein de la météorite D'Orbigny sont les premiers minéraux à se former (Mittlefehldt et al., 2002). Les inclusions magmatiques piégées dans ces olivines nous donnent donc des informations précieuses sur la composition chimique et isotopique du magma le plus primitif.

III. Microsonde électronique (Electron Probe MicroAnalyzer - EPMA)

Après l'observation, l'identification et le repérage des phases à analyser à la sonde ionique, il a fallu réaliser des analyses chimiques quantitatives et non-destructives à l'aide d'une microsonde électronique (Figure 2.4). Deux microsondes électroniques ont été utilisées : la microsonde CAMECA SX-FIVE et la microsonde CAMECA SX-100, toutes les deux localisées à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris, France) au sein du service CAMPARIS.

Les analyses à la microsonde électronique peuvent se faire en mode ponctuel, en mode profil et en mode image. Comme pour le MEB, un filament de tungstène est chauffé et émet un faisceau d'électrons (Figure 4). Ce faisceau est accéléré par un champ électrique puis focalisé grâce à des lentilles électromagnétiques. Les interactions électrons-matière sont les mêmes que celles décrites dans la partie précédente. L'excitation des atomes, provoquée par le faisceau électronique, émettra notamment des rayons X, qui seront collectés au niveau de cinq détecteurs à dispersion en longueur d'onde (Wavelength-Dispersive X-ray Spectroscopy, WDS; Figure 2.4). Chaque détecteur est composé d'un cristal monochromateur, d'orientation variable, dispersant le faisceau de rayons X en fonction des différentes longueurs d'onde présentes (Figure 2.4). Chaque élément émet des rayons X de longueurs d'onde spécifiques et possède un spectre d'émission X qui lui est propre. Ainsi, les cristaux permettent de sélectionner la longueur d'onde correspondant à un seul élément chimique afin de séparer les longueurs d'onde de chaque élément d'une manière précise. Enfin, les photons sont récupérés par un détecteur qui permet un comptage précis du nombre de photons émis par cet élément et permettant donc sa quantification. Cette méthode permet de couvrir le spectre de longueurs d'onde caractéristiques des éléments allant du Béryllium à l'Uranium.

Les teneurs en éléments majeurs (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na) et mineurs (Ti, Mn, Cr, K) ont ainsi été mesurées dans les minéraux, les inclusions vitreuses et le verre des différentes météorites étudiées lors de cette thèse. Le tableau 2.2 liste les différents standards utilisés lors des différentes sessions d'analyses à la microsonde électronique. L'intensité du faisceau utilisé était de 40 nA avec une tension d'accélération de 15 kV, le temps de comptage est de 40 s pour chaque élément.

Standard	Element
Olivine	Mg, Si
Feldspath orthose	K, Al
Oxide de fer (hématite)	Fe
Albite	Na
Diopside	Ca
Titane de manganèse	Mn, Ti
Chromite	Cr

Tableau 2.2 : Standards utilisés lors des analyses de microsonde électronique.

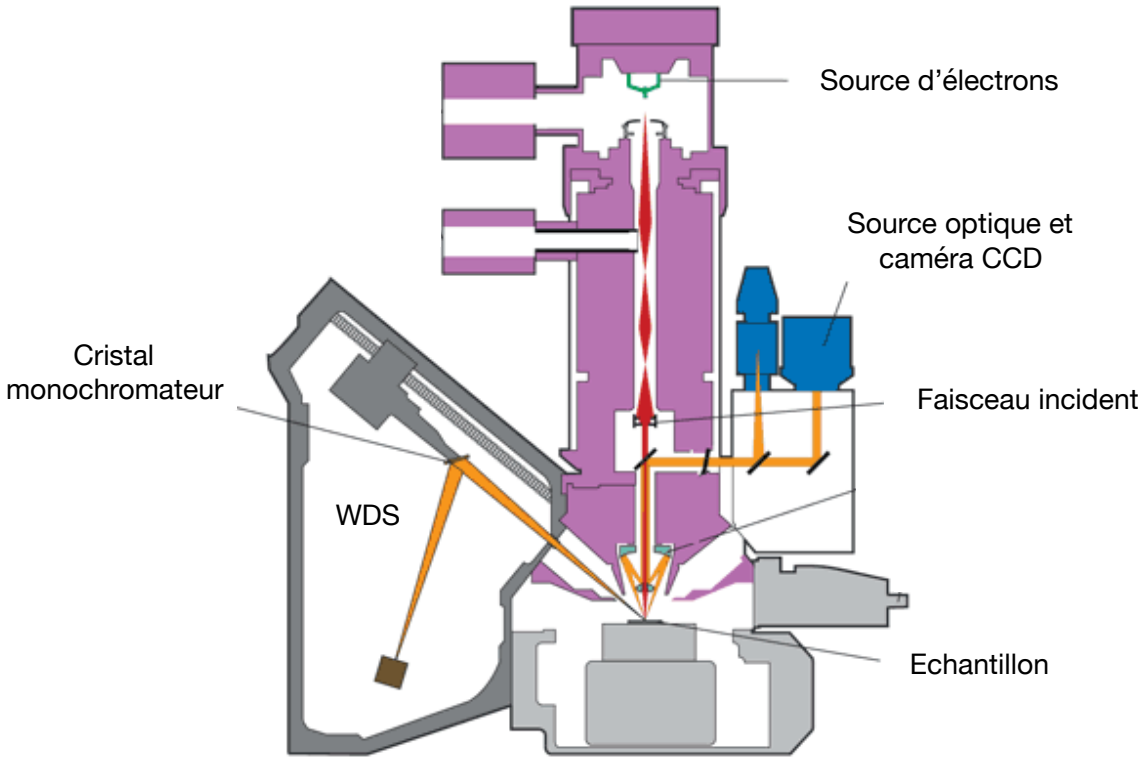


Figure 2.4 : Représentation schématique de la sonde électronique (source: Cameca). L'échantillon (section polie ou lame-mince) est placé dans la chambre d'analyse où règne une pression de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} Pa.

IV. Sonde ionique 1280-HR2 (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS)

1) Principe de fonctionnement

La sonde ionique est un instrument analytique permettant de mesurer de manière *in-situ* à une échelle micrométrique les teneurs et/ou les rapports isotopiques d'éléments chimiques. Les analyses peuvent se faire directement sur une lame mince ou un échantillon poli, une séparation chimique n'est donc pas nécessaire. L'avantage de cet instrument est que l'on peut mesurer les éléments souhaités dans différentes phases (e.g., minérale, métallique) de manière quasi non-destructrice. Dans le cadre de cette thèse, les mesures effectuées à la sonde ionique ont permis de mesurer les teneurs et les rapports isotopiques des éléments volatils (azote et hydrogène) dans les minéraux (e.g., olivine), dans les inclusions vitreuses (d'un diamètre souvent inférieur à 20 µm) et dans le verre.

Un faisceau d'ions primaires, chargés positivement ou négativement, généré par une source primaire, va venir bombarder la surface de l'échantillon. Cela va ainsi extraire des atomes chargés, présents dans la phase que l'on souhaite analyser, appelés ions secondaires (Figure 2.5). Ceux-ci sont ensuite accélérés, focalisés et triés en fonction de leur énergie et de leur rapport masse/charge dans le spectromètre de masse. L'accélération et la focalisation des ions sont possible grâce à i) des lentilles électro-magnétiques qui permettent de focaliser les faisceaux de particules chargées (ions, électrons), ii) des déflecteurs qui permettent de diriger les particules chargées dans une direction grâce à une différence de potentiel et, pour finir, iii) des fentes ou diaphragmes qui permettent de couper mécaniquement une partie du faisceau lorsque cela est nécessaire. Suite à ces tris, les ions secondaires restants sont mesurés par différents détecteurs (i.e., multiplicateur d'électrons ou cage de Faraday) localisés à l'extrémité de l'instrument.

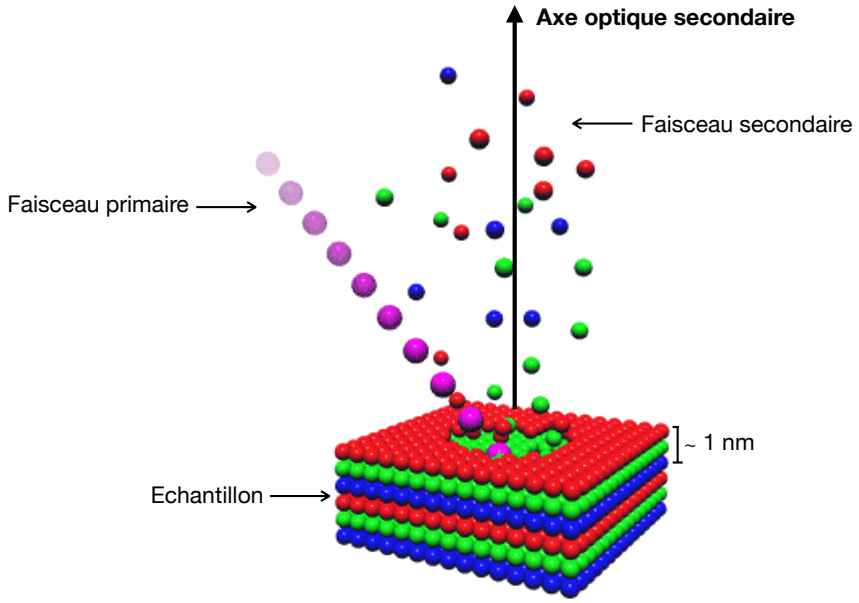


Figure 2.5 : Illustration du processus d'ablation de l'échantillon par un faisceau primaire (source: www.simsworkshop.org).

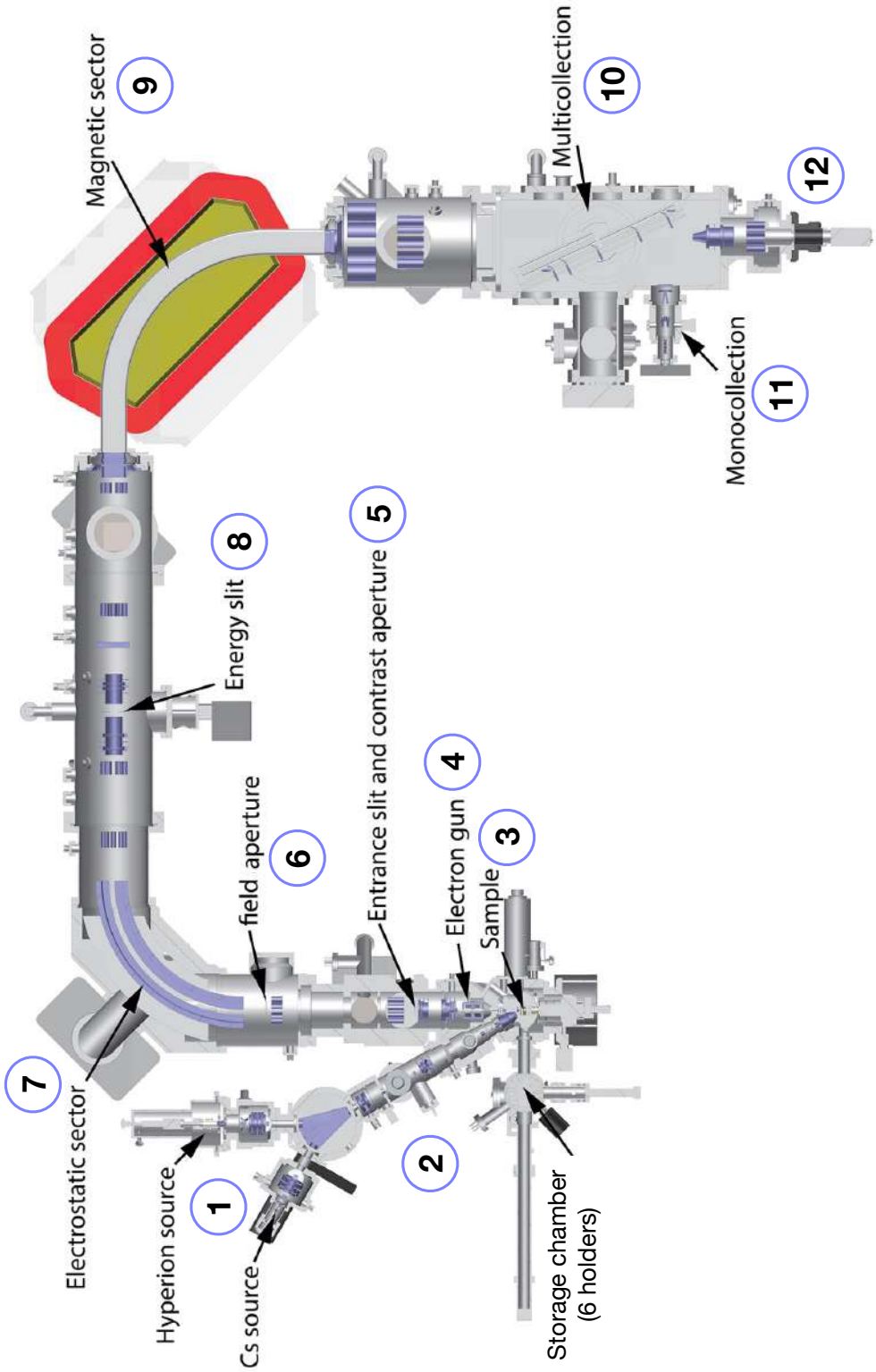


Figure 2.6 : Trajectoires des faisceaux ioniques des microsondes ioniques CAMECA IMS 1270-1280 (source : Université de Lausanne).

1) Sources césium et RF
2) Colonne primaire
3) Chambre d'analyse
4) Canon à électrons
5) Fente d'entrée
6) Ouverture de champ
7) Secteur électrostatique
8) Fente en énergie
9) Secteur magnétique
10) Multi-collection
11) Mono-collection
12) Ecran à fluorescence

2) Colonne primaire

2.1 Types de source

La génération d'un faisceau primaire peut se faire par le biais d'une source césium qui génère des ions Cs^+, ou bien par le biais d'une source plasma radiofréquence à oxygène (*RF*, *Hyperion-II*) qui permet de former des ions O^-, O_2^-, ou O^+ (Figures 2.6-section 1). Le choix de la source dépend de l'élément analysé (Figure 2.7). En effet, le rendement d'ionisation est dépendant de la polarité de l'ion secondaire émis et peut varier de plusieurs ordres de grandeur entre les deux polarités (rapport x^+/x^- de 10^{-4} à 10^4 ; e.g., Hinton 1995). L'utilisation de la source césium a été privilégiée pour les mesures d'azote et d'hydrogène, car les ions secondaires générés (i.e., $^{14}N^{16}O^-$ et $^{16}O^1H^-$) sont chargés négativement.

Le chauffage d'une cartouche de carbonate de césium (Cs_2CO_3) permet de former de la vapeur de césium qui sera ensuite ionisée grâce à une plaque de tungstène chauffée à 1100 °C. Un champ électrique accélère les ions Cs^+ et une lentille d'extraction permet de les envoyer dans la colonne primaire.

2.2 Faisceau primaire

Les ions Cs^+ produits sont ensuite accélérés et focalisés, au sein de la colonne primaire, par le biais de quatre lentilles électromagnétiques (L1, L2, L3, L4), d'un prisme magnétique (*PBMF*, *Primary Beam Mass Filter*), de plusieurs stigmateurs et déflecteurs (Figures 2.6-2; 2.8). L'utilisation couplée des lentilles, diaphragmes et déflecteurs permet d'optimiser la focalisation, l'homogénéité, le positionnement, la forme et la taille du faisceau primaire qui viendra par la suite ablater la surface de l'échantillon. Le réglage et l'optimisation de la forme du faisceau primaire sont primordiaux pour avoir des analyses optimales (c'est-à-dire, en essayant de limiter au maximum les aberrations dès la surface de l'échantillon). De plus, la résolution spatiale du faisceau primaire dépend de l'intensité du faisceau, de sa focalisation et du type de source utilisée. Le faisceau d'ions va induire la formation d'un cratère de profondeur variable selon l'intensité du faisceau primaire et la durée des mesures. L'échantillon sera par conséquent modifié de manière locale (quelques couches atomiques) après l'ablation (Figures 2.5, 2.6-3).

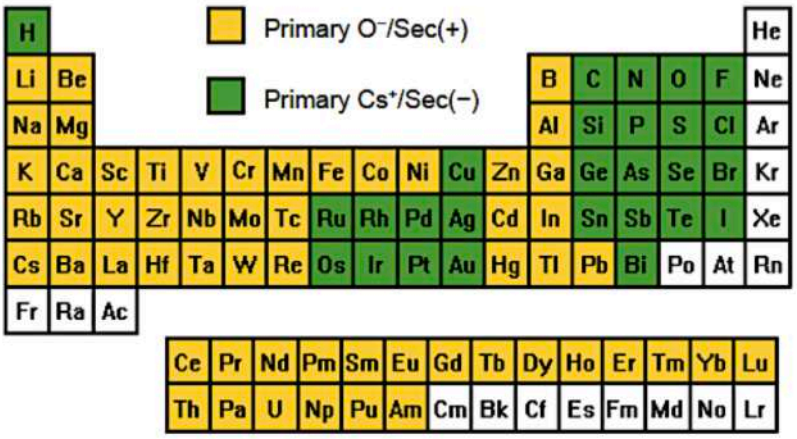


Figure 2.7 : Tableau périodique des éléments illustrant les ions secondaires (chargés positivement ou négativement) généralement mesurés en fonction de la source utilisée (Césium ou RF; source : www.eaglabs.com).

3) Colonne secondaire

3.1 Canon à électrons

L'implantation d'ions césium chargés positivement et l'extraction d'ions chargés négativement au niveau de la surface de l'échantillon et des premières couches atomiques de l'échantillon peut engendrer un excès de charge électrique et ainsi diminuer la transmission des ions secondaires (pouvant endommager l'échantillon en cas de trop forte accumulation de charges). Une métallisation de l'échantillon à l'or ou au carbone est nécessaire afin de rendre conducteur un échantillon qui est isolant. Cependant, cette métallisation n'est pas suffisante pour équilibrer les charges électriques au niveau de la zone analysée de l'échantillon (les charges positives étant majoritairement immobiles). Pour prévenir et éviter un excès de charges positives lors des analyses, un canon à électrons (NEG, Figure 2.6-4) permet de déposer des électrons à la surface de l'échantillon compensant ainsi l'excès de charges positives.

3.2 Optique du transfert

Les ions secondaires émis lors de l'ablation de l'échantillon vont être accélérés et transférés vers le spectromètre de masse grâce à la colonne secondaire (Figure 2.6-5). Certains ions sont formés post-éjection par l'association de plusieurs ions monoatomiques et sont appelés ions moléculaires recombinés (e.g., $^{14}N^{16}O^-$, $^{12}C^{14}N^-$). Cette association permet de mesurer des éléments qui sont difficiles à ioniser comme l'azote. Les ions secondaires proviennent des couches superficielles de l'échantillon et possèdent des énergies variables ainsi que des trajectoires différentes par rapport à l'axe optique (Figure 2.5). C'est grâce à une section optique dite « de transfert » que les ions secondaires vont pouvoir être focalisés dans le spectromètre de masse (Figures 2.6-5, 2.6-6). Cette colonne est composée d'une lentille d'extraction, de deux lentilles de transfert (LT1 et LT3) et de deux diaphragmes (diaphragme de contraste et diaphragme de champ).

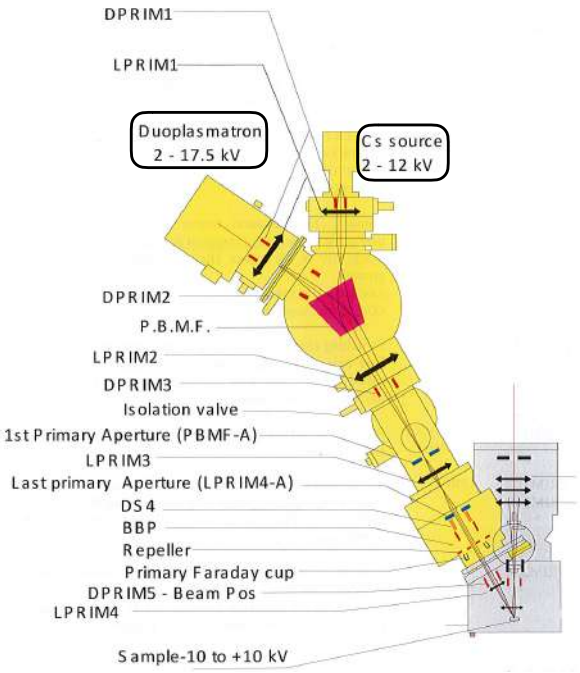


Figure 2.8 : Illustration de la colonne primaire de la sonde ionique Cameca 1280-HR2 (source : document utilisateur Cameca). La source césium et la source RF (ou anciennement duoplasmatron) sont situées à l'amont de la colonne primaire.

Le but principal de la section optique de transfert est de permettre à un maximum d'ions secondaires d'intérêt de passer dans la fente d'entrée du spectromètre de masse. Pour ce faire, l'échantillon analysé est d'abord soumis à une forte tension (-10kV) ce qui permet de faire passer un maximum d'ions secondaires en direction de la lentille à immersion (de potentiel nul) qui accélérera et focalisera par la suite ce faisceau. Pour finir, les diaphragmes de contraste et de champ permettent d'éliminer les ions ayant des trajectoires trop « extrêmes » déviant de la trajectoire optique et considérés comme aberration, dans le plan foyer (cross-over) et image, respectivement.

3.3 Secteur électrostatique

Les ions secondaires vont être introduits dans un premier temps dans le secteur électrostatique (*Electrostatic Analyser ou ESA*) pour être triés en fonction de leur énergie (Figure 2.6-7 et 2.9a) avant d'être triés en fonction de leur rapport masse/charge (m/q) dans le secteur magnétique. Le secteur électrostatique est composé de deux plaques inversement chargées qui permettent d'appliquer une différence de potentiel. La trajectoire des ions secondaires est fonction de leur énergie selon la relation :

$$\mathbf{R} = \frac{2V}{E} \quad \text{(Eq. 2.1)}$$

R : le rayon de courbure de la trajectoire de l'ion accéléré
V : l'énergie cinétique initiale
E : la valeur du champ électrostatique

Les ions secondaires sont ensuite filtrés grâce à la fente en énergie qui permet de choisir la plage d'énergie voulue. Cela permet de réduire les aberrations en énergie, c'est-à-dire de couper le signal ayant une trop faible ou trop haute énergie, due aux potentielles interactions lors de l'émission des ions secondaires (Figure 2.6-8). Cela permet également de minimiser certaines interférences, par filtrage en énergie (e.g., hydrures).

Les ions secondaires filtrés sont ensuite focalisés vers un aimant par le biais de la fente en énergie, de deux lentilles de couplage et de plusieurs déviateurs électrostatiques.

3.4 Secteur magnétique

Le secteur magnétique situé après la fente en énergie permet de trier les ions secondaires en fonction de leur rapport masse/charge (m/q; Figure 2.6-9). Un champ magnétique, généré par une bobine, permet d'appliquer une force magnétique sur les ions secondaires en les déviant selon l'équation :

$$\mathbf{R} = \frac{1}{B} \times \sqrt{\frac{2mV}{q}} \quad \text{(Eq. 2.2)}$$

R : rayon de courbure de la trajectoire circulaire de l'ion
B : la valeur du champ magnétique
m : la masse de l'ion
V : l'énergie cinétique initiale
q : la charge de l'ion

La force constante ainsi appliquée va permettre de dévier les ions pour qu'ils passent par une fente de sortie ($R_{spectromètre}$ fixe) et pour être par la suite analysés par différents types de détecteurs (Figure 2.9b). Le couplage du secteur électrostatique et magnétique, aussi appelé double focalisation permet de limiter les aberrations, de faire des mesures à haute résolution de masse et d'augmenter la précision de l'instrument.

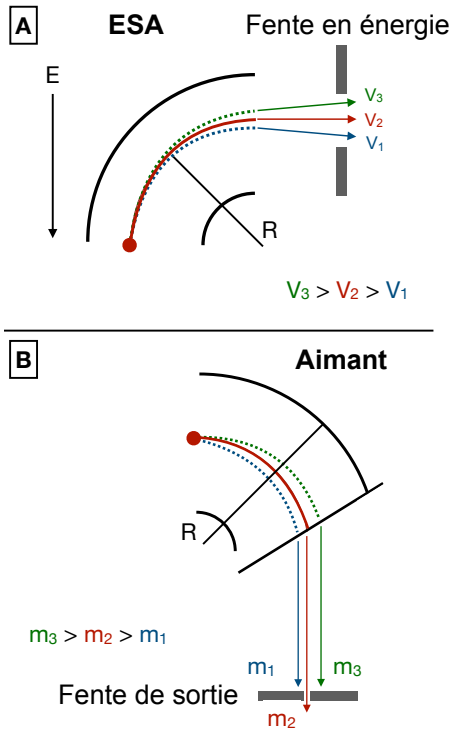


Figure 2.9 : Représentation schématique de (a) l'effet du secteur électrostatique sur la trajectoire des ions secondaires (b) de l'effet du secteur magnétique sur les ions secondaires.

4) Détection

Le mode image permet d'acquérir une image directe de la distribution d'un élément à la surface de l'échantillon ou de la fente d'entrée du spectromètre sur un écran à fluorescence. Cet écran fluorescent est situé à l'extrémité de l'instrument (Figure 2.6-12). Ce mode d'imagerie est possible grâce à l'utilisation d'un réseau de multiplicateurs d'électrons (*Channel plate*) couplé à un écran fluorescent. Le mode image est majoritairement utilisé pour l'alignement de l'instrument (e.g., réglage des faisceaux primaire et secondaire).

À l'inverse du mode image, le mode analyse permet de compter les ions secondaires pour des analyses quantitatives. Deux types de détecteurs sont utilisés pour collecter et mesurer les ions secondaires.

4.1 Types de détecteurs

Le multiplicateur d'électrons (*Electron Multiplier - EM*) est un détecteur de haute sensibilité qui est privilégié pour les faibles taux de comptage ($< 3 \times 10^5$ coups par seconde ou cps). L'arrivée d'un ion secondaire sur l'EM engendre une cascade d'électrons (accélération et multiplication grâce à des dynodes successives) permettant ainsi d'intensifier le signal entrant.

Celui-ci est converti en signal électrique, alors lisible par un système d'acquisition. Lorsque le signal électrique dépasse une certaine intensité, le détecteur compte l'arrivée d'un ion. Ce type de détecteur est indispensable pour des taux de comptage faibles, comme par exemple i) lorsque les ions analysés sont peu abondants (e.g., $^{15}N^{16}O^{-}$); ii) quand l'abondance de l'élément dans l'échantillon est faible; ou encore iii) que l'on privilégie la résolution spatiale, soit l'utilisation d'un petit faisceau et donc une faible quantité de matière abattée. En revanche, dès que l'intensité du faisceau secondaire dépasse les ~1.2×10^5 cps, les corrections du temps mort (c'est-à-dire, le temps minimum du détecteur pour compter deux ions) et le vieillissement du détecteur ne sont plus négligeables et nécessitent d'être bien calibrés.

À l'inverse, la cage de Faraday (*Faraday Cup - FC*) peut mesurer des intensités de signaux jusqu'à 1.6×10^9 cps pour une résistance de 10^{10} Ω. Les ions pénétrant dans la cage de Faraday créent un courant électrique ((10^{-12} A, qui sera ensuite converti en tension (~V)). Le bruit de fond des FC est dépendant de la résistance de leur amplificateur associé qui varie de ~10^2-10^4 cps et il est donc difficile d'effectuer des mesures précises pour des taux de comptages faibles. Ce type de détecteur est donc privilégié pour mesurer les éléments abondants/majeurs (e.g., $^{16}O_2^{-}$ dans des silicates).

4.2 Modes de collection

Le mode dit de mono-collection permet de détecter des ions de masses différentes que l'on souhaite analyser successivement par le biais d'un des trois détecteurs suivants : EM, FC1 et FC2 (Figure 2.6-11). Ces détecteurs sont localisés sur l'axe optique de l'instrument. L'analyse d'isotopes de masses différentes se fait donc en changeant la valeur du champ magnétique.

À l'inverse, le mode de multi-collection permet de mesurer jusqu'à cinq éléments de manière simultanée (en utilisant sept détecteurs différents, Figure 2.6-10). Chaque détecteur peut être positionné de manière indépendante à l'exception des détecteurs L2, L'2, H2 et H'2 qui fonctionnent par paires (L2, H2 étant un EM et L'2, H'2 étant une FC). Les trois autres détecteurs sont équipés soit d'un EM soit d'une FC. La multi-collection est privilégiée lorsque les isotopes analysés ont des masses proches (e.g., ^{16}O, ^{17}O, ^{18}O), et que la résolution de masse est assez faible (maximum 7500). La valeur du champ magnétique est alors fixe et les détecteurs sont alignés sur la position des ions considérés et peuvent se trouver hors de l'axe optique. Il est à noter que plus le détecteur est placé loin de l'axe optique et plus les aberrations seront importantes.

Pour les analyses de l'azote et de l'hydrogène, le mode de mono-collection a exclusivement été utilisé, car les masses mesurées sont trop éloignées (e.g., $^{27}Al^{-}$ et $^{16}O_2^{-}$). De plus, la résolution de masse maximale en multi-collection est de 7500, ce qui est inférieure à celle nécessaire pour effectuer les analyses d'azote et d'hydrogène (MRP > 10000).

4.3 La résolution de masse

Le pouvoir de résolution en masse (Mass Resolving Power) est la capacité du spectromètre à séparer deux ions de masses différentes mais très proches au niveau de la fente de sortie. Le spectromètre de masse pourra séparer les masses m_1 et m_2 si son pouvoir de résolution en masse est supérieur ou égal à :

$$\mathbf{MRP} = \frac{m}{\Delta M} \quad \text{(Eq. 2.3)}$$

m : la masse m_1
$\Delta M = m_1 - m_2$

La résolution de masse est la résolution minimale nécessaire pour séparer deux ions précis (e.g., $^{28}SiH_2^-$ de masse m_1 = 29.9926 amu et $^{14}N^{16}O^-$ de masse m_2 = 29.9980 amu, soit une résolution de ~5550) quel que soit l'instrument utilisé ainsi que son pouvoir de résolution associé. L'augmentation de cette résolution se fait grâce à la diminution de la taille de la fente d'entrée et de la fente de sortie (Figure 2.10).

La gamme de résolutions de masse accessibles dépend des caractéristiques de l'instrument (rayon de l'aimant, intensité du champ magnétique), de la taille du faisceau entrant dans le spectromètre de masse (taille fente d'entrée) et de la taille de la fente de sortie.

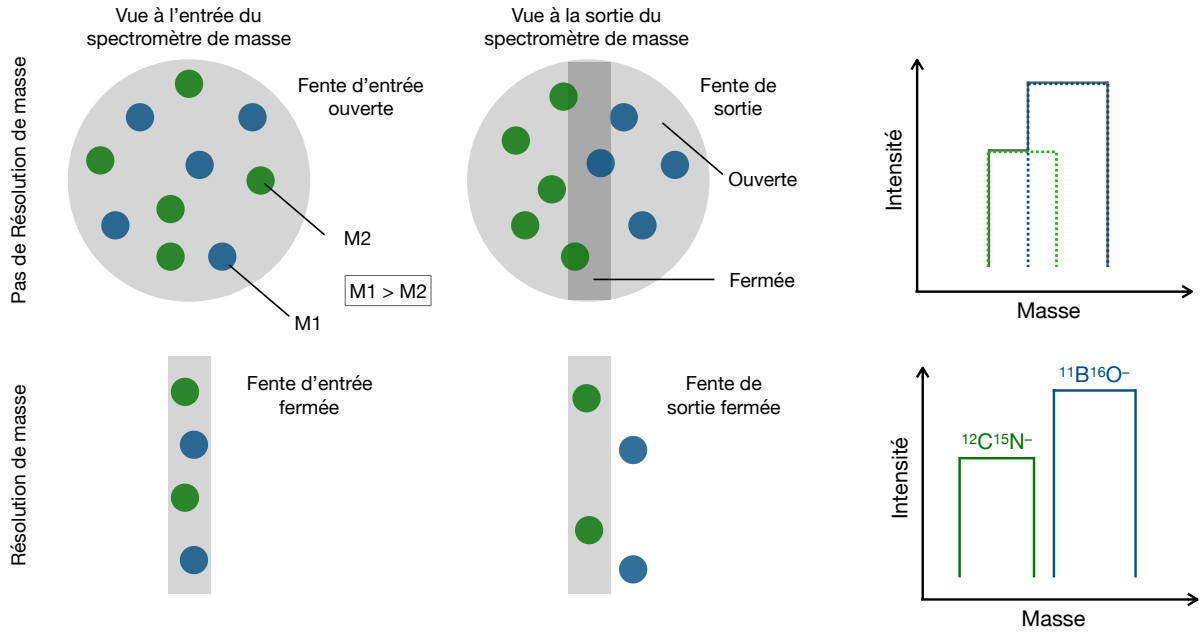


Figure 2.10 : Représentation schématique de l'importance de la résolution en masse pour éviter les interférences afin de mesurer l'azote sous la forme $^{12}C^{15}N^-$ (figure modifiée d'après Chaussidon, 1998; Rollion-Bard, 2001; Villeneuve, 2010).

5) Calibration des mesures élémentaires et isotopiques

Les analyses brutes en sortie de la sonde ionique sont souvent dépendantes du réglage de l'instrument. Ainsi, les mesures brutes peuvent se comparer entre elles, lors d'une même session d'analyse, mais nécessitent une calibration supplémentaire pour s'exprimer dans un repère international et être comparable avec les analyses d'autres spectromètres et/ou session analytiques, mais aussi avec celles des autres laboratoires.

Il faut utiliser des matériaux de référence aussi appelés standards. La composition chimique et/ou isotopique de ce matériau doit être homogène et connue. Ces standards peuvent être utilisés de plusieurs façons, en fonction de s'ils permettent de caractériser la composition chimique d'un échantillon ou sa composition isotopique. Dans le premier cas, ces matériaux de référence nous permettent d'établir une droite d'étalonnage entre le signal mesuré, caractéristique d'un élément et sa concentration réelle dans l'échantillon. Les courbes de calibration utilisées lors de cette thèse seront développées dans la partie V.

Ce type d'échantillon nous permet également de déterminer le fractionnement de masse instrumental. Ce fractionnement est lié à l'ionisation, à l'extraction des ions secondaires et à la transmission de la sonde ionique. En effet, la complexité des échantillons naturels rend difficile la modélisation de tous ces effets et il n'existe donc pas de modèle physique, suffisamment précis, permettant de décrire les processus d'éjection et d'ionisation.

Le fractionnement de masse instrumental dépend de l'élément analysé et du type de matrice dans lequel il est mesuré. Plus l'élément est léger (e.g., H) plus le fractionnement de masse instrumental est important. De plus, il est sensible à la pression qui règne dans la chambre d'analyse, à la durée d'implantation et au type de matériau analysé.

C'est pourquoi il est primordial que les standards et les échantillons aient la même composition chimique, la même structure cristalline (e.g., effet de matrice) et qu'ils soient mesurés dans les mêmes conditions analytiques. Ce fractionnement peut être calculé, car la composition isotopique du matériau de référence est connue.

Ce fractionnement est corrigé grâce à l'équation :

$$\boldsymbol{\Delta_{inst}\ (‰)} = \delta_{mesuré} - \delta_{vrai} \qquad \text{(Eq. 2.4)}$$

V. Mesures des isotopes des éléments volatils (N, H) par sonde ionique dans les achondrites

Les échantillons sont placés dans un banc à dégazer (pompe primaire) environ 48 h afin de retirer le plus possible la contamination atmosphérique avant chaque session d'analyse à la sonde ionique. Ils sont ensuite placés sur un porte-échantillon spécialement conçu pour la sonde ionique, et pour être introduit dans l'espace de stockage des échantillons où règne un vide plus important (pompe turbomoléculaire, $P_{min} \sim 10^{-7}$ mbar). Afin de minimiser davantage toute contamination de surface, une pré-ablation (ou « *pre-sputtering* ») est réalisée avant chaque analyse sur une zone légèrement plus large que la zone de mesure, en utilisant l'outil de balayage de la surface (ou raster). Cette étape permet d'éliminer la métallisation et supprime la contamination de surface.

Pour chaque session d'analyses, il faut i) régler l'intensité du faisceau primaire en fonction des phases que l'on souhaite analyser. Les inclusions magmatiques peuvent avoir des diamètres inférieurs à 15 µm, c'est pourquoi l'intensité du faisceau primaire peut être diminuée pour avoir une taille de faisceau plus petite que celle des inclusions magmatiques. Grâce à cela, il est possible de mesurer les éléments volatils dans la phase amorphe ou minérale souhaitée sans risque de mesurer deux phases différentes simultanément (i.e., mesurer un mélange entre différentes phases). Cette étape de choix de l'intensité permet aussi d'ajuster l'intensité secondaire sur les détecteurs pour se placer dans des conditions idéales de mesure; ii) vérifier le centrage du faisceau secondaire pour que le maximum d'ions passe dans le spectromètre de masse. L'ouverture de la fente d'entrée et de celle de sortie sont également réglées manuellement pour minimiser la présence d'interférences proches des masses d'intérêt. Dans cette thèse, chaque session d'analyse a nécessité une haute résolution en masse de l'ordre de 11000 à 14000, car les éléments analysés (e.g., ^{30}Si, $^{14}N^{16}O^{-}$) sont très proches en masse et suite à la présence d'interférences isobariques (e.g., hydrures de silicium); iii) calibrer manuellement les masses que l'on souhaite analyser pour vérifier de nouveau l'absence d'interférences et également calibrer les masses de mesure des bruits de fond des détecteurs utilisés; iv) programmer l'acquisition des données par cycles d'une durée prédéfinie; v) vérifier la stabilité des mesures au cours de l'analyse avant toute correction du signal puis vi) l'interprétation scientifique des résultats. Les signaux instables durant l'analyse (Figure 2.11) ne sont pas conservés. L'ensemble des conditions analytiques utilisées pour mesurer l'azote et l'hydrogène par sonde ionique sont récapitulées dans le Tableau 2.3.

Elements analysés	Azote		Hydrogène
Source	Cs^+	Cs^+	Cs^+
Intensité du faisceau primaire	2-10 nA	2.5-6 nA	3 nA
Taille du faisceau	7-15 µm	10-13 µm	10 µm
Raster utilisé	10 x 10 µm	10 x 10 µm	10 x 10 µm
Isotopes mesurés	$^{14}N^{16}O^-$ (EM) $^{15}N^{16}O^-$ (EM)	$^{12}C^{14}N^-$ (EM) $^{12}C^{15}N^-$ (EM)	$^{17}O^1H^-$ (EM) $^{16}OD^-$ (EM)
	$^{27}Al^-$ (FC2), $^{30}Si^-$ (FC2), $^{16}O_2^-$ (FC2)	$^{12}C_2^-$ (EM), $^{26}Mg^-$ (EM), $^{28}Si^-$ (EM)	$^{17}O^-$ (EM), $^{16}O^1H^-$ (EM), $^{18}O^-$ (FC2)
Interférences	$^{28}SiH_2^-$, $^{29}SiH_2^-$	$^{13}C_2^-$, $^{11}B^{16}O^-$	$^{17}O^1H^-$ *vs* $^{16}OD^-$
Résolution de masse	11000	11000	12000
Nombre de cycles	25	12	25
Taille de la fente d'entrée	31 µm	38 µm	11 µm
Taille de la fente de sortie	110 µm	110 µm	102 µm

Tableau 2.3 : Tableau récapitulatif des conditions analytiques utilisées pour mesurer l'azote et l'hydrogène par sonde ionique.

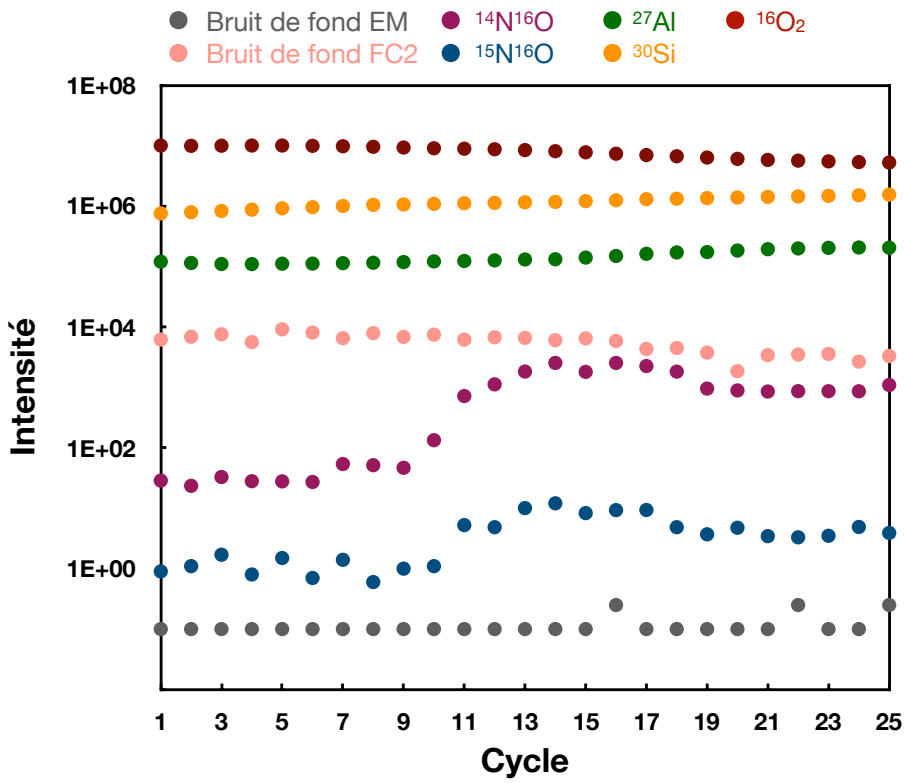


Figure 2.11 : Exemple de mesure, dans une inclusion vitreuse de D'Orbigny, où les signaux du $^{14}N^{16}O^-$ (bordeaux) et $^{15}N^{16}O^-$ (bleu) sont instables.

1) Mesure de l'azote par sonde ionique

Les mesures de l'azote par sonde ionique permettent d'avoir des informations sur la distribution spatiale de cet élément volatil dans les achondrites, permettant ainsi d'identifier les phases porteuses de l'azote. Traditionnellement, l'azote est mesuré par sonde ionique sous la forme $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$, permettant notamment de mettre en évidence la présence de «hot-spots» riches en ^{15}N dans des chondrites (e.g., Briani et al., 2009; Bonal et al., 2010). Bien que cette technique soit performante, elle ne permet pas d'analyser l'azote dans des phases telles que les silicates dépourvus de carbone ou certains verres pauvres en carbone. Les travaux de Li et al. (2013) et Regier et al. (2016) ont permis de montrer que les teneurs en azote dans des échantillons naturels et synthétiques pouvaient être mesurés sous la forme NO^-. De plus, Füri et al. (2018) ont développé une nouvelle technique analytique permettant de mesurer les teneurs et les rapports isotopiques de l'azote, par sonde ionique, sous la forme $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$.

Ce type d'analyse est possible seulement à haute résolution grâce aux sondes ioniques à large géométrie (LGSIMS). En effet, la grande résolution de masse atteinte par ces instruments permet de séparer les ions secondaires $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$ des hydrures de silicium ($^{28}SiH_2^-$ et $^{29}SiH_2^-$), nécessitant une résolution en masse de 5500 et 11000 respectivement. Grâce au développement analytique effectué par Füri et al. (2018), il est désormais possible de mesurer l'azote dans différentes phases n'ayant pas ou peu de carbone, que ce soit dans des échantillons terrestres, extra-terrestres ou synthétiques. Füri et al. (2018) ont testé quatre manières différentes de mesurer l'azote par sonde ionique : $^{12}C^{14}N^-$, $^{14}N^{16}O^-$, $^{27}Al^{14}N^-$ et $^{28}Si^{14}N^-$, en utilisant deux séries de matériaux de référence. La première série a été développée par Franck Humbert lors de sa thèse au CRPG (1998). Il a synthétisé des verres basaltiques à des températures comprises entre 1400 et 1425 °C à pression atmosphérique en utilisant un four vertical. La composition chimique en éléments majeurs, la teneur en azote ainsi qu'en carbone de ces verres expérimentaux sont listées dans le tableau 2.4. La teneur en azote des verres basaltiques a été déterminée par spectrométrie de masse gaz rares (Humbert, 1998; Humbert et al., 2000). Ces verres synthétiques ont ainsi été utilisés pour la calibration des mesures de l'azote (NO^-) dans les achondrites par sonde ionique.

Echantillon	N (ppm)	H_2O (wt.%)	CO_2 (ppm)	SiO_2 (wt.%)	Al_2O_3 (wt.%)	MgO (wt.%)	CaO (wt.%)	Na_2O (wt.%)	TiO_2 (wt.%)
CM-1#13	0.022 ± 0.034	sld	sld	56.5	17.0	9.0	12.7	2.7	1.9
CM-1#10	1.4 ± 0.5	sld	sld	56.9	17.5	9.4	13.4	1.8	0.9
CM-1#3H	1.7 ± 0.3	sld	sld	46.3	22.4	12.7	18.6	0.1	sld
CM-1#9	136 ± 7	sld	sld	57.0	17.7	9.3	13.5	0.3	1.9
CB-2#3A	162 ± 8	sld	sld	44.0	18.0	11.0	25.8	sld	1.5
CM-1#4A	1334 ± 118	sld	sld	58.3	16.5	8.9	13.8	sld	1.5
CM-1#1H	1511 ± 149	sld	sld	56.7	18.3	9.5	13.9	0.1	1.8
CB-2#1	3906 ± 188	sld	122	42.9	19.5	10.2	27.7	sld	0.2

Tableau 2.4 : Matériaux de référence utilisés lors des mesures de l'azote sous la forme NO^- par sonde ionique. Ces matériaux de référence sont des verres expérimentaux synthétisés par Franck Humbert (1998). sld: sous la limite de détection.

Une seconde série de six verres synthétiques riches en carbone et en azote a également été synthétisée grâce à des expériences en piston-cylindre à une température de 1400 °C et une pression de 1.2 ± 0.1 GPa (Füri et al., 2018). Une résolution de masse de 11000 est cependant nécessaire pour que les signaux de $^{12}C^{14}N^-$ et de $^{12}C^{15}N^-$ soient séparés des interférences isobariques. Le signal de $^{12}C^{14}N^-$ est alors complètement séparé de $^{13}C_2^-$ et de $^{10}B^{16}O^-$, tout comme $^{12}C^{15}N^-$ est séparé de $^{11}B^{16}O^-$ et de $^{13}C^{14}N^-$. Cependant, des analyses successives de ces verres synthétiques ont montré que le rapport $^{12}C^{14}N^-$ / $^{30}Si^-$ a une reproductibilité de l'ordre de 5 à 15 % (Füri et al., 2018). Cela est cohérent avec les variations de la teneur en azote mesurée par spectrométrie de masse gaz rares. Cette variabilité peut être induite par une hétérogénéité de l'azote dans les verres synthétiques. Ces matériaux de référence n'ont donc pas été utilisés pour les mesures d'azote par sonde ionique lors de cette thèse.

Les mesures d'azote sous la forme $^{27}Al^{14}N^-$ et $^{28}Si^{14}N^-$ ne peuvent s'effectuer qu'avec une résolution de masse ≥ 18000. Ce type d'analyse est faisable sur la sonde 1280-HR2 qui a une résolution en masse pouvant atteindre ~32000. Les mesures des rapports isotopiques de l'azote ne sont cependant pas concluantes, à cause, d'interférences impossibles à résoudre. En effet, deux interférences ne permettent pas de mesurer le rapport $^{27}Al^{15}N^-$/ $^{27}Al^{14}N^-$. La première interférence est celle du $^{30}Si^{11}B^-$ avec le $^{27}Al^{14}N^-$ (Figure 2.12a), qui peut être résolue avec une résolution en masse de 24400. En revanche, la seconde interférence est celle du $^{28}Si^{12}CH^-$ avec le $^{27}Al^{15}N^-$, elle ne peut être résolue pour mesurer le rapport isotopique de l'azote. A noter, que les analyses du rapport isotopique $^{27}Al^{15}N^-$/$^{27}Al^{14}N^-$ nécessiteraient une résolution en masse de 25 440 afin de séparer complètement le pic du $^{27}Al^{15}N^-$ du $^{28}Si^{14}N^-$ (Figure 2.12b).

De plus, le signal du $^{28}Si^{15}N^-$ ne peut être séparé de l'ion moléculaire $^{27}Al^{16}O^-$ qu'avec une résolution en masse supérieure à 72800. La sonde ionique 1280-HR2 ne permet donc pas de résoudre cette interférence.

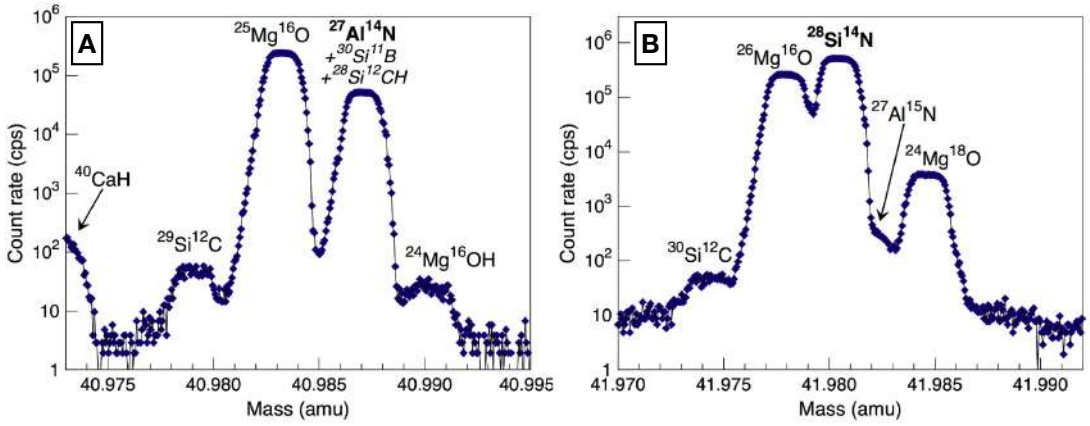


Figure 2.12 : Spectres de masse à haute résolution (MRP = 18000) effectués sur le standard CB2#1 (N = 3906 ± 188 ppm) (a) à la masse 41 et (b) à la masse 42 (Füri et al., 2018).

Pour conclure, les mesures de l'azote sous les formes AlN^- et SiN^- ne permettent pas de mesurer les rapports isotopiques $^{15}N/^{14}N$ à cause de la présence d'interférences impossibles à résoudre avec la sonde ionique 1280-HR2. De plus, les mesures de l'azote sous forme CN^- dans des verres synthétiques de haute pression ne sont pas concluants du fait de l'hétérogénéité chimique du matériau de référence. Pour finir, l'azote sous forme CN^- ne peut être mesuré dans des phases minérales ou amorphes pauvres en carbone. Ainsi, l'azote a été mesuré lors de cette thèse sous la forme NO^-, en utilisant comme matériaux de référence les verres développés par Franck Humbert et en suivant le protocole analytique développé par Füri et al (2018).

1.1 Mesure de l'azote sous la forme $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$

L'azote a été mesuré dans différentes phases (i.e., silicates, inclusions vitreuses et verre interstitiel) de plusieurs achondrites (i.e., angrites, chassignite, nakhlites). Les conditions analytiques utilisées pour analyser ces différents types d'achondrites étaient toujours les mêmes lors de chaque session (Tableau 2.3). Seule l'intensité du faisceau primaire a été adaptée en fonction de la taille des inclusions magmatiques analysées. Pour finir, nous avons également essayé de mesurer l'azote dans des inclusions magmatiques et des minéraux de trois aubrites (achondrites). Au cours des différentes sessions d'analyses, nous avons changé la métallisation ainsi que l'intensité du faisceau d'électrons. Cependant, ces différentes sessions n'ont pas pu aboutir, car les échantillons accumulaient systématiquement trop de charges positives à leur surface, empêchant l'analyse de l'azote dans les aubrites.

L'abondance et le rapport isotopique de l'azote ont été déterminés en utilisant un faisceau d'ions primaires Cs^+ avec un courant compris entre 2 et 10 nA. Le diamètre du point d'analyse est compris entre 7 et 15 µm. Les échantillons ont été pré-ablatés pendant 180 s avant l'acquisition du signal afin de minimiser les contaminations de surface et d'implanter un certain nombre d'ions dans l'échantillon afin d'assurer un taux de comptage constant lors de l'analyse.

Les ions moléculaires secondaires $^{14}N^{16}O^-$ et le $^{15}N^{16}O^-$ ont été mesurés en mono-collection grâce à un multiplicateur d'électrons (*EM*). L'aluminium a été mesuré sous la forme $^{27}Al^-$ sur une cage de Faraday (*FC2*) afin d'identifier plus facilement les inclusions vitreuses dans les olivines dépourvues d'aluminium. Le silicium et l'oxygène, sous la forme $^{30}Si^-$ et $^{16}O_2^-$, ont été mesurés également sur une cage de Faraday (*FC2*). La mesure de ces deux éléments nous permet de vérifier la stabilité de l'intensité des ions secondaires. Le bruit de fond de la cage de Faraday a été mesuré à la masse 26.8 et celui du multiplicateur d'électrons à la masse 30.9. Le bruit de fond du multiplicateur d'électrons a particulièrement été vérifié pour les phases analysées qui sont pauvres en azote.

Chaque élément a été analysé durant vingt-cinq cycles selon l'ordre : $^{27}Al^-$ (4 s), $^{30}Si^-$ (4 s), $^{14}N^{16}O^-$ (6 s), $^{15}N^{16}O^-$ (20 s) et $^{16}O_2^-$ (4 s). Une résolution de masse de ~11 000 a été utilisée pour résoudre les interférences des hydrures de silicium ($^{28}SiH_2^-$ et $^{29}SiH_2^-$) aux masses 30 ($^{14}N^{16}O^-$) et 31 ($^{15}N^{16}O^-$). Les verres basaltiques synthétiques décrits précédemment ont des teneurs en azote comprises entre 0.022 ± 0.034 et 3906 ± 188 ppm (Tableau 2.4).

La teneur en azote des différentes phases analysées est déterminée en utilisant la relation entre le rapport d'intensité des ions secondaires $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ et la teneur connue en azote des verres de référence (Figure 2.13).

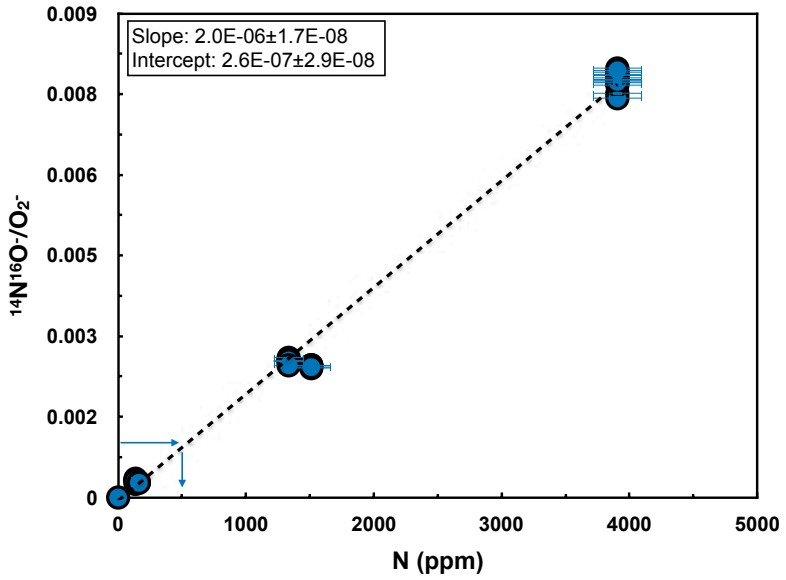


Figure 2.13 : Exemple d'une droite de calibration obtenue lors d'une session d'analyse à la sonde ionique (1280-HR2) en novembre 2019. Relation entre le rapport d'intensité des ions secondaires $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ et la teneur connue en azote des verres de référence. Cette régression linéaire est obtenue grâce à IsoplotR (Vermeesch, 2018). Barres d'erreurs (2σ).

Le rapport isotopique de l'azote ($^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$) est indiqué en notation $\delta^{15}N$:

$$\delta^{15}N\ (‰) = \left(\frac{^{15}N/^{14}N\ \text{sample}}{^{15}N/^{14}N\ \text{standard}} - 1 \right) \times 1000 \qquad \text{(Eq. 2.5)}$$

avec $^{15}N/^{14}N_{\text{standard}} = {}^{15}N/^{14}N_{\text{atmosphérique}} = 0.003676$

Le rapport isotopique de l'azote est calculé uniquement lorsque l'intensité du faisceau secondaire est significative ($^{14}N^{16}O^- \geq 1000$ cps; $^{15}N^{16}O^- \geq 10$ cps), correspondant à des teneurs en azote ≥ 50 ppm. Les verres synthétiques de référence ont une signature isotopique en azote : $\delta^{15}N = -4 \pm 1‰$ (Füri et al., 2018).

La moyenne des valeurs isotopiques mesurées dans les matériaux de référence (N = 136 à 3906 ppm) est de l'ordre de $\delta^{15}N = 19.1 \pm 1.2‰$ pour une session d'analyse en novembre 2019 (Figure 2.14), ce qui est équivalent à la moyenne mesurée par Füri et al. (2018; $\delta^{15}N = +20.0‰$). Les deux matériaux de référence ayant une faible teneur en azote (136 et 162 ppm) montrent une plus grande dispersion ($\delta^{15}N = -8.9 \pm 11.4$ à $+29.9 \pm 14‰$). Cela est dû au faible taux de comptage du signal de $^{15}N^{16}O^-$. Tous les rapports isotopiques mesurés dans les météorites ont été corrigés, pour cette session, d'un fractionnement de masse instrumental (Δ_{inst}) de + 23.1‰.

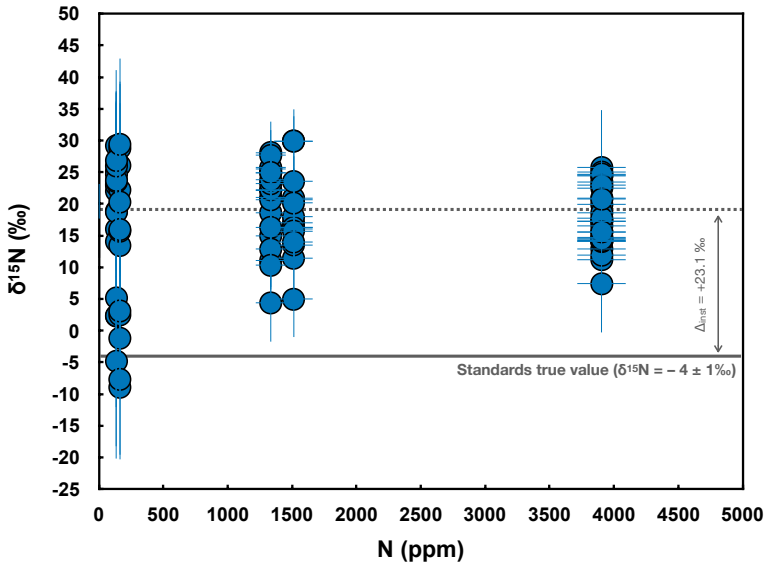


Figure 2.14 : Exemple de la variation du $\delta^{15}N$ calculé pour les matériaux de référence (N = 136 à 3906 ppm) lors d'une session d'analyse à la sonde ionique (1280-HR2) en novembre 2019. $\delta^{15}N$ calculé (grâce au rapport $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ mesuré) en fonction de la teneur en azote connue des matériaux de référence. La droite pointillée grise indique la valeur moyenne mesurée du $\delta^{15}N$ (19.1‰ ± 1.2‰) des matériaux de référence ayant une concentration supérieure à 136 ppm. Barres d'erreurs (2σ).

Grâce à la résolution de masse suffisamment élevée, la présence d'hydrures de silicium ($^{29}SiH_2^-$) n'a eu aucun effet sur l'intensité maximale du $^{15}N^{16}O^-$ mesurée dans les achondrites. Les rapports isotopiques ($\delta^{15}N$) ne sont donc pas affectés par la présence d'eau dans les inclusions magmatiques. Lors de l'analyse des achondrites, une résolution de masse de l'ordre de 11000 a été nécessaire pour que les signaux des hydrures de silicium ($^{28}SiH_2^-$ et $^{29}SiH_2^-$) ne viennent pas interférer avec les signaux d'azote ($^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$).

Cependant, la présence de silicophosphates appelés tsangpoïtes ($Ca_5(PO_4)_2(SiO_4)$) près de certaines inclusions magmatiques et dans le verre interstitiel des angrites induit la présence d'un pic du phosphore ($^{31}P^-$) très intense, dont la queue de pic a une contribution non-négligeable sur la masse $^{15}N^{16}O^-$ (Figure 2.15a). Par conséquent, le signal mesuré à la masse du $^{15}N^{16}O^-$ augmente et les rapports $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ mesurés sont très élevés (Figure 2.16a-b). Cette contribution du $^{31}P^-$ sur le signal du $^{15}N^{16}O^-$ étant difficile à quantifier avec précision, les rapports isotopiques de l'azote pour les analyses effectuées près des tsangpoïtes ne sont pas considérés. Pour les inclusions magmatiques sans tsangpoïte, le pic du $^{31}P^-$ ne contribue pas au pic de $^{15}N^{16}O^-$ (Figure 2.15b), les $\delta^{15}N$ calculés sont plus faibles (Figure 2.16c-d).

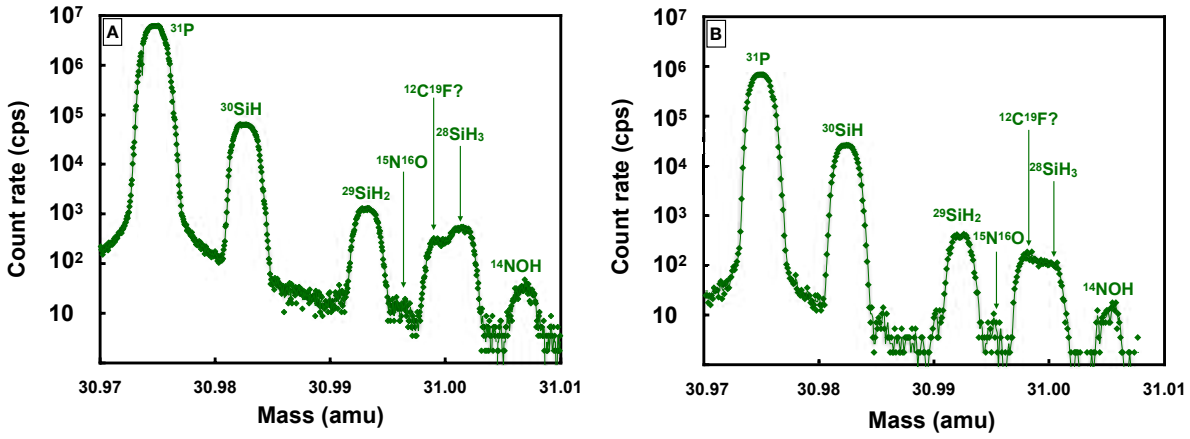


Figure 2.15 : Spectres de masse à haute résolution (MRP = 11000) à la masse 31 effectués dans des inclusions magmatiques de la météorite D'Orbigny. (a) La présence de tsangpoïte, localisé près d'une inclusion magmatique, augmente le signal mesuré à la masse de $^{15}N^{16}O^-$ suite à l'interférence du $^{31}P^-$; (b) En l'absence de tsangpoïte, le pic du $^{31}P^-$ ne vient pas interférer avec le signal du $^{15}N^{16}O^-$.

La présence de silico-phosphates (tsangpoïte) dans le verre interstitiel de la météorite D'Orbigny peut interférer avec le signal de $^{15}N^{16}O^-$. Les analyses dans le verre interstitiel de la météorite D'Orbigny ont été effectuées en faisant attention d'analyser l'azote loin des grains de tsangpoïte. Des spectres à haute résolution de masse ont été effectués dans les zones du verre interstitiel où l'azote avait été mesuré. Malgré cela, les spectres à haute résolution à la masse 31 ont révélé la présence de phosphates qui venait interférer avec le signal de l'azote.

La réalisation de ces spectres a également été effectuée dans les inclusions vitreuses et des phosphates se trouvaient également autour des inclusions vitreuses. Les mesures ponctuelles de la composition chimique de ces inclusions au microscope électronique à balayage ne mettaient pas en évidence la présence de phosphore. En complément des spectres, des cartographies du phosphore ont été effectuées sur chaque zone analysée des angrites pour vérifier que le signal du $^{15}N^{16}O^-$ n'était pas amplifié par la présence de phosphates dans les inclusions vitreuses et le verre interstitiel.

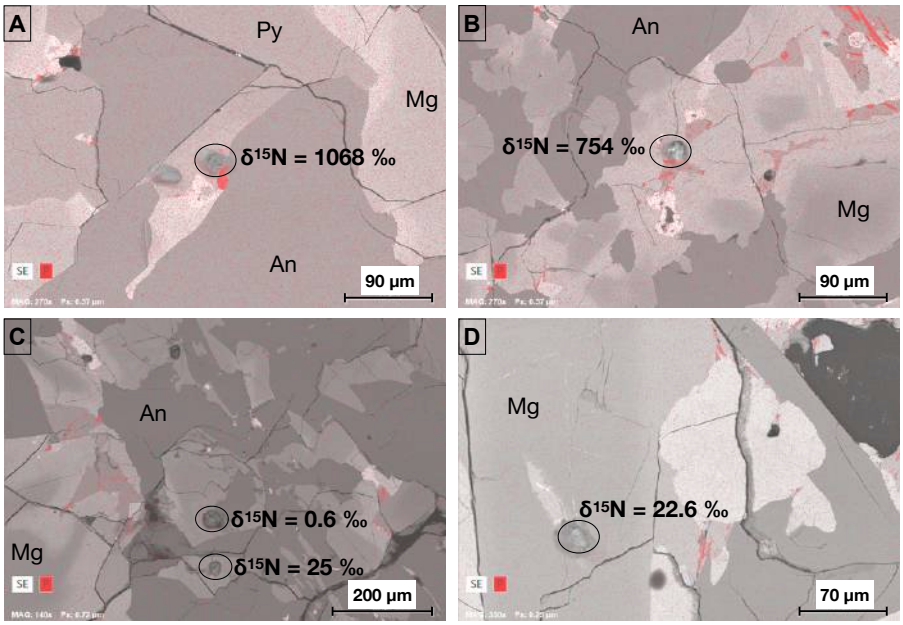


Figure 2.16 : Cartographies chimiques réalisées avec un microscope électronique à balayage, du phosphore (couleur rouge) dans la météorite D'Orbigny. (a, b) La présence de tsangpoïtes augmente le signal du $^{15}N^{16}O^-$ et par conséquent le $\delta^{15}N$ calculé. (c, d) L'absence de tsangpoïtes ne biaise plus le signal du $^{15}N^{16}O^-$ mesuré, les valeurs de $\delta^{15}N$ calculés sont alors plus faibles. An: anorthite, Mg: olivine riche en magnésium, Py: pyroxène.

Les météorites martiennes (Chassigny et nakhlites) contiennent également des phosphates dans les inclusions vitreuses et le verre interstitiel. Cependant, pour Chassigny les inclusions vitreuses analysées n'étaient pas recristallisées par des grains d'apatite. Pour les nakhlites, des grains d'apatite sont également présents au sein de la mésostase. Les spectres à haute résolution à la masse 31 ont montré que le signal du $^{31}P^-$ ne venait pas interférer avec celui du $^{15}N^{16}O^-$.

Après chaque session d'analyse de l'azote, l'emplacement de chaque point de mesure est vérifié au microscope électronique à balayage. Si l'impact du faisceau primaire sur l'échantillon est trop proche d'une fracture, le point d'analyse n'est alors pas considéré. En effet, la présence de résine (qui peut contenir de l'azote) infiltrée dans les fractures peut interférer avec l'azote mesuré dans les inclusions magmatiques et le verre interstitiel. Si l'impact du faisceau est au centre de l'inclusion magmatique et loin d'une fracture, le point sera alors considéré comme valide.

Les cartographies chimiques, couplées aux spectres à haute résolution, permettent de valider ou de supprimer les points d'analyses localisés trop près de phosphates. Suite à toutes ces vérifications (stabilité d'analyse, repérage du point d'analyse, spectres à haute résolution), environ 50 à 70 % des données ne sont pas conservées. Les données validées sont ensuite corrigées du fractionnement de masse instrumental et des effets de spallation avant de pouvoir être interprétées.

1.2 Mesure de l'azote sous la forme $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$

Les rapports isotopiques de l'azote ont été également mesurés sous la forme $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ dans les phases métalliques de deux aubrites. L'oxygène n'étant pas abondant dans le métal, il est très difficile de le mesurer sous la forme NO^-. L'azote a été mesuré dans les aubrites avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ et un courant compris entre 2.5 et 6 nA (Tableau 2.3). Le diamètre du point d'analyse est compris entre 10 et 13 µm. Un canon à électrons est de nouveau utilisé pour la compensation des charges électriques à la surface de l'échantillon.

Les échantillons ont été pré-ablatés pendant 180 s avant l'acquisition du signal pour minimiser les contaminations de surface. Les ions moléculaires secondaires $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ ont été mesurés en mono-collection grâce à un multiplicateur d'électrons (*EM*). Le carbone ($^{12}C_2^-$) et le silicium ($^{28}Si^-$) ont été mesurés également sur un multiplicateur d'électrons (*EM*) pour vérifier que nous analysions la phase souhaitée et que la mesure était stable. Le bruit de fond du multiplicateur d'électrons a été mesuré à la masse 24.8. Chaque élément a été analysé durant douze cycles selon l'ordre : $^{12}C_2^-$ (6 s), $^{12}C^{14}N^-$ (10 s), $^{12}C^{15}N^-$ (20 s) et $^{28}Si^-$ (2 s). Une résolution de masse de ~11000 a été utilisée pour résoudre les interférences du $^{13}C_2^-$ et du $^{10}B^{16}O^-$. Un standard de carbure de silicium (SiC) a été utilisé comme matériau de référence. En effet, nous n'avons pas de standard ayant la même composition que le métal présent dans les aubrites (métal riche en fer et silicium). Ce standard nous permet d'identifier les pics principaux lors des mesures de l'azote sur la forme CN^- et SiN^-. Le standard de SiC contient 10 ppm d'azote et a une composition isotopique connue ($\delta^{15}N$ = 12.5 ± 3.5 ‰) qui a été mesurée par spectrométrie de masse gaz rares (Marty et al., 2011). Bien que les signaux de $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$ et de $^{12}C^{15}N^-$ n'étaient pas stables lors des mesures du standard de SiC, le fractionnement de masse instrumental obtenu était cohérent avec ceux de Marty et al. (2011) et Füri et al. (2018).

Malgré une métallisation plus épaisse des échantillons, la compensation des charges électriques n'était pas suffisamment efficace et plus de 70 % des analyses programmées ont « chargé » avant même que la mesure ne commence. Pour des mesures optimales de l'azote, il faudrait obtenir des fragments d'aubrites auprès d'un muséum pour pouvoir les préparer dans une matrice d'indium préalablement pressée dans une bague d'aluminium afin d'éviter les problèmes de compensation de charges (qui sont probablement dus à la qualité de la résine utilisée).

2) Mesure de l'hydrogène par sonde ionique sous la forme $^{17}O^{1}H^{-}$ et $^{16}OD^{-}$

La teneur et le rapport isotopique de l'hydrogène ont été mesurés par sonde ionique (SIMS 1280-HR2) dans deux angrites: D'Orbigny et Sahara 99555. L'analyse de l'eau n'a pas pu être effectuée pour Chassigny (N1142) et Nakhla (N1137) car ces sections ont été polies avec de l'eau. Malgré un repolissage minutieux des échantillons, la contamination en eau n'a pas pu être supprimée. Celle-ci était alors trop importante pour effectuer des analyses viables à la sonde ionique.

Les teneurs en eau (c'est-à-dire la teneur en hydrogène, exprimé en équivalent H_2O) ont été déterminées dans les minéraux et dans les inclusions vitreuses des deux angrites. Un faisceau d'ions primaires Cs^{+} ayant un courant de 3 nA et un diamètre d'environ 10 µm a été utilisé (Tableau 2.3). La compensation de charges positives est assurée par le canon à électrons. La durée de la pré-ablation des échantillons était de 60 s. Les ions secondaires $^{17}O^{-}$, $^{17}O^{1}H^{-}$ et $^{16}OD^{-}$ ont été détectés en mono-collection sur un multiplicateur d'électrons (*EM*) et $^{16}O^{1}H^{-}$ et $^{18}O^{-}$ sur une cage de Faraday (*FC2*). Une résolution de masse d'environ 14000 a été utilisée pour séparer les signaux $^{17}O^{1}H^{-}$ et $^{16}OD^{-}$. Comme pour l'azote, le bruit de fond de l'EM a été soigneusement mesuré à la masse 16.5 pour les matériaux de référence pauvres en hydrogène. Le bruit de fond de la cage de Faraday a été mesuré à la masse 17.6. Les différents ions secondaires ont été mesurés pendant vingt cycles selon l'ordre : $^{17}O^{-}$ (3 s), $^{16}O^{1}H^{-}$ (4 s), $^{18}O^{-}$ (4 s), $^{17}O^{1}H^{-}$ (4 s) et $^{16}OD^{-}$ (20 s). Des verres de l'Etna, du mont St. Helens et de Tania avec des abondances d'eau variables (Métrich et Deloule, 2014) ont été utilisés comme matériaux de référence (Tableau 2.5). La teneur en eau des différentes phases analysées est déterminée en utilisant la relation entre le rapport d'intensité des ions secondaires $^{16}O^{1}H^{-}/^{17}O^{-}$ et la teneur en eau connue des verres de référence (Figure 2.17).

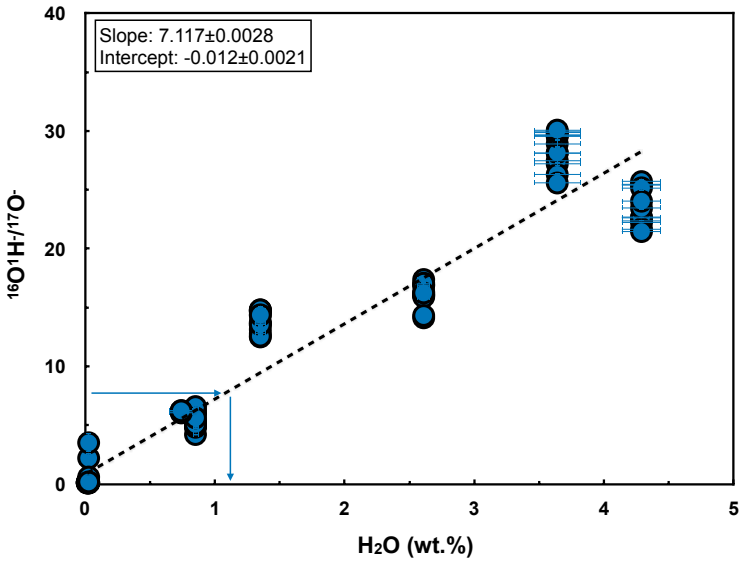


Figure 2.17 : Exemple d'une droite de calibration obtenue lors d'une session d'analyse à la sonde ionique (1280-HR2) en décembre 2019. Relation entre le rapport d'intensité des ions secondaires $^{16}O^{1}H^{-}/^{17}O^{-}$ et la teneur connue en eau des verres de référence. Cette régression linéaire est obtenue grâce à IsoplotR (Vermeesch, 2018). Barres d'erreurs (2σ).

Du fait que les trois sections de D'Orbigny (N1, N1138 et N1179; Tableau 2.1) ont été coupées et/ou polies avec de l'eau, le signal de $^{16}O^{1}H^{-}$ mesuré sur une olivine était de l'ordre de 85500 coups (correspondant à ~1250 ppm H_2O), et de 9740 coups (166 ppm H_2O) pour les sections préparées à l'éthanol (NMW1, SAH1). Toutes les mesures des teneurs dans les minéraux et les phases amorphes des sections de météorites polies avec de l'eau (N1, N1138 et N1179) ont été corrigées pour cette contamination en eau (~1100 ppm ont été soustraits à la teneur initialement mesurée) en supposant que les mesures des sections NMW1 et SAH1 n'étaient pas contaminées en eau. Les rapports D/H sont indiqués avec la notation δD :

$$\delta D\ (‰) = \left(\frac{D/H\ sample}{D/H\ standard} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{(Eq. 2.6)}$$

$D/H_{standard} = D/H_{SMOW} = 1.557 \times 10^{-4}$ où SMOW = « *Standard Mean Ocean Water* ».

Les signatures isotopiques moyennes de l'hydrogène mesurées sur les six verres de référence andésitiques et basaltiques ayant des teneurs en eau comprises entre 0.74 et 4.29 wt.% était de δD = +178.9 ± 7.1‰. Les rapports D/H des différentes phases analysées dans les deux angrites ont ainsi été corrigés pour un fractionnement de masse instrumental d'une valeur de Δ_{inst} = +340 ‰ (pour les standards $H_2O \geq 0.74$ wt.%, Tableau 2.5).

La signature isotopique de l'hydrogène mesuré dans les sections polies à l'eau a été corrigée de la contamination grâce à la valeur isotopique de l'hydrogène mesuré dans une olivine de la section N1 qui a été polie à l'eau au CRPG (δD = –180 ± 36 ‰) selon l'équation suivante :

$$D/H_{mesuré} = D/H_{échantillon} \times f_{échantillon} + D/H_{contamination} \times f_{contamination},$$

où $f_{échantillon}$ et $f_{contamination}$ sont les fractions du signal D/H provenant respectivement de l'échantillon et de la contamination suite au polissage. Les valeurs de δD pour les sections N1, N1138 et N1179 sont comparables à celles mesurées dans les sections polies avec de l'éthanol (NMW1 et SAH1), pour lesquelles aucune correction n'a été appliquée.

Comme mentionné précédemment, quelques inclusions vitreuses et le verre interstitiel des angrites contiennent de la tsangpoïte, qui peut contenir jusqu'à ~2000 ppm d'eau (Sarafian et al., 2017a). Etant donné les teneurs élevées en eau mesurées dans les angrites, la présence de silicophosphates n'a aucun effet sur les concentrations en eau et les rapports D/H mesurés dans les inclusions vitreuses et le verre interstitiel de D'Orbigny et Sahara 99555.

Echantillon	SiO_2 (wt.%)	TiO_2 (wt.%)	Al_2O_3 (wt.%)	FeO (wt.%)	MnO (wt.%)	MgO (wt.%)	CaO (wt.%)	Na_2O (wt.%)	K_2O (wt.%)	P_2O_5 (wt.%)	Total (wt.%)	H_2O (wt.%)	δD mesuré (‰)
KL2-G	50.1	2.6	13.1	10.7	0.166	7.35	10.8	2.27	0.48	0.25	97.8	0.015 ± 0.0015	-
StHs6/80-G	63.7	0.69	17.7	4.35	0.08	1.98	5.29	4.52	1.29	0.17	99.8	0.025 ± 0.0025	-95 ± 2
T1-G	58.5	0.73	17	6.42	0.13	3.74	7.08	3.14	1.94	0.18	98.86	0.026 ± 0.0026	-117 ± 2
TAN25_1	59.8	0.92	15.75	7.63	0.19	2.04	4.65	3.76	3.75	0.7	99.19	0.74 ± 0.074	-173 ± 6.2
Etna_0	46.8	0.73	12.71	11.6	0.19	8.57	12.39	2.18	2.21	0.3	97.68	1.35 ± 0.04	-148.8 ± 2.3
Etna_4	46.8	0.73	12.71	11.6	0.19	8.57	12.39	2.18	2.21	0.3	97.68	3.64 ± 0.18	-132.3 ± 2.5
TAN25_0	60.22	0.93	15.39	7.75	0.19	2.03	4.7	4.29	3.85	0.66	100.01	0.85 ± 0.02	-188 ± 1.2
TAN25_2	60.22	0.93	15.39	7.75	0.19	2.03	4.7	4.29	3.85	0.66	100.01	2.61 ± 0.05	-176 ± 2.7
TAN25_4	60.22	0.93	15.39	7.75	0.19	2.03	4.7	4.29	3.85	0.66	100.01	4.29 ± 0.15	-143 ± 2.6

Tableau 2.5 : Matériaux de référence utilisés lors des mesures de l'hydrogène sous forme OH^- par sonde ionique (Jochum et al., 2006; Métrich et Deloule, 2014).

VI. Effets de spallation

Après l'éjection d'une météorite de son corps parent et pendant son transit vers la Terre, les rayons cosmiques solaires et galactiques de haute énergie interagissent avec des éléments du réseau cristallin, produisant des nucléides dits « cosmogéniques » (ou « spallogènes ») tels que l'azote ^{15}N et le deutérium (D), c'est l'effet de spallation. Les rayons cosmiques galactiques proviennent de l'extérieur du système solaire et leur interaction avec de la matière va entraîner la modification des rapports $^{15}N/^{14}N$ et D/H initiaux de l'échantillon (Eugster, 2003). Les abondances du ^{15}N et du D cosmogéniques dépendent de la durée d'irradiation aux rayons cosmiques et des taux de production, qui eux-mêmes dépendent de la composition de la météorite (et plus précisément de l'abondance en oxygène; Reedy, 1981).

L'effet de spallation a été corrigé pour toutes les mesures d'azote et d'hydrogène dans les achondrites (e.g., angrites, chassignite, nakhlites) avec des taux de production moyens de 5.6 $pg \cdot g^{-1} \cdot Ma^{-1}$ pour l'azote ^{15}N (Hashizume et al., 2002) et de 2.17×10^{-12} $mol \cdot g^{-1} \cdot Ma^{-1}$ pour le deutérium (Füri et al., 2017, 2020).

Il est important de corriger les rapports $^{15}N/^{14}N$ et D/H des effets de spallation pour déterminer les $\delta^{15}N$ et δD initiaux des différentes phases de la roche analysée. Cette correction, par exemple pour le rapport D/H, se fait grâce à l'équation suivante :

$$\mathbf{D/H_{corr}} = \frac{D_m - D_{corr}}{H_m} = \frac{D_m - P_D \times t_{CRE}}{H_m} \quad \text{(Eq. 2.7)}$$

D_m : concentration de deutérium mesuré
D_{corr} : deutérium cosmogénique
H_m : concentration d'hydrogène mesuré
P_D : taux de production de deutérium cosmogénique
t_{CRE} : âge d'exposition de la météorite aux rayons cosmiques solaires et galactiques

Les âges d'exposition de D'Orbigny et de Sahara 99555 sont respectivement de 11.9 ± 1.2 Ma et 6.8 ± 0.3 Ma (Busemann et al., 2006). En raison de la courte durée d'exposition des angrites étudiées, la correction du ^{15}N et D cosmogéniques est pratiquement négligeable. Par exemple, la correction maximale pour D'Orbigny est de 27‰ et 21‰ pour le $\delta^{15}N$ et le δD, respectivement, obtenue pour les échantillons présentant les plus basses teneurs mesurées (e.g., N < 115 ppm ; H_2O < 1500 ppm).

Les âges d'exposition des météorites martiennes sont équivalents aux angrites, et varient entre ~10.6 ± 1 et 11.3 ± 0.9 Ma (Eugster, 2003; Peslier et al., 2019).

CHAPITRE 3

Les angrites

Table des matières

I. Introduction du chapitre **81**

II. L'azote et l'hydrogène dans les angrites **82**

1) Résultats 82

2) Discussion 83

3) Conclusion 85

III. Article publié dans GCA en 2021 **85**

Abstract 86

1) Introduction 86

2) Materials and Methods 87

2.1. Sample preparation and imaging 87

2.2. Electron Probe Microanalysis (EPMA) 89

2.3. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) 89

2.3.1. Nitrogen contents and isotopic ratios 89

2.3.2. Hydrogen contents and isotopic ratios 90

2.4. Corrections for cosmogenic ^{15}N and D 91

3) Results 91

3.1. Nitrogen concentrations and isotopic compositions of D'Orbigny and Sahara 99555 91

3.2. Water content and hydrogen isotopic compositions of D'Orbigny and Sahara 99555 92

4) Discussion 93

4.1. Isotopic signature and origin of volatile elements (N, H) in the APB 93

4.2. Timing of volatile accretion in the inner solar system 95

5) Conclusions 96

Acknowledgments 96

References 97

Supplementary material 100

Table A2 107

I. Introduction du chapitre

Les angrites volcaniques sont des achondrites qui proviennent de la surface d'un corps différencié, communément appelé le corps parent des angrites (*Angrite Parent Body* ou *APB*). Les compositions isotopiques du chrome ($\varepsilon^{54}Cr$) et du titane ($\varepsilon^{50}Ti$) des angrites suggèrent que ce corps parent s'est formé dans le système solaire interne (Zhu et al., 2019; Kruijer et al., 2020; Kleine et al., 2020). De plus, les datations ^{26}Al-^{26}Mg et Hf-W indiquent que l'APB s'est formé ~1.5 Ma après la formation des CAIs (Schiller et al., 2015; Kleine et al., 2012). L'APB s'est formé très tôt à l'intérieur de l'orbite de Jupiter ce qui implique que les angrites sont des objets clé pour déterminer la chronologie et l'origine des éléments volatils accrétés par les corps différenciés du système solaire interne.

D'Orbigny est une angrite qui a été trouvée en Argentine (près de Buenos Aires) en septembre 1979 tandis que Sahara 99555 a été collectée dans le désert du Sahara en 1999. Ce sont deux des plus anciennes angrites volcaniques, avec des âges Pb-Pb de 4563.51 ± 0.8 et 4564.07 ± 0.43 Ma respectivement (Tissot et al., 2017). Ces deux angrites contiennent de nombreuses inclusions vitreuses dans les différents minéraux (olivine, pyroxène et anorthite) qui les composent (Bischoff et al., 2000; Mikouchi et al., 2000; Kurat et al., 2001; Mikouchi and McKay, 2001; Mittlefehldt et al., 2002; Floss et al., 2003; Keil, 2012). De plus, D'Orbigny est unique au sein des angrites car elle possède du verre interstitiel (Varela et al., 2003).

Les inclusions vitreuses piégées pendant la croissance des minéraux fournissent des informations essentielles sur la composition en éléments volatils du magma primitif à partir duquel la roche a cristallisé et par extension de sa source. Les angrites ne présentent pas de traces de chocs importants et il n'y a pas d'évidence de métamorphisme thermique, suggérant qu'aucun processus secondaire n'ait pu modifier la teneur initiale des éléments volatils piégés dans ces météorites (Kurat et al., 2001; Mittlefehldt et al., 2002; Keil, 2012; Sanborn and Wadhwa, 2021).

L'azote, le carbone et l'hydrogène ont été mesurés précédemment dans D'Orbigny et Sahara 99555. Notamment Varela et al. (2003) qui a mis en évidence la présence d'azote (N = 150 à 180 ppm) et de carbone (C = 40 à 735 ppm) piégés au sein des inclusions vitreuses de D'Orbigny. De plus, des analyses en roche totale des deux achondrites ont montrés que D'Orbigny est enrichie en ^{15}N comparée à Sahara 99555 ($\delta^{15}N$ = +34.8 ± 10.7‰ en roche totale et +20.3 ± 3.6‰ pour le verre de D'Orbigny; par rapport à +9.4 ± 3.4‰ en roche totale pour Sahara 99555; Abernethy et al., 2013, 2018). Pour finir, la concentration et les rapports isotopiques de l'hydrogène ont été mesurés dans différentes phases de D'Orbigny et Sahara 99555 par Sarafian et al. (2017) : dans les olivines ($\delta D_{D'Orbigny}$ = −146 à +61‰ et $\delta D_{Sahara99555}$ = −83 à +46‰), les silico-phosphates ($\delta D_{D'Orbigny}$ = −205 à +1034‰ et $\delta D_{Sahara99555}$ = -262 à -35‰) et le verre ($\delta D_{D'Orbigny}$ = −154 à +115 ‰). Les auteurs suggèrent que l'enrichissement en deutérium des silica-phosphates est dû à un dégazage extrême de H_2 (Sarafian et al., 2017).

Toutes ces données mettent en évidence la présence de volatils (N, C, H) au sein du corps parent des angrites. Cependant, aucune donnée *in-situ* des rapports isotopiques de l'azote n'est, à ce jour, disponible pour les angrites. Le développement récent du protocole d'analyse de l'azote dans les échantillons silicatés par sonde ionique (Füri et al., 2018) nous permet de cibler des objets d'une dizaine de microns (i.e., inclusions vitreuses) pour l'analyse de l'abondance et des rapports isotopiques de l'azote. Nous avons donc réalisé des analyses *in-situ* de l'azote et de l'hydrogène par sonde ionique dans les inclusions vitreuses, le verre interstitiel et les minéraux des deux angrites précédemment décrites : D'Orbigny et Sahara 99555.

Comme expliqué dans la section 1.1 (Mesure de l'azote sous la forme $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$) du chapitre sur les Techniques analytiques (Chapitre 2), la présence d'eau dans les minéraux, les inclusions vitreuses et le verre interstitiel peut engendrer la formation d'hydrures de silicium ($^{28}SiH_2^-$ et $^{29}SiH_2^-$). Pour palier ce problème, une résolution de masse de l'ordre de 11 000 est nécessaire afin d'éviter toute interférence entre les pics d'hydrures de silicium et les signaux d'azote à la masse 30 ($^{14}N^{16}O^-$) et à la masse 31 ($^{15}N^{16}O^-$). De plus, la présence de tsangpoïtes (silico-phosphates) localisés dans les inclusions vitreuses des angrites et le verre interstitiel de la météorite D'Orbigny peut engendrer une interférence avec le signal du $^{15}N^{16}O^-$ et ainsi fausser les $\delta^{15}N$ calculés par la suite. Des spectres à haute résolution effectués grâce à la sonde ionique et des cartographies chimiques du phosphore réalisées avec le microscope électronique à balayage ont permis d'éliminer les points d'analyses qui étaient affectés par la présence de phosphore.

II. L'azote et l'hydrogène dans les angrites

Pour cette étude, nous avons utilisé la sonde ionique 1280-HR2 pour mesurer l'azote (Füri et al., 2018) et l'hydrogène piégés dans les inclusions vitreuses, le verre interstitiel et les minéraux silicatés dans quatre sections polies (N1, N1138, N1179 et MNV1) de D'Orbigny et une section de Sahara 99555 (SAH1).

1) Résultats

La teneur en azote du verre interstitiel et des inclusions vitreuses de D'Orbigny varie entre ≤ 1 et 567 ± 118 ppm et les rapports isotopiques varient de 0 ± 25 à +273 ± 87 ‰ (pour les phases contenant N ≥ 50 ppm). On peut également remarquer que la composition isotopique des inclusions riches en azote est similaire aux valeurs mesurées sur roche totale via des mesures par palier de température ($\delta^{15}N$ = +34.8 ± 10.7‰) et dans des fragments de verre ($\delta^{15}N$ = +20.3 ± 3.6‰) par Abernethy et al. (2013, 2018). Il semble également que les valeurs des $\delta^{15}N$ mesurées soient liées au degré de différentiation magmatique de la phase analysée.

Les valeurs de $\delta^{15}N$ calculés et le Mg# (Mg# = 100 x MgO/[MgO + FeO]) des inclusions localisées dans les olivines riches en magnésium (c'est-à-dire les inclusions les plus primitives) varient de 0.6 ± 29.7 à 82.2 ± 54.9 ‰ et de 49 à 24, respectivement. A noter que la composition en éléments majeurs de plusieurs inclusions vitreuses ne sont pas connues (Figure 4b). Les faibles teneurs en azote (≤ 1 à 24 ± 1 ppm) mesurées dans des inclusions vitreuses de Sahara 99555 ne permettent pas de calculer les rapports isotopiques de l'azote et les concentrations mesurées dans les minéraux sont négligeables (≤ 1 ppm).

Les inclusions vitreuses et le verre interstitiel de D'Orbigny contiennent entre 0.03 ± 0.01 et 5.49 ± 0.44 wt.% d'eau et les rapports isotopiques en hydrogène vont de –348 ± 53 à –118 ± 31 ‰ (pour les phases contenant H_2O ≥ 0.1 wt.% d'eau). Bien que les inclusions les plus primitives soient localisées dans les olivines riches en magnésium et que le magma le plus évolué soit piégé sous forme de verre interstitiel, ces phases présentent des compositions isotopiques en hydrogène similaires. Il n'y a donc pas de preuve d'un dégazage important de H_2 ou H_2O, contrairement à ce que propose Sarafian et al. (2017).

Les inclusions vitreuses de Sahara 99555 contiennent 0.020 ± 0.001 à 1.25 ± 0.06 wt.% d'eau et une seule valeur de δD de –197 ± 37 ‰ a été obtenue pour une inclusion localisée dans une olivine riche en fer.

2) Discussion

L'olivine riche en magnésium étant le premier minéral à se former pendant la différenciation magmatique, les inclusions localisées dans ce minéral enregistrent la composition isotopique du magma le plus primitif (Mittlefehldt et al., 2002). Le magma qui est supposé le moins dégazé (représenté par un carré rose dans la figure 6), piégé dans les olivines riches en magnésium ($\delta^{15}N$ = 0 à +56 ‰) est plus enrichi en ^{15}N que les chondrites à enstatite ($\delta^{15}N$ = –47 à 0 ‰; Kung and Clayton, 1978; Grady et al., 1986) mais présente des signatures isotopiques similaires aux chondrites carbonées de type CI et CM ($\delta^{15}N_{CI/CM}$ = –16 à +59 ‰; Kerridge, 1985; Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2012). Les valeurs primitives de $\delta^{15}N$ sont légèrement plus élevées que la signature isotopique de l'azote dans le manteau et la croûte terrestre ($\delta^{15}N$ ≈ –5 ‰ dans les diamants terrestres et les MORBs, $\delta^{15}N$ ≈ + 6 ‰ dans les roches sédimentaires et cristallines; Cartigny et Marty, 2013). Les valeurs de δD (–348 ± 53 à –118 ± 31‰) sont similaires aux compositions isotopiques de l'hydrogène des chondrites à enstatite et des chondrites carbonées de type CM (δD_{EC} = –155 à –75‰ et δD_{CM} = –226 à +126‰; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2020). Cependant, lors de la cristallisation fractionnée, les magmas peuvent subir un dégazage. Bien que la spéciation de l'azote (N_2, NH_3) dans les inclusions et le verre interstitiel des deux angrites reste inconnue, du fait de leur nature hydratée (en particulier les inclusions dans les olivines riches en fer), elles contiennent probablement de l'azote dissout sous forme de NH_3 (Armstrong et al., 2015; Dalou et al., 2019; Mosenfelder et al., 2019). Le dégazage de NH_3 ou N_2 en système ouvert (distillation de Rayleigh) à lui seul ne permet pas d'expliquer les valeurs les plus élevées de $\delta^{15}N$ mesurées dans D'Orbigny.

Ces mesures effectuées dans la météorite D'Orbigny (4563.51 ± 0.8 Ma, Tissot et al., 2017) indiquent que l'APB a accrété une quantité importante d'azote et d'eau seulement ~4 Ma après la formation des CAIs. La signature isotopique de l'azote et de l'hydrogène du magma le plus primitif mesuré dans D'Orbigny est comparable à celle des chondrites carbonées de type CM, impliquant que des éléments volatils avec des compositions isotopiques similaires à ces chondrites aient pu contribuer à apporter ces éléments dans le système solaire interne lors de l'accrétion des premiers planétésimaux. Sahara 99555 contient moins d'azote et d'hydrogène que D'Orbigny, cela peut indiquer que cette dernière soit moins dégazée que Sahara 99555 et/ou que les deux météorites ne proviennent pas du même réservoir mantellique.

La composition isotopique de l'azote piégé dans les phases plus tardives comme les olivines riches en fer, les anorthites, les pyroxènes et le verre interstitiel ne peut pas être expliqué uniquement par du dégazage (qui va diminuer la teneur et augmenter le rapport isotopique de l'azote). Un autre processus peut expliquer les variations isotopiques de l'azote observées dans D'Orbigny, il s'agirait d'un mélange entre deux réservoirs avec des rapports $^{15}N/^{14}N$ distincts. Le mélange entre deux magmas de compositions différentes combiné au dégazage, peut ainsi expliquer les concentrations en azote et les compositions isotopiques variables des inclusions et du verre interstitiel analysés dans D'Orbigny (Mittlefehldt et al., 2002; Floss et al., 2003). Le magma le plus primitif est bien caractérisé par une signature similaire aux chondrites carbonées de type CM ($\delta^{15}N \approx 0 \pm 30$ ‰), tandis que le deuxième pôle de mélange doit être considérablement enrichi en ^{15}N ($\delta^{15}N \geq +100$ ‰). Ce second pôle pourrait provenir du système solaire externe, là où des objets tels que les chondrites carbonées de type CR et les comètes sont enrichies en ^{15}N (Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2012; Bockelée-Morvan et al., 2015).

Au vu de l'âge de formation des angrites, les signatures isotopiques de l'azote et de l'hydrogène nécessitent la présence de matériel similaire aux chondrites de type CM dans la zone de formation des planètes telluriques dans les premiers millions d'années de l'histoire du système solaire. La présence d'azote et d'eau avec des signatures similaires aux chondrites de type CM mesurées dans le magma le plus primitif (inclusions dans les olivines riches en magnésium) implique que de la matière riche en éléments volatils, peut-être sous la forme de poussières primitives (Alexander, 2017), était déjà présente dans le système solaire interne lorsque les premiers planétésimaux se sont accrétés (McCubbin et Barnes, 2019).

Cependant, il est supposé que la présence de Jupiter aurait pu inhiber le transport de matériel du système solaire externe vers la région de formation des planètes telluriques (Morbidelli et al., 2016). Jupiter est supposée avoir atteint une taille suffisamment importante très rapidement et ainsi limiter les échanges de matériaux entre les deux réservoirs (carbonés et non-carbonés) au cours du premier million d'années après la formation des CAIs (Kruijer et al., 2017a). Cependant, cette étude ainsi que des études antérieures (Varela et al., 2003; Abernethy et al., 2013; 2018; Sarafian et al., 2017) démontrent que les angrites (notamment D'Orbigny) contiennent une quantité importante d'éléments volatils.

Avant la formation de Jupiter, des matériaux riches en éléments volatils auraient pu être piégés à l'intérieur de son orbite et délivrer de l'eau et de l'azote sur l'APB. Les données Hf-W et Mn-Cr indiquent que l'APB s'est formé au cours des premiers ~1.5 Ma de l'histoire du système solaire, et son océan magmatique se serait solidifié en seulement 3.6 ± 0.7 Ma (Kleine et al., 2012). Ainsi, l'APB aurait pu accréter des volatils de type CM au cours des premiers stades de différenciation (Kleine et al., 2012; Riches et al., 2012). Néanmoins, les valeurs élevées de $\delta^{15}N$ mesurées dans le magma le plus évolué de D'Orbigny nécessitent une contribution en éléments volatils du système solaire externe. On suppose que les corps externes du système solaire ont été dispersés dans la région de formation des planètes terrestres au cours de la croissance et/ou de la migration des planètes géantes, induisant une déstabilisation du disque externe (Raymond et Izidoro, 2017). Les résultats suggèrent que cette dispersion doit avoir eu lieu avant l'extrusion des angrites (i.e., ~4 Ma après la formation des CAIs), ce qui est en accord avec le modèle du Grand Tack qui a lieu entre 2 à 3 Ma après la formation des CAIs, provoquant la migration de corps du système solaire externe vers la région de formation des planètes telluriques (Walsh et al., 2011).

3) Conclusion

Ainsi, le magma le plus primitif mesuré dans D'Orbigny a des valeurs de $\delta^{15}N$ comprises entre 0 ± 25 et +56 ± 29‰, et des valeurs de δD allant de –348 ± 53 à –118 ± 31‰. Ces valeurs sont similaires à celles mesurées dans les chondrites carbonées de type CM, ce qui implique que des éléments volatils avec des compositions isotopiques similaires à ces chondrites aient pu contribuer à apporter ces éléments dans le système solaire interne lors de l'accrétion des premiers planétésimaux. Les teneurs en azote et en hydrogène distinctes de D'Orbigny et Sahara 9955, suggèrent que Sahara 99555 a subit plus de dégazage que D'Orbigny ou que les deux angrites ont peut-être échantillonné deux réservoirs distincts de l'APB.

III. Article publié dans GCA en 2021

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

Geochimica et Cosmochimica Acta 313 (2021) 243–256

Geochimica et Cosmochimica Acta

www.elsevier.com/locate/gca

Origin and timing of volatile delivery (N, H) to the angrite parent body: Constraints from in situ analyses of melt inclusions

C. Deligny *, E. Füri, E. Deloule

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

Received 30 April 2021; accepted in revised form 29 July 2021; Available online 4 August 2021

Abstract

Angrites are derived from the earliest generation of differentiated planetesimals that accreted sunward of Jupiter's orbit, and are, thus, key to constraining the timing and source(s) of volatile delivery to planetary bodies in the inner solar system. Here we investigate the nitrogen and hydrogen isotopic signatures of angrite melts by *in situ* secondary ion mass spectrometry (SIMS) analyses of mineral-hosted melt inclusions and interstitial glass in two of the oldest volcanic angrites: D'Orbigny and Sahara 99555. The most primitive melt trapped in Mg-rich olivines in D'Orbigny is characterized by $\delta^{15}N$ values ranging from 0 ± 25 to $+56 \pm 29$‰ and δD values between -348 ± 53 and -118 ± 31‰. This shows that the angrite mantle source sampled by D'Orbigny has a N-H isotopic composition that is similar to that of CM carbonaceous chondrites, whose parent bodies are thought to have accreted in the outer solar system. The low nitrogen and water contents measured in Sahara 99555 possibly indicate that its parental melt underwent a higher degree of degassing compared to D'Orbigny or, alternatively, that the two angrites do not sample the same volatile reservoir within the angrite parent body. Given the very old crystallisation age of D'Orbigny, our findings imply that nitrogen- and water-rich objects, presumably formed beyond the orbit of Jupiter, must have been present in the terrestrial planet-forming region within the first ~4 Ma after the formation of Ca-Al-rich inclusions (CAIs, the oldest materials in the solar system).

© 2021 The Authors. Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

Keywords: Angrites; Nitrogen; Water; SIMS; Volatile accretion

1. INTRODUCTION

The origin and timing of the accretion of nitrogen and water on Earth remains a subject of controversy. Although Earth formed in the inner solar system, i.e., sunward of Jupiter and presumably within the snowline (Morbidelli et al., 2015; Bermingham et al., 2020), it accreted volatile elements, as evidenced by the oceans and atmosphere. Enstatite chondrite-like bodies, which are isotopically akin to Earth's main building blocks (Dauphas, 2017), appear to be the dominant source of nitrogen in Earth's primitive mantle (Javoy et al., 1986; Dalou et al., 2019a). Furthermore, Piani et al. (2020) recently demonstrated that a significant, perhaps even dominant, fraction of water in the terrestrial mantle could be derived from material similar to enstatite chondrite meteorites. However, terrestrial mantle-derived samples record a wide range of hydrogen isotopic compositions (δD), which encompass low, solar-like δD values (Hallis et al., 2015), as well as higher values measured in enstatite and carbonaceous chondrites (Peslier et al., 2017 and references therein; Loewen et al., 2019), suggesting that various sources contributed to Earth's water inventory. Notably, the isotopic signature of nitrogen and hydrogen in the atmosphere and the oceans is more consistent with a carbonaceous chondrite (CI/CM) source (Alexander et al., 2012; Alexander, 2017), thus requiring the inward transport of volatile-rich material from greater heliocentric distances to the terrestrial planet-forming

* Corresponding author.
E-mail address: cecile.deligny@univ-lorraine.fr (C. Deligny).

https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.038
0016-7037/© 2021 The Authors. Published by Elsevier Ltd.
This is an open access article under the CC BY license (http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/).

region. Alternatively, an isotopically carbonaceous chondrite-like volatile reservoir may have already been present in the inner solar system during the earliest stages of planet formation (Sarafian et al., 2014; McCubbin and Barnes, 2019).

As different solar system reservoirs (solar, chondritic, cometary) have unique N and H isotopic signatures (Alexander et al., 2012; Füri and Marty, 2015; Alexander, 2017), the N and H isotopic compositions of differentiated meteorites with well-known ages can better constrain the source(s) and timing of volatile delivery to planetary bodies in the inner solar system. Angrites are mafic to ultramafic achondrites that formed by melting in the mantle of a differentiated body, and their ^{54}Cr and ^{50}Ti isotopic compositions imply that the angrite parent body (APB) accreted sunward of Jupiter's orbit in the non-carbonaceous reservoir (Zhu et al., 2019; Kruijer et al., 2020; Kleine et al., 2020 and references therein). Although the APB remains unidentified, near-infrared reflectance spectra of asteroids highlight the presence of angrite analogues in the main asteroid belt, suggesting that the APB formed between 2.8 and 2.9 AU (Nyquist and Bogard, 2003; Keil, 2012 and references therein). ^{26}Al-^{26}Mg and Hf-W data indicate that the APB accreted within the first ~0.4 to 1.5 Ma after CAI formation (Kleine et al., 2012; Schiller et al., 2015).

D'Orbigny and Sahara 99555 are two of the oldest volcanic angrites, with Pb-Pb ages of 4,563.51 ± 0.8 and 4,564.07 ± 0.43 Ma, respectively (Tissot et al., 2017, and references therein). Both are fine-grained quenched rocks with similar bulk compositions and mineralogies, and they contain hollow spheres/vugs, which presumably formed as a result of degassing and coalescence of CO_2 or SO_2 bubbles (McCoy et al., 2003; McCoy et al., 2006, Irving and Kuehner, 2007). D'Orbigny and Sahara 99555 contain abundant mineral-hosted melt inclusions (Bischoff et al., 2000; Mikouchi et al., 2000; Kurat et al., 2001; Mikouchi and McKay, 2001; Mittlefehldt et al. 2002; Floss et al., 2003; Keil, 2012), but D'Orbigny is unique in that it contains interstitial glass and glass beads (Varela et al., 2003). Two different types of melt inclusions have been identified in D'Orbigny: i) primary melt inclusions composed of glass, a bubble, and, occasionally, a sulphide globule, and ii) multi-phase melt inclusions that consist of glass with olivine, pyroxene, and a bubble (Varela et al., 2003). It is also noteworthy that D'Orbigny is a complex rock, consisting of a porous part with hollow spheres of variable size surrounded by two dense parts (Kurat et al., 2001, 2004; Mittlefehldt et al., 2002; Varela et al., 2003). Both meteorites are unbrecciated and unshocked, and they show no evidence of thermal metamorphism; thus, the characteristics of any volatile elements trapped in the two meteorites are not expected to have been modified by secondary processes (Kurat et al., 2001; Mittlefehldt et al., 2002; Keil, 2012 and references therein; Sanborn and Wadhwa, 2021).

In situ nuclear microanalyses of N and C contents in D'Orbigny demonstrate that olivine-hosted melt inclusions contain up to 180 ppm N and 40–735 ppm C depending on their composition (Varela et al., 2003). Nitrogen extracted by step-heating analyses of D'Orbigny and Sahara 99555 shows a slight enrichment in ^{15}N compared to Earth's atmosphere ($\delta^{15}N = +34.8 \pm 10.7‰$ for bulk rock chips and $+20.3 \pm 3.6‰$ for glass of D'Orbigny; $+9.4 \pm 3.4‰$ for Sahara 99555 fragments at $T \geq 850$ °C; Abernethy et al., 2013, 2018). These $\delta^{15}N$ values have been explained by degassing-induced N isotope fractionation on the APB (Abernethy et al., 2018), which would imply that the parent melt of Sahara 99555 is less degassed than that of D'Orbigny. Furthermore, the heavy hydrogen isotopic composition of silicophosphates in D'Orbigny ($\delta D_{D'Orbigny} = -205$ to $+1034‰$ *versus* $\delta D_{Sahara99555} = -262$ to $-35‰$) compared to that of a glass bead ($\delta D_{D'Orbigny} = -154$ to $+115‰$) and coexisting olivine ($\delta D_{D'Orbigny} = -146$ to $+61‰$ and $\delta D_{Sahara99555} = -83$ to $+46‰$) suggests that the melt lost an important portion of 'water' due to extreme H_2 degassing (Sarafian et al., 2017). These observations indicate that the APB accreted a significant amount of highly volatile elements (H, C, N) during the earliest period of planetary formation and evolution. Given that angrites are considered to be the most (lithophile) volatile-depleted basalts in the solar system, with ~1000 times and ~100 times lower Rb/Sr and K/U ratios, respectively, than CI chondrites (O'Neill and Palme, 2008; Day and Moynier, 2014), this raises the question of the source(s) of nitrogen and hydrogen trapped in the APB.

Melt inclusions are encapsulated in their host mineral during crystal growth, and thus provide key information on the volatile element composition of their parental melt. Glassy melt inclusions, 5–65 μm in diameter, are found in both D'Orbigny and Sahara 99555 (Fig. 1). Therefore, we applied here an *in situ* large geometry SIMS method (Füri et al., 2018) to characterize the N and H contents and isotopic compositions of melt inclusions, interstitial glasses, and silicate minerals (anorthite, olivine and pyroxene) in four polished sections (N1, N1138, N1179, and NMW1) of D'Orbigny and one of Sahara 99555 (SAH1) to improve our understanding of the volatile origin of the APB.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Sample preparation and imaging

Four polished sections (N1, N1138, N1179, and NMW1) of D'Orbigny and one of Sahara 99555 (SAH1) were prepared for *in situ* major and volatile (N, H) element analyses. A 0.7 g fragment of D'Orbigny was purchased from a reputable meteorite dealer (meteorites-for-sale.com), cut, polished, and mounted in epoxy at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France). This section (N1) originated from the dense part of the meteorite. Two samples mounted in epoxy (N1138 and N1179) were provided by the Naturhistorisches Museum Wien (NMW). N1138 contains five hollow spheres and is derived from the porous part of D'Orbigny. N1179 contains one large hollow sphere (~2 mm in diameter) and corresponds to the junction between the dense and the porous portion of the meteorite. The NMW also provided a pristine fragment of D'Orbigny (~1 g) that was cut into different slices using a wire saw with ethanol as a lubricant, and then polished with alumina powder and ethanol to avoid contamination by terrestrial water

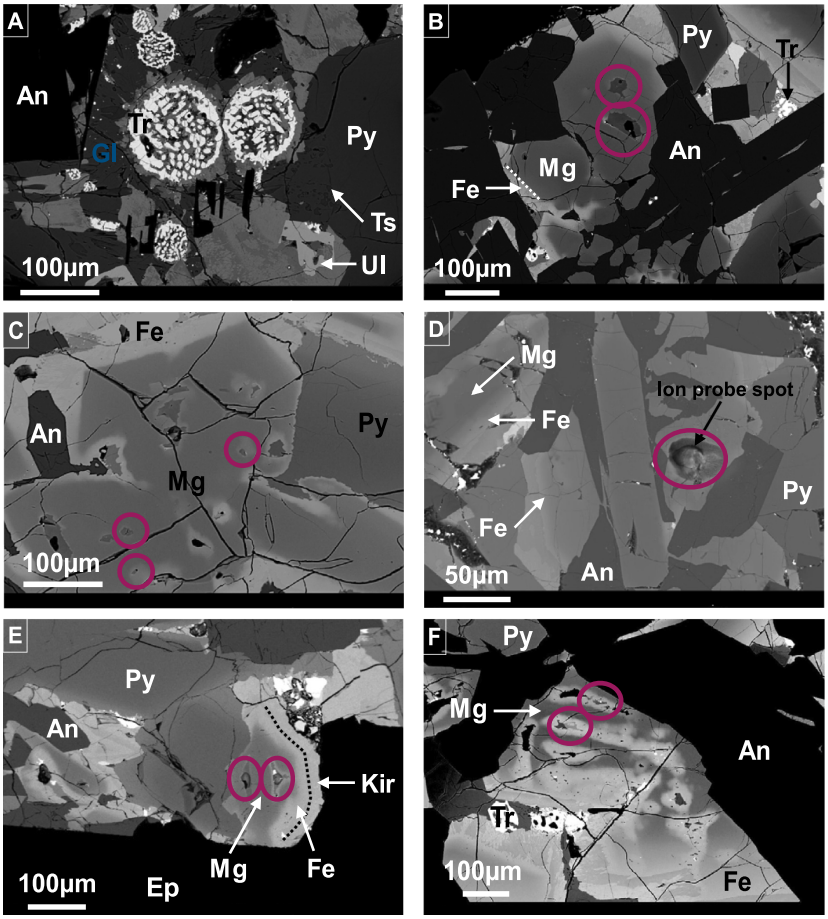


Fig. 1. Backscattered electron images of D'Orbigny and Sahara 99555. (a) Interstitial glass in the dense part of D'Orbigny (section N1). (b) Melt inclusions in the porous part of D'Orbigny (section N1138) and (c) at the junction between the dense and the porous parts of D'Orbigny (section N1179). (d) Melt inclusion in the dense part of Sahara 99555 (section SAH1). (e) Multiphase melt inclusions located in the dense part of D'Orbigny (section N1) and (f) one multiphase melt inclusion near a hollow sphere (N1179 section). An: Anorthite, Py: Pyroxene, Gl: Glass, Mg: Mg-rich olivine, Fe: Fe-rich olivine, Kir: Kirschsteinite, Ul: Ulvöspinel, Ts: Tsangpoite, Tr: Troilite, Ep: Epoxy. Pink circles indicate melt inclusions hosted in Mg-rich and Fe-rich olivines that were targeted for SIMS analyses (spot size ~15 µm with a 10 × 10 µm raster).

(NMW1). The fragment prepared for SIMS analyses was cut from the dense part of the sample. In addition, the Institut für Planetologie der Westfälischen Wihelms-Universität Münster supplied a small fragment of Sahara 99555 that was prepared without water in the same way as NMW1. Since this fragment (SAH1) contains no hollow spheres, it likely originates from the dense part of the meteorite. These two samples (NMW1, SAH1) were pressed into separate indium sample holders

Backscattered electron (BSE) images of all meteorite sections were acquired by scanning electron microscopy (JEOL JSM-6510) to select areas of interest for subsequent major and volatile (N, H) element analyses. BSE and elemental maps confirmed that D'Orbigny and Sahara 99555 are mainly composed of anorthite, olivine (Mg-rich olivine, Fe-rich olivine, and kirschsteinite) and pyroxene. Zonations due to compositional variations (e.g., calcium zonations in olivine) are observed in olivine and pyroxene of both angrites (Fig. 1b–f). The mineralogy and composition are the same in the dense and porous parts of D'Orbigny, and only the mineral size varies with proximity to the hollow spheres. Iron sulfide (troilite), ulvöspinel, and silicophosphate (tsangpoite) were observed near several melt inclusions and in the interstitial space where the most evolved melt was preserved as glass upon quenching (Fig. 1a; Fig. 2). Mittlefehldt et al. (2002) argued that olivine (Mg-rich and Fe-rich) was the first mineral to form. Anorthite tends to crystallise with olivine, followed by pyroxenes with Fe and Al zonations (Mittlefehldt et al., 2002).

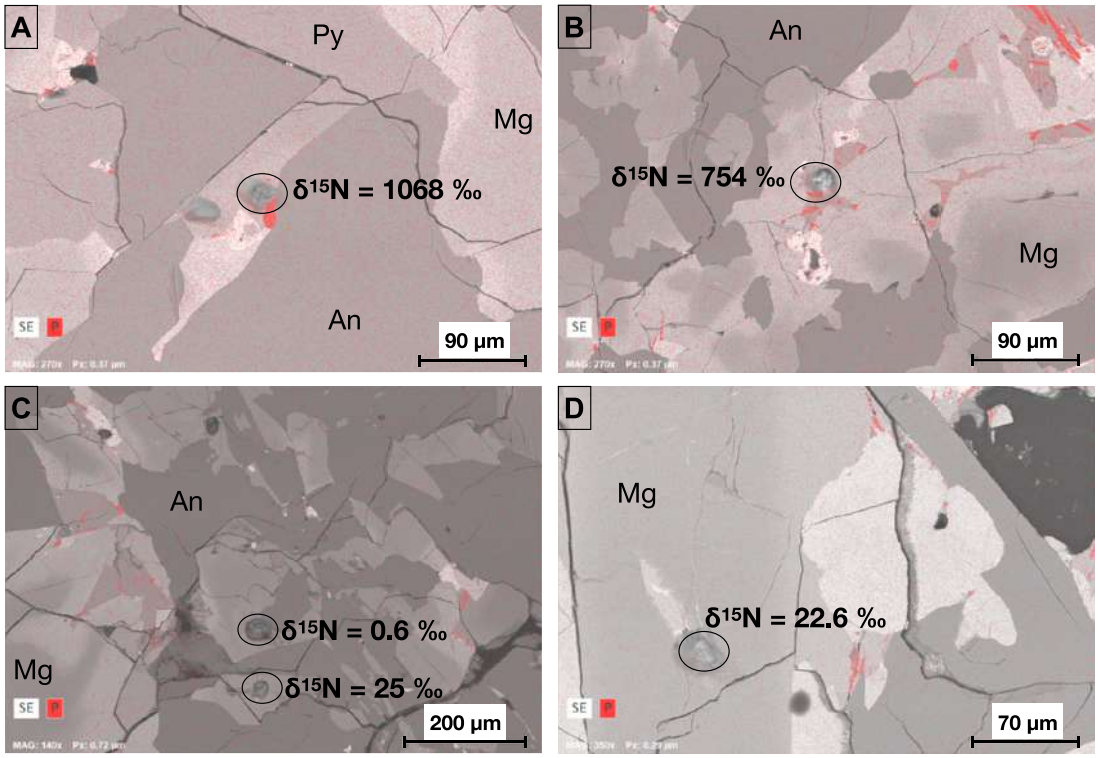


Fig. 2. Backscattered electron maps of the distribution of phosphorus (indicated in red) in D'Orbigny. (a, b) The presence of tsangpoite (a silicophosphate) near or within melt inclusions and interstitial glass results in elevated measured $\delta^{15}N$ values due to the contribution of the $^{31}P^-$ peak tail to the $^{15}N^{16}O^-$ signal. (c, d) Melt inclusions without tsangpoite yield low $\delta^{15}N$ values. An: Anorthite, Py: Pyroxene, Mg: Mg-rich olivine. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

2.2. Electron Probe Microanalysis (EPMA)

Major (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na) and minor (Ti, Mn, Cr, K) element compositions of minerals, melt inclusions, and interstitial glass were determined during two analytical sessions by EPMA (CAMECA SX-100 and SX-FIVE) at Camparis service (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France), using a beam current of 40nA and acceleration voltage of 15 kV. A suite of natural reference materials was used for calibration and instrument stability monitoring: olivine for Mg and Si, K-feldspars for K and Al, iron oxide for Fe, albite for Na, diopside for Ca, manganese titanite for Mn and Ti, and chromite for Cr. On-peak and background counting times were 40 s for all elements. Cross-sectional profiles in minerals and spot analyses (melt inclusions, and interstitial glass, $n = 75$) were performed on all sections of both meteorites. The quality of all analyses was carefully assessed, and results with totals below 97.5% or above 102.5% were discarded (Table S1).

2.3. Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

In situ analyses of nitrogen and hydrogen abundances and isotopic ratios in (fracture-free) minerals and glasses of D'Orbigny and Sahara 99555 were performed using the CAMECA 1280 HR2 ion microprobe at the CRPG. To minimize any contamination from terrestrial adsorbed water, the polished sections were placed in an oven for ~72 hours at 35 °C before carbon coating (~30 nm thickness), and the sample mounts were kept under vacuum in the airlock of the SIMS for several days prior to each analytical session.

2.3.1. Nitrogen contents and isotopic ratios

Nitrogen abundances and isotopic ratios were determined using a 10 kV Cs^+ primary ion beam with a current of 10nA and a spot diameter of ~15 µm, following the analytical protocol of Füri et al. (2018). A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. Samples were pre-sputtered for 180 s with a beam raster of 10 × 10 µm prior to signal acquisition to minimize surface contamination. $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ were measured in peak-jumping mono-collection mode on an electron multiplier, whereas $^{27}Al^-$, $^{30}Si^-$, and $^{16}O_2^-$ were measured on a Faraday cup (FC2). The EM background was carefully monitored for N-poor calibrants and "N-free" minerals ($N \leq 1$ ppm) of both meteorites; thus, the EM background ($\leq$0.04 cps) was found to be too low to contribute to the $^{15}N^{16}O^-$ signals ($\geq$10 cps) reported for D'Orbigny and Sahara 99555. Twenty-five cycles were collected for each

analysis through the mass sequence $^{27}Al^-$ (4 s), $^{30}Si^-$ (4 s), $^{14}N^{16}O^-$ (6 s), $^{15}N^{16}O^-$ (20 s), and $^{16}O_2^-$ (4 s). A nominal mass resolution ($m/\Delta m$) of ~11,000 was used to resolve interferences from silicon hydrides ($^{28}SiH_2^-$ and $^{29}SiH_2^-$) on masses 30 ($^{14}N^{16}O^-$) and 31 ($^{15}N^{16}O^-$). Synthetic basaltic glasses with nitrogen contents ranging from 0.022 ± 0.034 to 3,906 ± 188 ppm were used as reference materials. The nitrogen content of minerals ($n = 10$ for each mineral, i.e., olivine, pyroxene, and anorthite), melt inclusions ($n = 89$), and interstitial glass ($n = 17$) in D'Orbigny and melt inclusions in Sahara 99555 ($n = 41$), was derived from the relationship between the secondary ion intensity ratio $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ and the known nitrogen content of the reference glasses (Fig. S1). This method has been demonstrated to yield nitrogen abundances (≤1 to 6000 ppm N) in silicate glasses of variable compositions that are in excellent agreement with results from static mass spectrometry analyses (Boulliung et al., 2020).

The $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ isotope ratios are reported as $\delta^{15}N$ values, where $\delta^{15}N$ is the permil deviation from the atmospheric ratio $^{15}N/^{14}N_{atm} = 0.003676$ ($\delta^{15}N = [(^{15}N/^{14}N_{sample}/^{15}N/^{14}N_{atm}) - 1] \times 1000$). Values are reported only for spot analyses with a significant secondary beam intensity ($^{14}N^{16}O^- \geq 1{,}000$ cps; $^{15}N^{16}O^- \geq 10$ cps), corresponding to ^{14}N contents ≥ 50 ppm. For the synthetic reference glasses containing ≥ 136 ppm N (with $\delta^{15}N = -4 \pm 1‰$; Füri et al., 2018, and references therein), the weighted mean $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ ratio was $(3.746 \pm 0.0016) \times 10^{-3}$ ($\delta^{15}N = +19.1 \pm 1.2‰$) from 95 spot analyses (Fig. S2), consistent with the measured average (i.e., $\delta^{15}N = +20.0‰$) reported by Füri et al. (2018). Although the two calibrants with low N contents (136 and 162 ppm N) showed a larger scatter ($\delta^{15}N = -8.9 \pm 11.4$ to $+29.9 \pm 14‰$) due to lower $^{15}N^{16}O^-$ count rates, all isotopic ratios measured in the meteorites were corrected for an instrumental mass fractionation (Δ_{inst}) of +23.1‰.

Given the high mass resolution, the presence of silicon hydrides ($^{29}SiH_2^-$) has no effect on the peak intensity of $^{15}N^{16}O^-$ measured in both angrites, i.e., $\delta^{15}N$ values are not affected by the presence of water. However, the presence of silicophosphates (tsangpoite) near a few melt inclusions and within interstitial glass (Fig. 2a and b) increases the $^{31}P^-$ peak intensity by about one order of magnitude, resulting in a residual contribution of the $^{31}P^-$ peak tail at the mass of $^{15}N^{16}O^-$ (Fig. 3a). Consequently, the $^{15}N^{16}O^-$ signal increases due to the high intensity of $^{31}P^-$, and the $^{15}N/^{14}N$ ratios measured are too high (see Table S2). Since the contribution of $^{31}P^-$ on $^{15}N^{16}O^-$ is difficult to quantify precisely, N isotope ratios for SIMS spots located near tsangpoite are excluded from further discussions. In melt inclusions without tsangpoite, the $^{31}P^-$ peak does not contribute to the $^{15}N^{16}O^-$ peak (Figs. 2c, d and 3b).

2.3.2. Hydrogen contents and isotopic ratios

The water contents (i.e., hydrogen content as equivalent H_2O) were determined in minerals ($n = 10$ for each mineral, i.e., olivine, pyroxene, and anorthite), melt inclusions ($n = 33$), and interstitial glass ($n = 5$) in D'Orbigny and melt inclusions in Sahara 99555 ($n = 4$), and hydrogen isotope ratios were determined for a subset of glasses (see below). A 10 kV Cs^+ primary ion beam with a current of 3 nA and a spot diameter of ~10 µm was used. A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. In order to minimize surface contamination, the samples were pre-sputtered for 60 s with a beam raster of 10 × 10 µm prior to signal acquisition. $^{16}OD^-$, $^{17}O^-$ and $^{17}O^1H^-$ were detected in peak-jumping mono-collection mode on an electron multiplier together with $^{16}O^1H^-$ and $^{18}O^-$ on a Faraday cup (FC2). A nominal mass resolution of ~12,000 was used to separate the $^{17}O^1H^-$ and $^{16}OD^-$ signals. The EM background was carefully measured for H-poor standards, and was found not to contribute (≤0.09 cps) to the $^{16}OD^-$ signal (≥15 cps) reported for D'Orbigny and Sahara 99555. Twenty cycles were collected for each analysis through the mass sequence $^{17}O^-$ (3 s), $^{16}O^1H^-$ (4 s), $^{18}O^-$ (4 s), $^{17}O^1H^-$ (4 s), and $^{16}OD^-$ (20 s). Glasses from Etna, Mt. St. Helens, and Tania with variable water abundances (0.0250 ± 0.0025 to 4.29 ± 0.15 wt.%; Métrich and Deloule, 2014) were used as reference materials, and the calibration line is shown in Fig. S3.

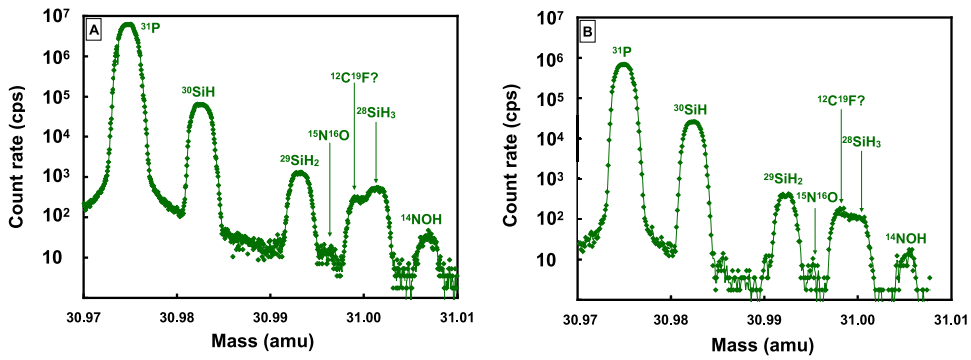


Fig. 3. High-resolution mass spectra at mass 31 for melt inclusions in D'Orbigny (counting time = 0.56 s per analysis point). (a) The presence of tsangpoite increases the intensity of the $^{31}P^-$ peak, thereby resulting in an elevated signal at mass $^{15}N^{16}O^-$. (b) In the absence of tsangpoite, there is no contribution of the $^{31}P^-$ peak tail to the $^{15}N^{16}O^-$ peak.

Since the three sections N1, N1138, and N1179 were cut and/or polished with water, the water background was carefully monitored to assess the importance of contamination due to sample preparation. The $^{16}O^{1}H^{-}$ background measured on olivine was on the order of 85,500 cps (corresponding to ~1250 ppm H_2O) for the sections polished with water (N1, N1138, N1179), and 9740 cps (166 ppm H_2O) for the sections prepared with ethanol (NMW1, SAH1). All measurements on minerals and amorphous phases from the meteorite sections polished with water (N1, N1138, and N1179) were corrected for water contamination (~1100 ppm was subtracted from the contents initially measured) by assuming that measurements of sections NMW1 and SAH1 were contamination-free. Importantly, this approach yields similar water concentrations in all four analyzed sections of D'Orbigny (see Table S2).

The D/H ratios are reported as δD values relative to Standard Mean Ocean Water (SMOW; $D/H_{SMOW} = 1.557 \times 10^{-4}$), calculated as $\delta D = [(D/H_{sample}/D/H_{SMOW}) - 1] \times 1000$. The two water-poor standards StHs6/80-G (250 ± 25 ppm) and T1G (260 ± 26 ppm) showed a significant scatter in δD (–109 ± 58 to +384 ± 33‰) due to low $^{16}O^{1}H^{-}$ and $^{16}OD^{-}$ count rates as well as a significant background noise on FC2 (Fig. S4). Consequently, δD values are reported only for spot analyses with a significant secondary beam intensity ($^{16}O^{1}H^{-} \geq 80{,}000$ cps; $^{16}OD^{-} \geq 15$ cps), corresponding to water contents ≥ 1000 ppm. The weighted mean D/H ratio measured on the six andesitic/basaltic reference glasses with water contents ranging from 0.74 to 4.29 wt.% was $(1.8492 \pm 0.0013) \times 10^{-4}$ (δD = +178.9 ± 7.1‰) from a total of 69 measurements. The D/H ratios of all the different phases analysed in both meteorites were thus corrected for instrumental mass fractionation $\Delta_{inst} = +340‰$. In addition, the contaminant water was found to have a δD value of –180.1‰; hence, the D/H ratios were corrected for contamination based on the following equation:

$$D/H_{measured} = D/H_{sample} \times f_{sample} + D/H_{contamination} \times f_{contamination},$$

where f_{sample} and $f_{contamination}$ are the fractions of the D/H signal coming from the sample and the contamination, respectively. Again, this approach yields δD values for sections N1, N1138, and N1179 that are comparable to those observed in the contamination-free sections NMW1 and SAH1, for which no correction was applied (see Table S2).

As mentioned above, a few glass inclusions and interstitial glass contain tsangpoite, which can contain up to ~2000 ppm of water (Sarafian et al., 2017). However, given the high water contents measured here, the presence of silicophosphates has no effect on the reported water concentrations and D/H ratios in D'Orbigny and Sahara 99555 glasses.

2.4. Corrections for cosmogenic ^{15}N and D

After the ejection of a meteorite from its parent body, and during its transit to Earth, high-energy solar and galactic cosmic rays interact with elements in the mineral lattice, producing 'cosmogenic' (or 'spallogenic') nuclides such as ^{15}N and D. The abundance of cosmogenic ^{15}N and D depends on the duration of cosmic ray irradiation and the production rates, which themselves depend on the meteorite composition (i.e., the abundance of the parent element oxygen, in both cases; Reedy, 1981) and shielding conditions. Here, the spallation effect was corrected for both meteorites with average production rates of 5.6 pg·(g rock) $^{-1}$ ·Ma^{-1} for ^{15}N (Hashizume et al., 2002) and of 2.17×10^{-12} mol·g^{-1}·Ma^{-1} for D (Füri et al., 2017, 2020). The exposure ages of D'Orbigny and Sahara 99555 are 11.9 ± 1.2 Ma and 6.8 ± 0.3 Ma, respectively (Busemann et al., 2006). Due to the short exposure duration of the two angrites, the correction for cosmogenic ^{15}N and D is virtually negligible, with a maximum correction of 27‰ and 21‰ for $\delta^{15}N$ and δD, respectively, for N- or D-poor measurements. Importantly, for N contents ≥115 ppm, the correction was only ≤3‰.

3. RESULTS

3.1. Nitrogen concentrations and isotopic compositions of D'Orbigny and Sahara 99555

The nitrogen contents of interstitial glass and melt inclusions within olivine (Mg- and Fe-rich), anorthite, and pyroxene in D'Orbigny vary from ≤1 to 567 ± 118 ppm (n = 106), and N isotopic compositions ($\delta^{15}N$, corrected for cosmogenic ^{15}N; see Section 2.4) of glasses containing ≥50 ppm N range from 0 ± 25 to +273 ± 87‰ (n = 22; Fig. 4a). The nitrogen concentrations and isotopic ratios of interstitial glass and melt inclusions in the dense and porous parts of the meteorite show similar variations (Table S2). Highly variable $\delta^{15}N$ values (+20 ± 49 to +273 ± 87‰) are observed for low nitrogen concentrations (≤250 ppm), whereas the inclusions with the highest nitrogen contents (≥250 ppm) have low and more homogeneous nitrogen isotopic ratios (0 ± 25 to +56 ± 29‰). It is noteworthy that the isotopic composition of N-rich inclusions is remarkably similar to the values of +20.3 ± 3.6‰ and +34.8 ± 10.7‰ obtained by Abernethy et al. (2013, 2018) for D'Orbigny bulk rock chips and glass, respectively, using static mass spectrometry. The low nitrogen contents (≤1 to 24 ± 1 ppm, n = 41; Table S2) of glasses in Sahara 99555 preclude determination of their nitrogen isotopic compositions. Nitrogen concentrations in the minerals themselves are negligible (below the detection limit; n = 30).

For D'Orbigny, the nitrogen isotopic compositions of the melt inclusions and interstitial glass appears to be related to their magnesium number (Mg# = 100 × MgO/[MgO + FeO]; Fig. 4b), an indicator of the degree of magmatic differentiation, as Mg# decreases in the residual melt during fractional crystallisation. The $\delta^{15}N$ values of inclusions hosted in Mg-rich olivine (i.e., the most primitive inclusions) vary from 0 ± 25 to +82 ± 55‰ and the magnesium number from 49 to 23. Melts trapped in subsequently formed minerals and interstitial glasses have lower Mg# (≤15.4) and variable $\delta^{15}N$ values from +23 ± 35 to +273 ± 87‰.

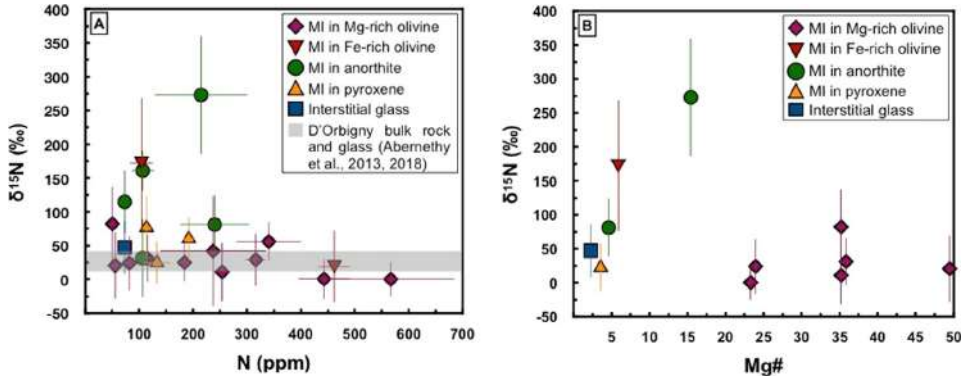


Fig. 4. Nitrogen isotopic composition ($\delta^{15}N$, corrected for cosmogenic ^{15}N; see Section 2.4) as a function of (a) nitrogen content of melt inclusions and interstitial glass as well as (b) Mg# of a subset thereof. Error bars indicate 2σ uncertainties. The low nitrogen contents of glasses in Sahara 99555 (<50 ppm, Table S2) precluded $\delta^{15}N$ determinations. The $\delta^{15}N$ values of D'Orbigny bulk rock fragments and glass measured by Abernethy et al. (2013, 2018) by static mass spectrometry are indicated for comparison (grey rectangle). MI: Melt Inclusion.

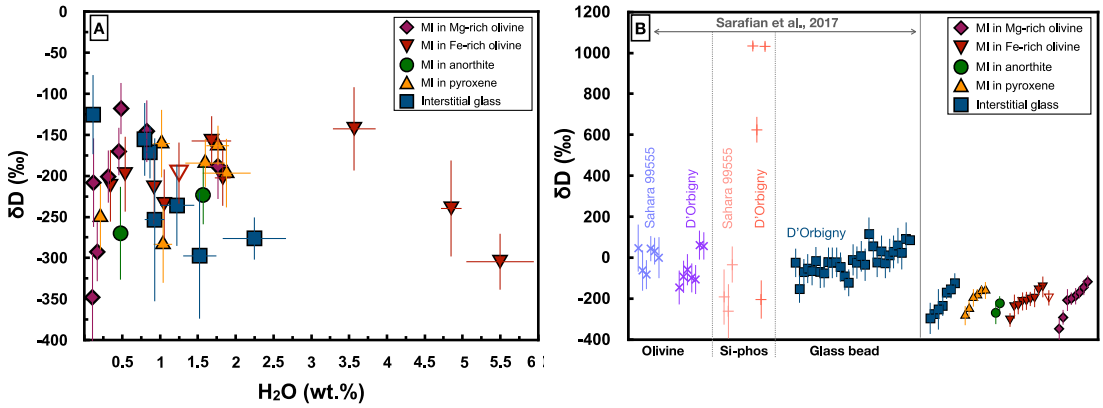


Fig. 5. (a) Hydrogen isotopic compositions (δD, corrected for cosmogenic D; see Section 2.4) as a function of water content in melt inclusions and interstitial glass of D'Orbigny (filled symbols) and Sahara 99555 (open symbol). (b) Hydrogen isotopic compositions (corrected for cosmogenic D) of olivine and silicophosphates (Si-phos) in D'Orbigny and Sahara 99555, as well as of a glass bead in D'Orbigny determined by Sarafian et al., 2017. Data from this study are shown on the right for comparison. Error bars indicate 2σ uncertainties. MI: Melt Inclusion.

3.2. Water content and hydrogen isotopic compositions of D'Orbigny and Sahara 99555

D'Orbigny melt inclusions and interstitial glass contain between 0.03 ± 0.01 and 5.49 ± 0.44 wt.% H_2O ($n = 38$), and glasses containing ≥0.1 wt.% water have hydrogen isotopic compositions (δD, corrected for cosmogenic D; see Section 2.4) ranging from −348 ± 53 to −118 ± 31‰ ($n = 32$, Fig. 5a); variations are similar in the porous and dense parts (Table S2). The water content of inclusions in Fe-rich olivine in D'Orbigny varies widely from 0.34 ± 0.02 to 5.49 ± 0.44 wt.%, whereas the most primitive melt trapped in Mg-rich olivine records a smaller concentration range of between 0.060 ± 0.001 and 1.76 ± 0.13 wt.%. Sahara 99555 inclusions contain 0.020 ± 0.001 to 1.25 ± 0.06 wt.% H_2O; a δD value of –197 ± 37‰ was obtained for the water-rich melt inclusion in Fe-rich olivine. Given that the most primitive melt trapped in Mg-rich olivine and the most evolved melt trapped in the form of interstitial glass show comparable hydrogen isotopic compositions, there is no evidence of significant H_2 or H_2O degassing in these two volcanic angrites, in contrast to the findings of Sarafian et al., 2017. Notably, the δD values measured in this study in D'Orbigny and Sahara 99555 glasses overlap with the lowest values measured by Sarafian et al., 2017 in silicophosphates in the two angrites, whereas 'water'-poor olivine (H_2O = 7 to 18 ppm) and a glass bead ($H_2O \leq 74$ ppm) appeared to be more enriched in deuterium (Fig. 5b). The unknown provenance of the glass bead analyzed previously, its unusually large size (>4 mm), its low water content, and its highly heterogeneous hydrogen isotopic composition imply that its D/H radios cannot directly be compared to those of glasses from this study.

The water content measured in the most primitive melt trapped in Mg-rich olivine in D'Orbigny (i.e., 600 ppm to

1.76 wt.% H_2O) permits to estimate the water abundance of the mantle source sampled by D'Orbigny, but, given the numerous uncertainties (i.e., mantle composition, degree of melting, 'water' partition coefficient, etc.), the calculated water content covers a wide range from 150 to 2755 ppm (see Supplementary Material; Table S4).

4. DISCUSSION

4.1. Isotopic signature and origin of volatile elements (N, H) in the APB

The N and H isotopic compositions of melt inclusions in D'Orbigny provide insight into the volatile isotopic signature of the angrite parental melt, and by inference, its source region within the APB mantle. Since Mg-rich olivine is the first mineral to form during magmatic differentiation, inclusions in this mineral record the isotopic composition of the most primitive melt (Mittlefehldt et al., 2002), provided that the melt did not experience any significant degassing prior to entrapment. Nitrogen isotopic fractionations between melt and gas were shown to be negligible in terrestrial basalts, i.e., residual melts are enriched in ^{15}N relative to the gas by only ~1.6‰ (Cartigny et al., 2001). Although the speciation of nitrogen (N_2, NH_3) in inclusions and interstitial glass of both angrites remains unknown, due to their hydrous nature (particularly inclusions in Fe-rich olivine), they likely contain nitrogen dissolved as NH_3 (Armstrong et al., 2015; Dalou et al., 2019b; Mosenfelder et al., 2019). Open-system degassing (Rayleigh distillation) of NH_3 and N_2 will induce moderate isotopic fractionations of 70 and 40‰, respectively (Dalou et al., 2019a). Fig. 6 shows that

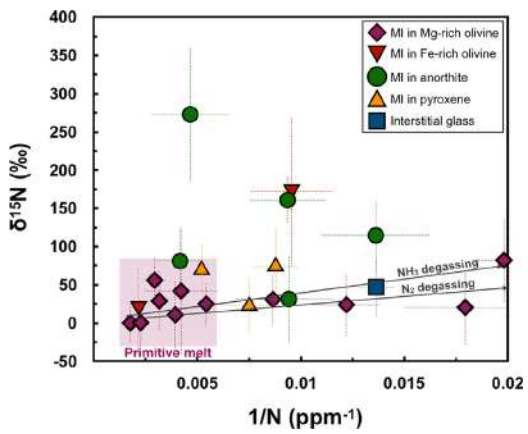


Fig. 6. $\delta^{15}N$ (corrected for cosmogenic ^{15}N; see Section 2.4) as a function of the inverse of the nitrogen concentration measured in melt inclusions and interstitial glass of D'Orbigny. Trajectories for open-system (Rayleigh distillation) degassing of N_2 and NH_3 are indicated. The primitive melt (pink rectangle) is characterized by a CM-like nitrogen isotopic composition ($\delta^{15}N_{CM} = -16$ to $+59$‰; Kerridge, 1985; Alexander et al., 2012). The more evolved melt records a contribution from a ^{15}N-rich component. Error bars indicate 2σ uncertainties. MI: Melt Inclusion. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the results for some inclusions in Mg-rich olivine are consistent with nitrogen loss by degassing (i.e., a wide range of nitrogen contents over a narrow range of $\delta^{15}N$ values). Hence, only the inclusions with the lowest $\delta^{15}N$ values and the highest N contents are assumed to be representative of the primitive, undegassed melt (Fig. 6).

The least degassed melt trapped in Mg-rich olivine of D'Orbigny ($\delta^{15}N = 0$ to $+56$‰) is more enriched in ^{15}N than enstatite chondrites (Fig. 7a; $\delta^{15}N_{EC} = -47$ to 0‰; Kung and Clayton, 1978; Grady et al., 1986) but record a nitrogen isotopic composition similar to that of CM and CI carbonaceous chondrites ($\delta^{15}N_{CI/CM} = -16$ to $+59$‰; Kerridge, 1985; Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2012). These findings also indicate that the $\delta^{15}N$ signature of the APB mantle source sampled by D'Orbigny is slightly higher than the isotopic signature of nitrogen in Earth's upper mantle and crust ($\delta^{15}N \approx -40$ to -5‰ in terrestrial diamonds and mid-ocean ridge basalts, $\delta^{15}N \approx +6$‰ in sedimentary and crystalline rocks; Cartigny and Marty, 2013). The δD values (-348 ± 53 to -118 ± 31‰; Fig. 7a) are similar to the hydrogen isotopic signature measured in enstatite chondrites and CM carbonaceous chondrites ($\delta D_{EC} = -155$ to -75‰ and $\delta D_{CM} = -226$ to $+126$‰; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2020), but they are significantly lower than those of CI chondrites ($\delta D_{CI} = +71$ to $+180$‰; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2020 and references therein). Furthermore, they overlap with the hydrogen isotopic compositions of ocean island basalts ($\delta D \geq -218$‰; Deloule et al., 1991; Hallis et al., 2015), which presumably sample Earth's primitive mantle. In addition, the lowest hydrogen isotopic ratios measured in D'Orbigny agree with those of primitive silicate in eucrites, which are early-formed achondrites that originate from the Vesta 4 asteroid; the initial δD of the eucrite mantle source is estimated at -373 ± 127‰ based on the δD values measured in the least thermally metamorphosed eucrite Stannern (Stephant et al., 2021). The most D-depleted values found here and in the study of Stephant et al. (2021) hint at the presence of a nebular hydrogen component in angrite glasses and in eucrite silicates, consistent with the detection of solar-like noble gases in D'Orbigny glass (Busemann et al., 2006). However, this contribution appears to be negligible for nitrogen, as indicated by measured $\delta^{15}N$ values that are significantly higher than the signature of nebular N ($\delta^{15}N_{solar} = -383 \pm 8$‰; Marty et al., 2011).

Overall, these findings imply that the APB accreted a significant amount of nitrogen and water within the first 4 Ma after CAI formation. CM carbonaceous chondrites most closely match the N-H isotopic composition of D'Orbigny's magma source, indicating that isotopically CM-like volatiles existed in the terrestrial planet-forming region in the inner solar system during its earliest history. It is noteworthy that McCubbin and Barnes (2019) also argued that a carbonaceous-chondrite like volatile reservoir might have existed in the inner solar system prior to the formation of volatile-rich carbonaceous chondrites, thus suggesting that D'Orbigny could have accreted nitrogen and hydrogen from this early-formed volatile reservoir.

Inclusions in later-formed minerals (Fe-rich olivine, anorthite, pyroxene) and interstitial glass show variable

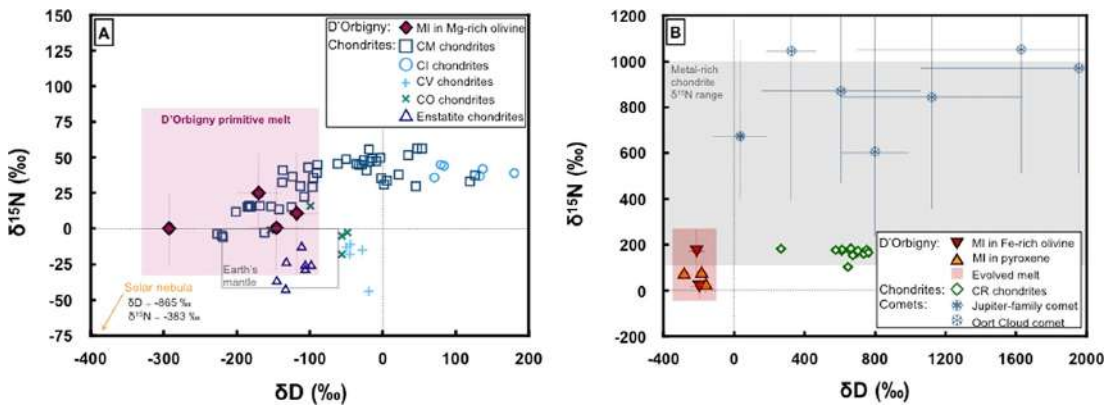


Fig. 7. (a) $\delta^{15}N$ *versus* δD of the least degassed melt trapped in Mg-rich olivine of D'Orbigny. The range of measured N ($n = 7$) and H ($n = 4$) isotope ratios in the most primitive melt in D'Orbigny is indicated by the pink rectangle. The nitrogen and hydrogen isotopic compositions of carbonaceous chondrites (CM, CI, CV, and CO), enstatite chondrites as well as Earth's mantle are shown for comparison (Kung and Clayton, 1978; Grady et al., 1986; Alexander et al., 2012; Cartigny and Marty, 2013; Peslier et al., 2017; Piani et al., 2020, and references therein). The D- and ^{15}N-depleted solar nebula value is indicated by the yellow arrow (Geiss and Gloeckler, 1998; Marty et al., 2011). (b) $\delta^{15}N$ *versus* δD of the evolved melt in D'Orbigny (i.e., interstitial glass and melt inclusions in Fe-rich olivine, anorthite, and pyroxene; red rectangle). The nitrogen and hydrogen isotopic compositions of CR carbonaceous chondrites, Jupiter-family comet (JFC), Oort cloud comets (OCCs) and the nitrogen isotopic signature of metal-rich carbonaceous chondrites (CB and CH) are shown for comparison (Table S3, Franchi et al., 1986; Sugiura et al., 2000; Pearson et al., 2006; Marty et al., 2010; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2021 and references therein). MI: Melt Inclusion. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

nitrogen isotopic signatures (Figs. 4 and 6), which cannot be explained by open-system degassing (Rayleigh distillation). Another process that can account for the nitrogen isotopic variations observed in D'Orbigny is mixing between two reservoirs or volatile components with distinct $^{15}N/^{14}N$ ratios. Several authors have proposed that D'Orbigny sampled two different magmas, possibly due to the addition of a more primitive melt during crystallisation or stirring of a heterogeneous magma (Mittlefehldt et al., 2002; Floss et al., 2003). Consistent with this scenario, the later phases formed show $\delta^{15}N$ variations that probably reflect incomplete homogenization of the residual angrite melt with an added (unidentified) ^{15}N-rich component. Moreover, inclusions formed in latter phases also witness the addition of a water-rich component (inclusions located in Fe-rich olivine; Fig. 5a). Additionally, Hf-W and Re-Os systematics require protracted post-core formation accretion and inefficient mixing of chondritic material into the angrite magma source (Kleine et al., 2012; Riches et al., 2012). Mixing between two nitrogen isotopic end-members could have occurred during the formation and evolution of the D'Orbigny melt, and, combined with degassing, may thus explain the variable nitrogen concentrations and isotopic compositions of D'Orbigny inclusions and interstitial glass (Fig. 6). The most primitive melt is well characterized by a CM-like end-member (Fig. 7a; $\delta^{15}N \approx 0$ to +56‰), whereas the second end-member must be enriched in ^{15}N ($\delta^{15}N > +100$‰; Fig. 6). Several types of such ^{15}N-rich objects exist in the outer solar system (Fig. 7b), i.e., beyond Jupiter's orbit, including CR chondrites ($\delta^{15}N = +103$ to +184‰; Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2012), metal-rich CB and CH chondrites ($\delta^{15}N \geq +160$ to ~ +1000‰; Franchi et al., 1986; Sugiura et al., 2000; Marty et al., 2010), and comets (Table S3, $\delta^{15}N \sim +800$‰; e.g., Bockelée-Morvan et al., 2015, and references therein). Known CB (and possibly CH) chondrites formed 4.6 ± 0.5 Ma after CAIs, and are likely the product of an impact event (Weisberg et al., 2006). Hence, based on their late timing of accretion these objects can be ruled out as the dominant source of isotopically heavy nitrogen observed in D'Orbigny. CR carbonaceous chondrites and most comets are enriched in deuterium compared to the second volatile end-member identified in D'Orbigny (Fig. 7b). Addition of this material would, therefore, also change the D/H ratio of the melt, unless its N/H ratio is significantly higher than that of the primitive melt.

Overall, given the very old crystallisation age of D'Orbigny (~4.563 Ga; Tissot et al., 2017), the nitrogen and hydrogen isotopic signatures of olivine-hosted melt inclusions require the presence of isotopically CM-like volatiles in the terrestrial planet-forming region within the first few million years of solar system history. Sahara 99555, in contrast, contains very little nitrogen and hydrogen, indicating that Sahara 99555 experienced more degassing and/or that the two angrites did not sample the same melt or volatile reservoir within the APB mantle. Abernethy et al. (2013, 2018) showed that bulk nitrogen isotopic ratios measured in D'Orbigny ($\delta^{15}N$ up to 34.8 ± 10.7‰) are higher than in Sahara 99555 ($\delta^{15}N$ up to 9.4 ± 3.4‰) which suggested that D'Orbigny is more degassed. In view of the *in situ* data presented here, it seems more likely that the ^{15}N enrichment measured in D'Orbigny bulk rock fragments could be the result of a contribution from a ^{15}N-rich component trapped in later-formed phases in the mete-

orite. It is also noteworthy that Sahara 99555 as well as five other plutonic angrites (Angra dos Reis, LEW 86010, NWA 2999, NWA 4590 and NWA 4801) record $\delta^{15}N$ values between –4 and +16‰ (Abernethy et al., 2013, 2018), suggesting that multiple volatile reservoirs may have existed on the APB. These findings suggest that volatiles were heterogeneously distributed in the APB interior, and D'Orbigny may have sampled a ^{15}N-rich domain, which is unrepresentative of the APB mantle as a whole. Finally, it should be emphasized that all angrites analyzed so far are more enriched in ^{15}N than the mantles of Earth and Mars ($\delta^{15}N_{Chassigny}$ ~−30‰; Mathew and Marti, 2001) which could suggest that i) the relative proportion of any nitrogen contributed by nebular in-gassing is smaller in the APB, and/or ii) planetesimals in the inner solar system accreted volatile-bearing material from different sources (i.e., from different heliocentric distances).

4.2. Timing of volatile accretion in the inner solar system

Recent studies revealed that meteorites record a fundamental dichotomy with respect to the isotopes of refractory (e.g., Ti, Mo) and non-refractory (e.g., Ni, Cr) elements between the so-called non-carbonaceous (NC) and carbonaceous chondrite (CC) groups, likely reflecting a heterogeneous distribution of various presolar phases in the disk (Warren, 2011; Budde et al., 2016). The two groups presumably sample parent bodies that accreted in the inner and outer solar system, respectively, and they may have been spatially separated by the rapid formation of Jupiter's core (Kruijer et al., 2017, 2020; Nanne et al., 2019; Kleine et al., 2020), a pressure maximum near the location where Jupiter later formed (Brasser and Mojzsis, 2020), or as a result of the interplay between disk dynamics and the migration of the snow line (Lichtenberg et al., 2021). The observed dichotomy implies that no substantial mixing between the NC and CC reservoirs occurred between ~1 and 4 Ma (i.e., during the formation of the meteorite parent bodies). However, this and previous studies (Abernethy et al., 2013, 2018; Sarafian et al., 2017) demonstrate that angrites (particularly D'Orbigny), which accreted very early in the NC reservoir, contain N and H that are isotopically similar to CM carbonaceous chondrites, whose parent bodies are thought to have accreted in the outer solar system beyond Jupiter's orbit.

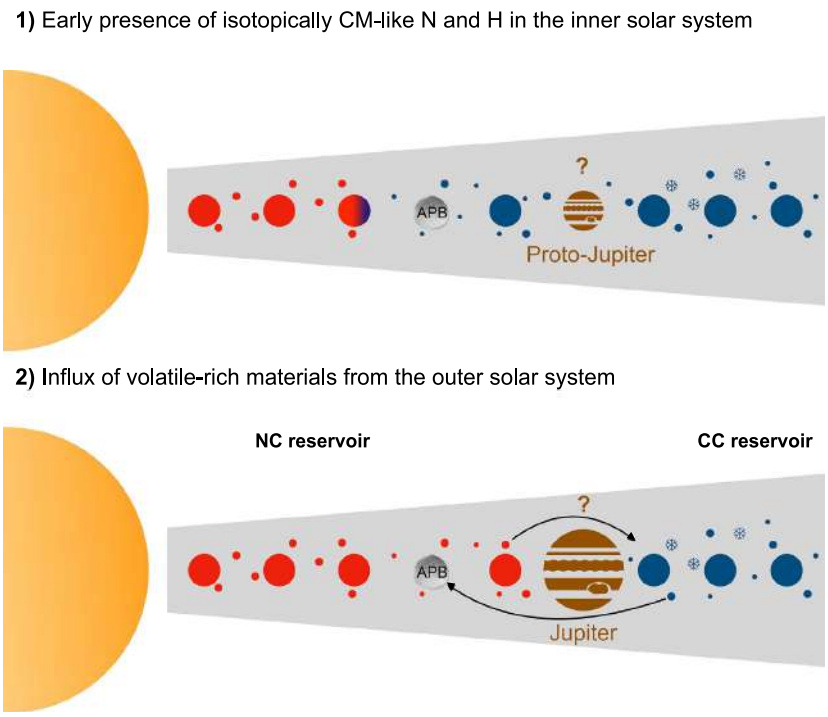


Fig. 8. Schematic cross-section of the protoplanetary disk depicting two possible volatile accretion scenarios. (1) Early presence of isotopically CM-like N and H in the inner solar system, sunward of Jupiter's orbit, prior to the spatial separation of the NC and CC reservoirs (i.e., at ≤1 Ma; Kruijer et al., 2017). (2) Influx of volatile-rich materials from the outer solar system to the terrestrial planet-forming region ~4 Ma after CAI formation due to the growth and/or migration of Jupiter. Water-depleted materials (compared to CI chondrites), which formed inside the snowline, are indicated in red, whereas water-rich bodies, which formed beyond the snowline in cooler regions of the disk, are shown in blue. The APB (Angrite Parent Body) accreted in the inner solar system (i.e., in the NC reservoir), as indicated by its nucleosynthetic isotope composition (Trinquier et al., 2009; Warren, 2011). The so-called non-carbonaceous (NC) and carbonaceous chondrite (CC) reservoirs were presumably separated at ~1 Ma by the rapid growth of Jupiter's core (Kruijer et al., 2017) or by a pressure bump near the location at which Jupiter formed (Brasser and Mojzsis, 2020), and they coexisted until 3–4 Ma (Kruijer et al., 2017). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

The presence of CM-like nitrogen and water in the most primitive, least degassed melt sampled by D'Orbigny (inclusions in Mg-rich olivine) may imply that carrier phases of N and H (ices, organics, and/or more refractory phases such as nitrides, for example) were already present in the inner solar system when the first planetesimals accreted (Fig. 8, upper panel; McCubbin and Barnes, 2019). The distribution of these phases was predominantly controlled by the thermal and redox conditions of the disk, and, thus, may have been decoupled from that of presolar grains (e.g., Bermingham et al., 2020). In this respect, it is important to note that the radial position of the snow line (i.e., the H_2O condensation front at ~160 K at the midplane; e.g., Lodders, 2003) changed with time as the temperature, total pressure, and density in the disk evolved, and different models place the snow line anywhere between ~1 (Sasselov and Lecar, 2000) and 3–7 AU (Cameron 1995; Boss, 1996; Dodson-Robinson et al., 2009). If the snow line migrated to $\leq$1 AU within the first few million years of solar system history, planetesimals in the terrestrial planet-forming region could have accreted water ice. Alternatively, experimental evaporation studies demonstrate that interstellar organic analogues remain stable at temperatures $\geq$350 K (Nakano et al., 2003), suggesting that such refractory organics could contribute water and other volatile elements to planetesimals that accreted sunward of the snow line (Nakano et al., 2020). Consequently, prior to the formation of the Jupiter barrier (Kruijer et al., 2017) or the establishment of a pressure bump (Brasser and Mojzsis, 2020), volatile-rich material could have been trapped inside Jupiter's orbit and delivered volatile elements to the APB (McCubbin and Barnes, 2019). Hf-W and Mn-Cr systematics indicate that the APB formed within the first ~1.5 Ma of solar system history, and its magma ocean differentiated and solidified within 3.6 ± 0.7 Ma (Kleine et al., 2012). Thus, the APB could have accreted CM-like volatiles together with refractory elements from the NC reservoir during its accretion and earliest stages of differentiation (Kleine et al., 2012; Riches et al., 2012; McCubbin and Barnes, 2019).

Nonetheless, the high $\delta^{15}N$ values of the more evolved melt in D'Orbigny require a later volatile contribution from the outer solar system. Outer solar system bodies are thought to have been scattered into the terrestrial planet-forming region during the growth and/or gas-driven migration of the giant planets and the resulting destabilization of the outer disk (Raymond and Izidoro, 2017); our results suggest that this scattering must have occurred prior to the extrusion of angrite lavas ~4 Ma after CAI formation, consistent with the timescales required for dissipation of the gaseous protoplanetary disk (several million years; Raymond and Izidoro, 2017).

Alternatively, if the inner solar system remained dry for the first 3–4 Ma (consistent with models that place the snow line at $\geq$3 AU; e.g., Boss, 1996; Morbidelli et al., 2016), the volatile element signatures of D'Orbigny and Sahara 99555 require that isotopically CM-like and ^{15}N-enriched materials from the outer asteroid belt and beyond were scattered sunward within a very short time after Jupiter's rapid growth or migration (Fig. 8, lower panel). The scattering of CC-type bodies into the NC reservoir could have intermixed the different isotopic populations and provided volatile elements to the APB during the final stages of its accretion and evolution.

5. CONCLUSIONS

In situ SIMS analysis is a powerful, quasi non-destructive technique that permits to characterize the nitrogen content and isotopic composition of volatile-rich phases (e.g., melt inclusions and glass) in extraterrestrial samples. It is particularly suitable for samples that may contain nitrogen from various reservoirs (i.e., solar, chondritic and cometary) with distinct $^{15}N/^{14}N$ ratios. To improve our understanding of the origin and evolution of nitrogen (and hydrogen) on the APB, we have applied this method, for the first time, to determine the N (and H) content and isotopic composition of melt inclusions and interstitial glass in two of the oldest angrites: D'Orbigny and Sahara 99555. Careful attention had to be paid to the possible presence of (silico-)phosphates (i.e., tsangpoite) because the $^{31}P^-$ peak tail can increase the $^{15}N^{16}O^-$ signal, thereby resulting in biased $\delta^{15}N$ values. The most primitive (i.e., Mg-rich) melt trapped in olivine-hosted melt inclusions of D'Orbigny records $\delta^{15}N$ values between 0 ± 25 to +56 ± 29‰ and δD values ranging from −348 ± 53 to −118 ± 31‰. These results indicate that the APB mantle source sampled by D'Orbigny contains isotopically CM-like volatiles, possibly with a contribution of hydrogen ingassed during the lifetime of the solar nebula, as indicated by the most D-depleted hydrogen isotope ratios. In contrast, the low nitrogen and hydrogen contents measured in Sahara 99555 could indicate that the two angrites sampled two distinct volatile reservoirs, and that D'Orbigny may have formed from a ^{15}N-rich mantle domain within the APB. To assess the origin and distribution of nitrogen on other differentiated and primitive bodies in the solar system, it will be key to study additional meteorites as well as samples returned by space missions (e.g., Mars Sample Return, Hayabusa 2, OSIRIS-REx) using SIMS.

CREDIT AUTHORSHIP CONTRIBUTION STATEMENT

C. Deligny: Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. **E. Füri:** Conceptualization, Project administration, Funding acquisition, Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing. **Etienne Deloule:** Formal analysis, Writing - original draft, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

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

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Ludovic Ferrière (Naturhistorisches Museum Wien) and Addi Bischoff (Institut für Planetologie der Westfälischen

Wihelms-Universität Münster) for providing samples of D'Orbigny and Sahara 99555, respectively. We also thank François Faure, Lionel Vacher, Yves Marrocchi, Maxime Piralla, Pierre Condamine, Sean Raymond, Nordine Bouden, Johan Villeneuve, Michel Fialin, and Nicolas Rividi for fruitful discussions, and for their assistance and support during SEM, SIMS, and EPMA analyses. Robert Dennen is acknowledged for English editing. Constructive comments by associate editor Audrey Bouvier, Seann McKibbin and two anonymous reviewers helped to improve this manuscript. This work was supported by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement no. 715028). This is CRPG contribution 2789.

APPENDIX A. SUPPLEMENTARY MATERIAL

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.gca.2021.07.038.

REFERENCES

Abernethy F. A. J., Verchovsky A. B., Starkey N. A., Anand M., Franchi I. A. and Grady M. M. (2013) Stable isotope analysis of carbon and nitrogen in angrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**, 1590–1606.

Abernethy F. A. J., Verchovsky A. B., Franchi I. A. and Grady M. M. (2018) Basaltic volcanism on the angrite parent body: comparison with 4 Vesta. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 375–393.

Alexander C. O. D., Bowden R., Fogel M. L., Howard K. T., Herd C. D. K. and Nittler L. R. (2012) The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. *Science* **337**, 721–723.

Alexander C. M. O. D. (2017) The origin of inner Solar System water. *Philos. Tr. R. Soc. A* **375**, 20150384.

Armstrong L. S., Hirschmann M. M., Stanley B. D., Falksen E. G. and Jacobsen S. D. (2015) Speciation and solubility of reduced C-O–H–N volatiles in mafic melt: implications for volcanism, atmospheric evolution, and deep volatile cycles in the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **171**, 283–302.

Bermingham K. L., Füri E., Lodders K. and Marty B. (2020) The NC-CC isotope dichotomy: implications for the chemical and isotopic evolution of the early solar system. *Space Sci. Rev.* **216**, 1–29.

Bischoff A., Clayton R. N., Markl G., Mayeda T. K., Palme H., Schultz L., Srinivasan G., Weber H. W., Weckwerth G. and Wolf D. (2000) Mineralogy, chemistry, noble gases, and oxygen-and magnesium-isotopic compositions of the angrite Sahara 99555. *Meteorit. Planet. Sci. Supplement* **35**, A27.

Bockelée-Morvan D., Calmonte U., Charnley S., Duprat J., Engrand C., Gicquel A., Hässig M., Jehin E., Kawakita H., Marty B. and Milam S. (2015) Cometary isotopic measurements. *Space Sci. Rev.* **197**, 47–83.

Boss A. P. (1996) Evolution of the solar nebula. III. Protoplanetary disks undergoing mass accretion. *Astrophys. J.* **469**, 906–920.

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

Brasser R. and Mojzsis S. J. (2020) The partitioning of the inner and outer Solar System by a structured protoplanetary disk. *Nature Astronomy* **4**, 492–499.

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

Busemann H., Lorenzetti S. and Eugster O. (2006) Noble gases in D'Orbigny, Sahara 99555 and D'Orbigny glass—evidence for early planetary processing on the angrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5403–5425.

Cameron A. G. W. (1995) The first ten million years in the solar nebula. *Meteoritics* **30**, 133–161.

Cartigny P., Jendrzejewski N., Pineau F., Petit E. and Javoy M. (2001) Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **194**, 241–257.

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

Dalou C., Füri E., Deligny C., Piani L., Caumon M. C., Laumonier M., Boulliung J. and Edén M. (2019a) Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116**, 14485–14494.

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

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

Deloule E., Albarede F. and Sheppard S. M. (1991) Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.* **105**, 543–553.

Day J. M. and Moynier F. (2014) Evaporative fractionation of volatile stable isotopes and their bearing on the origin of the Moon. *Philos. Tr. R. Soc. A* **372**, 20130259.

Dodson-Robinson S. E., Willacy K., Bodenheimer P., Turner N. J. and Beichman C. A. (2009) Ice lines, planetesimal composition and solid surface density in the solar nebula. *Icarus* **200**, 672–693.

Floss C., Crozaz G., McKay G., Mikouchi T. and Killgore M. (2003) Petrogenesis of angrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4775–4789.

Franchi I. A., Wright I. P. and Pillinger C. T. (1986) Heavy nitrogen in Bencubbin—a light-element isotopic anomaly in a stony-iron meteorite. *Nature* **323**, 138–140.

Füri E. and Marty B. (2015) Nitrogen isotope variations in the Solar System. *Nat. Geosci.* **8**, 515.

Füri E., Deloule E. and Trappitsch R. (2017) The production rate of cosmogenic deuterium at the Moon's surface. *Earth Planet. Sci. Lett.* **474**, 76–82.

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

Füri E., Zimmermann L., Deloule E. and Trappitsch R. (2020) Cosmic ray effects on the isotope composition of hydrogen and noble gases in lunar samples: insights from Apollo 12018. *Earth Planet. Sci. Lett.* **550** 116550.

Geiss J. and Gloeckler G. (1998) Abundances of deuterium and helium-3 in the protosolar cloud. *Primordial Nuclei and their Galactic evolution*, 239–250.

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

Hallis L. J., Huss G. R., Nagashima K., Taylor G. J., Halldórsson S. A., Hilton D. R., Mottl M. J. and Meech K. J. (2015) Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science* **350**, 795–797.

Hashizume K., Marty B. and Wieler R. (2002) Analyses of nitrogen and argon in single lunar grains: towards a quantification of the asteroidal contribution to planetary surfaces. *Earth Planet. Sci. Lett.* **202**, 201–216.

Irving A. J. and Kuehner S. M. (2007) Plutonic angrite NWA 4801 and a model for the angrite parent body consistent with petrological and chronological constraints. *Chronol. Meteorites Early Solar System* **1374**, 74–75.

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

Keil K. (2012) Angrites, a small but diverse suite of ancient, silica-undersaturated volcanic-plutonic mafic meteorites, and the history of their parent asteroid. *Chem. Erde-Geochem.* **72**, 191–218.

Kerridge J. F. (1985) Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1707–1714.

Kleine T., Hans U., Irving A. J. and Bourdon B. (2012) Chronology of the angrite parent body and implications for core formation in protoplanets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **84**, 186–203.

Kleine T., Budde G., Burkhardt C., Kruijer T. S., Worsham E. A., Morbidelli A. and Nimmo F. (2020) The non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy. *Space Sci. Rev.* **216**, 1–27.

Kruijer T. S., Burkhardt C., Budde G. and Kleine T. (2017) Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6712–6716.

Kruijer T. S., Kleine T. and Borg L. E. (2020) The great isotopic dichotomy of the early Solar System. *Nature Astron.*, 1–9.

Kung C. C. and Clayton R. N. (1978) Nitrogen abundances and isotopic compositions in stony meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **38**, 421–435.

Kurat G., Brandstätter F., Clayton R., Nazarov M. A., Palme H., Schultz L., Varela M. E., Wäsch E., Weber H. W. and Weckwerth G. (2001) D'Orbigny: A new and unusual angrite. Lunar Planet. Sci. XXXII. Lunar Planet. Inst., Houston. #1753 (abstr.).

Kurat G., Varela M. E., Brandstätter F., Weckwerth G., Clayton R. N., Weber H. W., Schultz L., Wäsch E. and Nazarov M. A. (2004) D'Orbigny: a non-igneous angritic achondrite? *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1901–1921.

Lichtenberg T., Drążkowska J., Schönbächler M., Golabek G. J. and Hands T. O. (2021) Bifurcation of planetary building blocks during Solar System formation. *Science* **371**, 365–370.

Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. *Astrophys. J.* **591**, 1220–1247.

Loewen M. W., Graham D. W., Bindeman I. N., Lupton J. E. and Garcia M. O. (2019) Hydrogen isotopes in high $^{3}He/^{4}He$ submarine basalts: primordial vs. recycled water and the veil of mantle enrichment. *Earth Planet. Sci. Lett.* **508**, 62–73.

Marty B., Kelley S. and Turner G. (2010) Chronology and shock history of the Bencubbin meteorite: a nitrogen, noble gas, and Ar–Ar investigation of silicates, metal and fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6636–6653.

Marty B., Chaussidon M., Wiens R. C., Jurewicz A. J. G. and Burnett D. S. (2011) A ^{15}N-poor isotopic composition for the solar system as shown by Genesis solar wind samples. *Science* **332**, 1533–1536.

Mathew K. J. and Marti K. (2001) Early evolution of Martian volatiles: nitrogen and noble gas components in ALH84001 and Chassigny. *J. Geophys. Res.-Planet* **106**, 1401–1422.

McCoy T. J., Wilson L., Benedix G. K. and Ketcham R. A. (2003) Vesicles in meteorites: the angle on angrites. *Meteoritics Planet. Sci. Suppl.* **38**, 5115.

McCoy T. J., Ketcham R. A., Wilson L., Benedix G. K., Wadhwa M. and Davis A. M. (2006) Formation of vesicles in asteroidal basaltic meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **246**, 102–108.

McCubbin F. M. and Barnes J. J. (2019) Origin and abundances of H_2O in the terrestrial planets, Moon, and asteroids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **526** 115771.

Métrich N. and Deloule E. (2014) Water content, δD and $\delta^{11}B$ tracking in the Vanuatu arc magmas (Aoba Island): insights from olivine-hosted melt inclusions. *Lithos* **206**, 400–408.

Mikouchi T., McKay G. and Le L. (2000) A new angrite Sahara 99555: Mineralogical comparison with Angra dos Reis, Lewis Cliff 86010, Lewis Cliff 87051, and Asuka 881371 angrites. *Antarctic Meteorites XXV* **25**, 74–76.

Mikouchi T. and McKay G. (2001) Mineralogical Investigation of D'Orbigny: A New Angrite Showing Close Affinities to Asuka 881371, Sahara 99555, and Lewis Cliff 87051. Lunar Planet. Sci. XXXII. Lunar Planet. Inst., Houston. #1876 (abstr.).

Mittlefehldt D. W., Killgore M. and Lee M. T. (2002) Petrology and geochemistry of D'Orbigny, geochemistry of Sahara 99555, and the origin of angrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 345–369.

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

Morbidelli A., Bitsch B., Crida A., Gounelle M., Guillot T., Jacobson S., Johansen A., Lambrechts M. and Lega E. (2016) Fossilized condensation lines in the Solar System protoplanetary disk. *Icarus* **267**, 368–376.

Mosenfelder J. L., Von Der Handt A., Füri E., Dalou C., Hervig R. L., Rossman G. R. and Hirschmann M. M. (2019) Nitrogen incorporation in silicates and metals: results from SIMS, EPMA, FTIR, and laser-extraction mass spectrometry. *Am. Mineral.* **104**, 31–46.

Nakano H., Kouchi A., Tachibana S. and Tsuchiyama A. (2003) Evaporation of interstellar organic materials in the solar nebula. *Astrophys. J.* **592**, 1252.

Nakano H., Hirakawa N., Matsubara Y., Yamashita S., Okuchi T., Asahina K., Tanaka R., Suzuki N., Naraoka H., Takano Y. and Tachibana S. (2020) Precometary organic matter: a hidden reservoir of water inside the snow line. *Sci. Rep-UK* **10**, 1–13.

Nanne J. A., Nimmo F., Cuzzi J. N. and Kleine T. (2019) Origin of the non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy. *Earth Planet. Sci. Lett.* **511**, 44–54.

Nyquist L. and Bogard D. D. (2003) Isotopic studies of basaltic meteorites: constraints on the size and thermal history of differentiated asteroids. In Symp. on Evolution of Solar System Materials: A new Perspective from Antarct. Meteorites, NIPR.

O'Neill H. S. C. and Palme H. (2008) Collisional erosion and the non-chondritic composition of the terrestrial planets. *Philos. Tr. R. Soc. A* **366**, 4205–4238.

Pearson V. K., Sephton M. A., Franchi I. A., Gibson J. M. and Gilmour I. (2006) Carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites: elemental abundances and stable isotopic compositions. *Meteorit. Planet. Sci.* **41**, 1899–1918.

Peslier A. H., Schönbächler M., Busemann H. and Karato S. I. (2017) Water in the Earth's interior: distribution and origin. *Space Sci. Rev.* **212**, 743–810.

Piani L., Marrocchi Y., Rigaudier T., Vacher L. G., Thomassin D. and Marty B. (2020) Earth's water may have been inherited from material similar to enstatite chondrite meteorites. *Science* **369**, 1110–1113.

Piani L., Marrocchi Y., Vacher L. G., Yurimoto H. and Bizzarro M. (2021) Origin of hydrogen isotopic variations in chondritic water and organics. *Earth Planet. Sci. Lett.* **567** 117008.

Raymond S. N. and Izidoro A. (2017) Origin of water in the inner Solar System: planetesimals scattered inward during Jupiter and Saturn's rapid gas accretion. *Icarus* **297**, 134–148.

Reedy R. C. (1981) Cosmic-ray produced stable nuclides: various production rates and their implications. *Proc. Lunar Sci. Conf.* **12B**, 1809–1823.

Riches A. J., Day J. M., Walker R. J., Simonetti A., Liu Y., Neal C. R. and Taylor L. A. (2012) Rhenium–osmium isotope and highly-siderophile-element abundance systematics of angrite meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **353**, 208–218.

Sanborn M. E. and Wadhwa M. (2021) Trace element geochemistry of coarse-grained angrites from Northwest Africa: implications for their petrogenesis on the angrite parent body. *Meteorit. Planet. Sci* **56**, 482–499.

Sarafian A. R., Nielsen S. G., Marschall H. R., McCubbin F. M. and Monteleone B. D. (2014) Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite–like source. *Science* **346**, 623–626.

Sarafian A. R., Hauri E. H., McCubbin F. M., Lapen T. J., Berger E. L., Nielsen S. G., Marschall H. R., Gaetani G. A., Righter K. and Sarafian E. (2017) Early accretion of water and volatile elements to the inner Solar System: evidence from angrites. *Philos. Tr. R. Soc. A* **375**, 20160209.

Sasselov D. D. and Lecar M. (2000) On the snow line in dusty protoplanetary disks. *Astrophys. J.* **528**, 995–998.

Schiller M., Connelly J. N., Glad A. C., Mikouchi T. and Bizzarro M. (2015) Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system ^{26}Al inventory. *Earth Planet. Sci. Lett.* **420**, 45–54.

Stephant A., Wadhwa M., Hervig R., Bose M., Zhao X., Barrett T. J., Anand M. and Franchi I. A. (2021) A deuterium-poor water reservoir in the asteroid 4 Vesta and the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **297**, 203–219.

Sugiura N., Zashu S., Weisberg M. and Prinz M. (2000) A nitrogen isotope study of bencubbinites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 987–996.

Tissot F. L., Dauphas N. and Grove T. L. (2017) Distinct ^{238}U/^{235}U ratios and REE patterns in plutonic and volcanic angrites: geochronologic implications and evidence for U isotope fractionation during magmatic processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **213**, 593–617.

Trinquier A., Elliott T., Ulfbeck D., Coath C., Krot A. N. and Bizzarro M. (2009) Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* **324**, 374–376.

Varela M. E., Kurat G., Zinner E., Metrich N., Brandstätter F., Ntaflos T. and Sylvester P. (2003) Glasses in the D'Orbigny angrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 5027–5046.

Warren P. H. (2011) Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: a subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **311**, 93–100.

Weisberg M. K., Kimura M., Suzuki A., Ohtani E. and Sugiura N. (2006) Discovery of coesite and significance of high pressure phases in the Gujba CB chondrite. In Proc. Lunar Sci. Conf. p. 1788.

Zhu K., Moynier F., Wielandt D., Larsen K. K., Barrat J. A. and Bizzarro M. (2019) Timing and origin of the angrite parent body inferred from Cr isotopes. *Astrophys. J. Lett.* **877**, L13.

Associate editor: Audrey Bouvier

Supplementary materials

Origin and timing of volatile delivery (N, H) to the angrite parent body: Constraints from in situ analyses of melt inclusions

C. Deligny[1*], E. Füri[1], E. Deloule[1]

[1] Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France
[*] Corresponding author e-mail address: cecile.deligny@univ-lorraine.fr

List of Supplementary Figures and Tables:

Fig. S1: Measured $^{14}N^{16}O^-/O_2^-$ ratios as a function of the known nitrogen contents (in ppm) of the reference glasses.

Fig. S2: Calculated $\delta^{15}N$ (from measured $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ ratios) as a function of the known nitrogen concentration of the reference glasses (with $\delta^{15}N_{ref} = -4 \pm 1$ ‰; Füri et al., 2018).

Fig. S3: Measured $^{16}O^1H^-/^{17}O^-$ratios as a function of the known water contents (i.e., hydroxyl contents as equivalent H_2O in wt.%) of the reference glasses.

Fig. S4: Calculated δD (from measured $^{16}OD^-/^{16}O^1H^-$ ratios) as a function of the known water concentration (i.e., hydroxyl content as equivalent H_2O) of the reference glasses.

Table S1: Major element composition (in wt.%) of representative phases (minerals, glass inclusions, and interstitial glass) in D'Orbigny and Sahara 99555.

Table S2: Nitrogen ($\delta^{15}N$) and hydrogen (δD) isotopic composition, as well as nitrogen and water content, of glass inclusions, interstitial glass, and minerals in D'Orbigny and Sahara 99555.

Table S3: Compilation of D/H and $^{14}N/^{15}N$ ratios for Oort cloud comets (OCCs) and Jupiter-family (JF) comets.

Table S4: Water content estimations for D'Orbigny's mantle source.

1. Estimation of the water content of D'Orbigny's mantle source

The H_2O abundance in the APB mantle has previously been estimated to be ~250 ppm by Sarafian et al. (2017) and between 96 and 1050 ppm by McCubbin and Barnes (2019). Here, we measured the water concentration in the most primitive melt trapped in Mg-rich olivine in D'Orbigny which allows us to derive, with a simple batch melting model, the water content of the mantle source.

Since the composition of the APB mantle is unknown, we considered three different mineralogical compositions: i) orthopyroxene:olivine ratio = 50:50, ii) orthopyroxene:olivine ratio = 40:60; iii) orthopyroxene:olivine ratio = 30:70. The composition does not significantly affect our estimates (Table A4). We consider that angrite melts were formed by 7 to 15 % partial melting of the source (Keil, 2012, and references therein). The mineral/melt partition coefficients for H_2O were calculated using the water content measured in olivine, pyroxene, and in the melt inclusions trapped in Mg-rich olivine in D'Orbigny. The measured water abundances vary from 600 ppm to 1.76 wt.%. Therefore, we chose three different water contents to calculate the partition coefficients: i) 600 ppm (minimal water content measured); ii) 4370 ppm (average water content of melt inclusions in Mg-rich olivine); iii) 1.76 wt.% (maximum water content measured).

We used a batch-melting model to calculate the H_2O abundances in the source:

$C_l/C_o = (1-(1-F)^{(1/D)})*F^{-1}$

C_1: Concentration in the liquid (melt);

C_o: Concentration in the original system (solid) before melting began;

F: Fraction of melt produced;

D: Mineral/melt partition coefficient of the element.

Based on the above assumptions, the water content of the mantle source sampled by D'Orbigny ranges from 150 to 2755 ppm. If we consider the same mantle composition (orthopyroxene:olivine ratio = 30:70) and the same degree of partial melting (15 %) as Sarafian et al. (2017), the water content of the source that formed D'Orbigny varies from 205 to 2755 ppm. Our estimates are higher than those of Sarafian et al. (2017), probably because we directly measured the water content of the most primitive melt trapped in D'Orbigny and we considered a range of water contents for the primitive melt. Although McCubbin and Barnes (2019) took into account a larger range of olivine-melt partitioning data, our highest estimate (~2755 ppm) exceeds their proposed concentration range, because we also considered the highest water content measured in the most primitive melt (1.76 wt.%). Finally, it should be noted that the water concentration in D'Orbigny's mantle source may not be representative of that of the entire APB mantle.

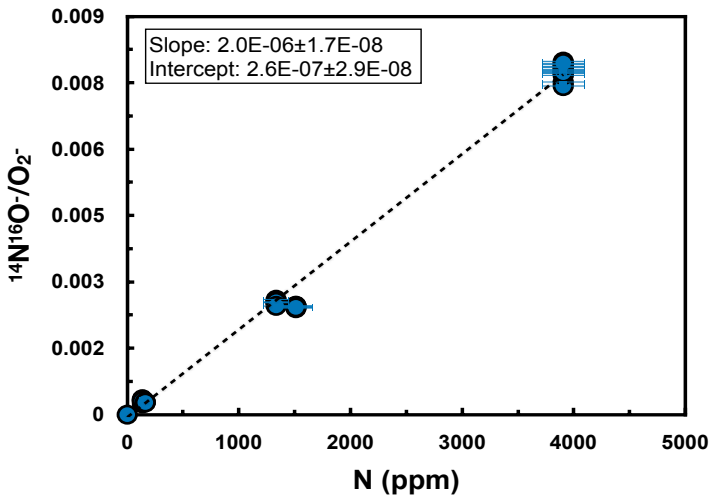


Fig. S1: Measured $^{14}N^{16}O^-/O_2^-$ ratios as a function of the known nitrogen contents (in ppm) of the reference glasses. Error bars indicate 2σ uncertainties. Data regressions were performed using Isoplot® (Vermeesch, 2018).

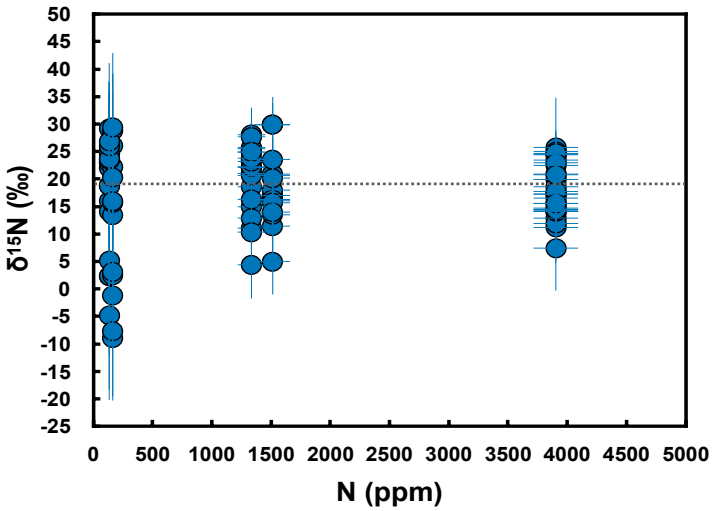


Fig. S2: Calculated $\delta^{15}N$ (from measured $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ ratios) as a function of the known nitrogen concentration of the reference glasses (with $\delta^{15}N_{ref} = -4 \pm 1$ ‰; Füri et al., 2018). The dashed line indicates the weighted mean $\delta^{15}N$ value of +19.1‰ for glasses containing ≥ 136 ppm N. Error bars indicate 2σ uncertainties of individual analyses.

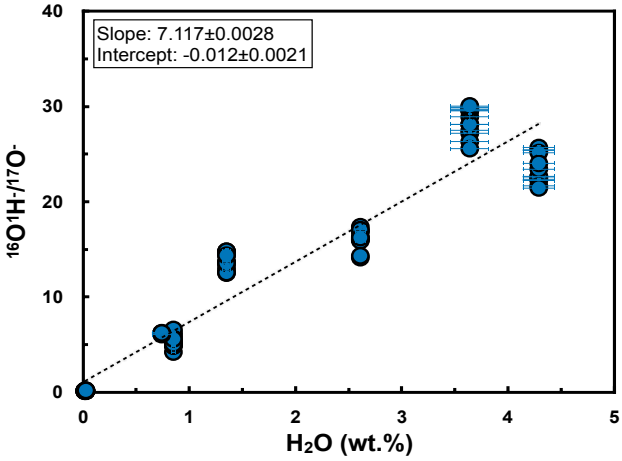


Fig. S3: Measured $^{16}O^{1}H^{-}/^{17}O^{-}$ratios as a function of the known water contents (i.e., hydroxyl contents as equivalent H_2O in wt.%) of the reference glasses. Error bars indicate 2σ uncertainties. Data regressions were performed using Isoplot® (Vermeesch, 2018).

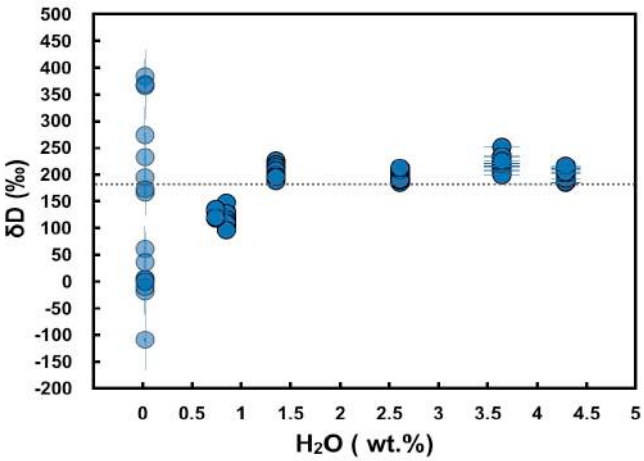


Fig. S4: Calculated δD (from measured $^{16}OD^{-}/^{16}O^{1}H^{-}$ ratios) as a function of the known water concentration (i.e., hydroxyl content as equivalent H_2O) of the reference glasses. The dashed line indicates the weighted mean δD value of +178.9‰ for standards containing ≥0.74 wt.% H_2O. Error bars indicate 2σ uncertainties of individual analyses.

Table S1: Major element composition (in wt.%) of representative phases (minerals, glass inclusions, and interstitial glass) in D'Orbigny and Sahara 99555.

Sample	Phase	SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	FeO	MnO	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	Total
D'Orbigny	Mg-rich olivine	39.9	0.01	0.1	0.2	11.3	0.1	48.9	0.3	b.d.l	b.d.l	100.8
D'Orbigny	Fe-rich olivine	30.7	0.6	0.06	b.d.l	60.9	0.5	0.01	8.7	b.d.l	0.03	101.5
D'Orbigny	Kirschsteinite	31.1	0.08	b.d.l	0.02	47.5	0.4	b.d.l	21	b.d.l	0.02	100.1
D'Orbigny	Anorthite	43.6	0.01	35.8	0.02	0.6	0.01	0.1	20.1	b.d.l	0.04	100.2
D'Orbigny	Pyroxene	45.5	1.5	7.7	0.2	13	0.1	8.8	22.9	b.d.l	0.01	99.7
D'Orbigny	Inclusion in Mg-rich olivine	42.3	1	15.8	b.d.l	17.1	0.2	5	20.1	b.d.l	0.01	101.5
D'Orbigny	Inclusion in anorthite	39.4	4.5	10.1	0.01	22.1	0.1	1.7	23	b.d.l	0.02	100.9
D'Orbigny	Interstitial glass	43.4	3.2	5.2	0.01	27.1	0.1	0.06	22.3	0.02	0.05	101.4
Sahara 99555	Mg-rich olivine	35.5	0.04	0.1	0.04	35.3	0.4	28.1	0.9	0.01	0.01	100.4
Sahara 99555	Fe-rich olivine	33	0.02	0.07	0.03	50	0.5	14	2.7	0.04	0.02	100.3
Sahara 99555	Ca-rich olivine	28.5	0.1	0.04	b.d.l	59.1	0.8	3	6.4	0.01	0.02	97.9
Sahara 99555	Anorthite	44	0.03	35.3	b.d.l	0.9	b.d.l	0.2	20.2	b.d.l	0.05	100.6
Sahara 99555	Pyroxene	42	2.2	8.4	0.03	20.8	0.2	3.1	23	b.d.l	0.01	99.7
Sahara 99555	Inclusion in Mg-rich olivine	44	2.4	10.3	0.09	12.9	0.1	7.3	23	b.d.l	0.02	100.1

Table S2: Nitrogen ($\delta^{15}N$) and hydrogen (δD) isotopic composition, as well as nitrogen and water content, of glass inclusions, interstitial glass, and minerals in D'Orbigny and Sahara 99555.
See attached excel file.

Table S3: Compilation of D/H and $^{14}N/^{15}N$ ratios for Oort cloud comets (OCCs) and Jupiter-family (JF) comets.

Comet	Type	Species	D/H (× 10^{-4})	Species	$^{14}N/^{15}N$	Reference
C/1995 O1(Hale Bopp)	OC	HDO	(3.3±0.8)	$C^{15}N$	(130±40) to (160±40)	Meier et al., 1998; Arpigny et al., 2003; Manfroid et al., 2005, 2009
153P/Ikeya Zhang	OC	HDO	<(2.8±0.3)	$C^{15}N$	(170±50)	Biver et al. 2006; Jehin et al., 2004
C/2001 Q4	OC	D	(4.6±1.4)	$C^{15}N$, $^{15}NH_2$	(126±30) to (145±35)	see Jehin et al., 2009; Bockelee-Morvan et al., 2015; Manfroid et al., 2005, 2009; Shinnaka et al., 2016
C/2002 T7	OC	OD	(2.5±0.7)	$C^{15}N$, $^{15}NH_2$	(135±29) to (160±25)	Hutsemékers et al., 2008; Manfroid et al., 2009; Shinnaka et al., 2016
8P/Tuttle	OC	HDO	(4.09±1.45)	$C^{15}N$, $^{15}NH_2$	(134±49) to (150±30)	Villanueva et al, 2008; Manfroid et al., 2009; Shinnaka et al., 2016
C2009 P1 (Garradd)	OC	HDO	(2.06±0.22)	$^{15}NH_2$	(132±61) to (154±41)	Bockelée-Morvan et al., 2012; Shinnaka et al., 2016
103P/Hartley2	JF	HDO	(1.61±0.24)	$C^{15}N$, $^{15}NH_2$	(155±25) to (162±33)	Hartogh et al., 2011; see Bockelee-Morvan et al., 2015; Shinnaka et al., 2016

Table S4: Water content estimations for D'Orbigny's mantle source.

Phase proportions in the source (%)	Pyroxene	50	40	30	
	Olivine	50	60	70	
Water content of phases (SIMS analysis)	Pyroxene	65.6	65.6	65.6	ppm
	Olivine	166	166	166	ppm
	Melt Inclusion-MIN	600	600	600	ppm
Partition coefficients					
Pyroxene		0.109	0.109	0.109	
Olivine		0.277	0.277	0.277	
Bulk partition coefficients		0.1930	0.2097	0.2265	
Melting degree (%)	7 %	150	159	168	ppm
	15 %	188	197	205	ppm
Phase proportions in the source (%)	Pyroxene	50	40	30	
	Olivine	50	60	70	
Water content of phases (SIMS analysis)	Pyroxene	65.6	65.6	65.6	ppm
	Olivine	166	166	166	ppm
	Melt Inclusion-AVERAGE	4370	4370	4370	ppm
Partition coefficients					
Pyroxene		0.015	0.015	0.015	
Olivine		0.038	0.038	0.038	
Bulk partition coefficients		0.0265	0.0288	0.0311	
Melting degree (%)	7 %	414	423	432	ppm
	15 %	754	762	771	ppm
Phase proportions in the source (%)	Pyroxene	50	40	30	
	Olivine	50	60	70	
Water content of phases (SIMS analysis)	Pyroxene	65.6	65.6	65.6	ppm
	Olivine	166	166	166	ppm
	Melt Inclusion-MAX	17600	17600	17600	ppm
Partition coefficients					
Pyroxene		0.004	0.004	0.004	
Olivine		0.009	0.009	0.009	
Bulk partition coefficients		0.0066	0.0072	0.0077	
Melting degree (%)	7 %	1340	1349	1358	ppm
	15 %	2738	2747	2755	ppm

SI References (not available in the main text)

Arpigny, C., Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Schulz, R., Stüwe, J.A., Zucconi, J.M. and Ilyin, I. (2003) Anomalous nitrogen isotope ratio in comets. *Science*, **301**, 1522-1524.

Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Lis, D.C., Moreno, R., Colom, P., Henry, F., Herpin, F., Paubert, G. and Womack, M. (2006) Radio wavelength molecular observations of comets C/1999 T1 (McNaught-Hartley), C/2001 A2 (LINEAR), C/2000 WM1 (LINEAR) and 153P/Ikeya-Zhang. *Astron. Astrophys.* **449**, 1255-1270.

Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Swinyard, B., de Val-Borro, M., Crovisier, J., Hartogh, P., Lis, D.C., Moreno, R., Szutowicz, S., Lellouch, E. and Emprechtinger, M. (2012) Herschel measurements of the D/H and 16O/18O ratios in water in the Oort-cloud comet C/2009 P1 (Garradd). *Astron. Astr.*, **544**, 15.

Bockelée-Morvan, D., Calmonte, U., Charnley, S., Duprat, J., Engrand, C., Gicquel, A., Hässig, M., Jehin, E., Kawakita, H., Marty, B., Milam, S. (2015) Cometary isotopic measurements. *Space Sci. Rev.* **197**, 47-83.

Hartogh, P., Lis, D.C., Bockelée-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E.A., Crovisier, J., Rengel, M. and Moreno, R. (2011) Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, **478**, 218-220.

Hutsemekers, D., Manfroid, J., Jehin, E., Zucconi, J.M. and Arpigny, C. (2008) The OH/OH and OD/OH isotope ratios in comet C/2002 T7 (LINEAR). *Astron. Astrophys.* **490**, L31-L34.

Jehin, E., Manfroid, J., Cochran, A.L., Arpigny, C., Zucconi, J.M., Hutsemekers, D., Cochran, W.D., Endl, M. and Schulz, R. (2004) The anomalous 14N/15N ratio in comets 122P/1995 S1 (de Vico) and 153P/2002 C1 (Ikeya-Zhang). *Astrophys. J. Lett.* **613**, L161.

Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemekers, D., Arpigny, C. and Zucconi, J.M. (2009) Isotopic ratios in comets: status and perspectives. *Earth Moon Planets* **105**, 167-180.

Manfroid, J., Jehin, E., Hutsemékers, D., Cochran, A., Zucconi, J.M., Arpigny, C., Schulz, R. and Stüwe, J.A. (2005) Isotopic abundance of nitrogen and carbon in distant comets. *Astron. Astrophys.* **432**, L5-L8.

Manfroid, J., Jehin, E., Hutsemékers, D., Cochran, A., Zucconi, J.M., Arpigny, C., Schulz, R., Stüwe, J.A. and Ilyin, I. (2009) The CN isotopic ratios in comets. *Astron. Astrophys*. **503**, 613-624.

McCubbin, F.M. and Barnes, J.J. (2019) Origin and abundances of H2O in the terrestrial planets, Moon, and asteroids. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **526**, 115771.

Meier, R., Owen, T.C., Matthews, H.E., Jewitt, D.C., Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Crovisier, J. and Gautier, D. (1998) A determination of the HDO/H2O ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science*, **279**, 842-844.

Sarafian, A.R., Nielsen, S.G., Marschall, H.R., Gaetani, G.A., Hauri, E.H., Righter, K. and Sarafian, E. (2017) Angrite meteorites record the onset and flux of water to the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **212**, 156-166.

Shinnaka, Y., Kawakita, H., Jehin, E., Decock, A., Hutsemékers, D., Manfroid, J. and Arai, A. (2016) Nitrogen isotopic ratios of NH2 in comets: implication for 15N-fractionation in cometary ammonia. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **462**, S195-S209.

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

Villanueva, G.L., Mumma, M.J., Bonev, B.P., DiSanti, M.A., Gibb, E.L., Böhnhardt, H. and Lippi, M. (2008) A sensitive search for deuterated water in comet 8P/Tuttle. *Astrophys. J. Lett.* **690**, L5.

Table A2

*Elevated δ15N values due to the presence of tsangpoite

Angrite	Dense/Porous fraction	Section	Phase	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)	H_2O (wt.%)	δD (‰)
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Glass	29.4 ± 3.4	-	0.86 ± 0.06	-171.2 ± 31.7
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Glass	20.2 ± 1.1	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Glass	19.9 ± 3.0	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Glass	24.5 ± 4.7	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	-	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	40.3 ± 12.4	-	0.050 ± 0.005	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	3.8 ± 2.7	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	6.1 ± 2.1	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	7.9 ± 3.4	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	2.9 ± 1.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	1.1 ± 18.0	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	5.4 ± 0.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	1.5 ± 0.1	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	24.9 ± 3.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	38.8 ± 7.2	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	1.4 ± 0.2	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	73.4 ± 14.1	114.8 ± 46.4	0.03 ± 0.01	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	106.8 ± 20.6	160.9 ± 29.6	0.06 ± 0.01	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	214.7 ± 85.3	272.9 ± 87.2	0.090 ± 0.004	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	106.1 ± 25.3	31.5 ± 57.9	0.09 ± 0.02	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	59.4 ± 11.4	479.7 ± 107.7*	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	14.0 ± 0.7	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	3.8 ± 0.4	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	5.2 ± 1.4	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	22.4 ± 5.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in anorthite	5.0 ± 0.6	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	40.2 ± 6.2	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	2.2 ± 0.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	2.0 ± 0.4	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	8.5 ± 1.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	9.0 ± 2.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	4.7 ± 1.0	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	8.4 ± 1.6	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	4.4 ± 1.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in Fe-rich olivine	72.9 ± 25.5	667.1 ± 148.9*	-	-
D'Orbigny	Dense/porous	NMW1	Inclusion in pyroxene	192.1 ±10.1	69.7 ± 32.8	1.04 ± 0.12	-283.2 ± 46.9
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	-	-	1.22 ± 0.22	-236.1 ± 49.5
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	48.7 ± 15.6	-	0.11 ± 0.03	-125.4 ± 48.2
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	32.8 ± 5.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	2.6 ± 0.6	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	39.0 ± 8.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	22.7 ± 1.5	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	47.9 ± 9.2	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	73.3 ± 4.5	47.2 ± 39.6	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	110.9 ± 16.4	519.0 ± 70.3*	2.25 ± 0.42	-276.1 ± 25.6
D'Orbigny	Dense	N1	Glass	151.2 ± 35.1	917.1 ± 77.0*	0.79 ± 0.03	-155.4 ± 44.3
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in anorthite	55.4 ± 6.2	517.4 ± 81.4*	1.56 ± 0.09	-223.3 ± 35.6
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in anorthite	240.1 ± 63.8	81.1 ± 43.0	0.08 ± 0.03	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Fe-rich olivine	-	-	5.49 ± 0.44	-304.6 ± 33.8

D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Fe-rich olivine	44.2 ± 7.9	-	1.05 ± 0.04	-234.1 ± 42.1
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Fe-rich olivine	1.2 ± 0.1	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	32.8 ± 7.6	-	0.09 ± 0.01	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	42.3 ± 6.3	-	1.76 ± 0.13	-188.3 ± 40.0
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	40.6 ± 2.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	1.5 ± 0.1	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	7.1 ± 0.7	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	26.4 ± 1.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	19.6 ± 2.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	28.2 ± 2.9	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	21.2 ± 1.9	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	16.8 ± 1.4	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	19.9 ± 2.2	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	3.2 ± 0.2	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	3.1 ± 0.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	7.0 ± 1.1	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	12.5 ± 1.0	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	23.5 ± 1.0	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	8.7 ± 1.4	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	4.9 ± 1.5	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	3.1 ± 0.5	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	27.7 ± 6.4	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	30.1 ± 1.5	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	15.6 ± 1.9	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	442.8 ± 47.6	0.6 ± 29.7	0.82 ± 0.06	-145.6 ± 37.8
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	254.0 ± 14.0	10.8 ± 43.0	0.49 ± 0.06	-117.9 ± 31.1
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	184.2 ± 10.3	25.0 ± 27.9	0.45 ± 0.04	-170.0 ± 29.1
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	316.3 ± 18.2	29.0 ± 38.4	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	115.5 ± 23.9	31.0 ± 34.8	0.12 ± 0.01	-208.3 ± 53.9
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	237.2 ± 97.9	41.9 ± 81.4	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in Mg-rich olivine	50.4 ± 3.4	82.2 ± 54.9	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in pyroxene	1.5 ± 0.9	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in pyroxene	3.3 ± 0.3	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in pyroxene	18.8 ± 1.0	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in pyroxene	5.7 ± 0.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in pyroxene	54.1 ± 11.7	722.6 ± 115.1*	1.76 ± 0.15	-163.0 ± 23.8
D'Orbigny	Dense	N1	Inclusion in pyroxene	113.8 ± 13.8	74.2 ± 50.9	1.60 ± 0.26	-184.1 ± 29.1
D'Orbigny	Porous	N1138	Inclusion in Fe-rich olivine	43.3 ± 9.8	-	0.92 ± 0.02	-214.0 ± 44.7
D'Orbigny	Porous	N1138	Inclusion in Fe-rich olivine	2.9 ± 0.8	-	-	-
D'Orbigny	Porous	N1138	Inclusion in Fe-rich olivine	104.5 ± 21.4	172.1 ± 96.5	0.34 ± 0.02	-212.1 ± 43.8
D'Orbigny	Porous	N1138	Inclusion in Fe-rich olivine	132.6 ± 16.1	216.9 ± 47.4*	3.57 ± 0.29	-142.6 ± 50.9
D'Orbigny	Porous	N1138	Inclusion in Fe-rich olivine	655.3 ± 189.1	57.1 ± 45.6*	-	-
D'Orbigny	Porous	N1138	Inclusion in Fe-rich olivine	104.0 ± 47.0	754.0 ± 200.0*	4.85 ± 0.14	-239.5 ± 58.4
D'Orbigny	Porous	N1138	Inclusion in Mg-rich olivine	566.7 ± 117.6	0.2 ± 25.0	0.17 ± 0.01	-292.6 ± 36.0
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Glass	38.7 ± 14.4	-	0.93 ± 0.13	-253.5 ± 99.2
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Glass	11.5 ± 2.6	-	-	-
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Glass	9.1 ± 4.2	-	-	-
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Glass	74.6 ± 10.4	702.7 ± 63.8 *	1.52 ± 0.22	-297.2 ± 76.8
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in anorthite	-	-	0.470 ± 0.029	-269.9 ± 56.4
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in anorthite	6.8 ± 2.8	-	-	-
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in Fe-rich olivine	462.0 ± 29.0	19.0 ± 53.0	0.54 ± 0.01	-197.8 ± 45.7
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in Fe-rich olivine	489.0 ± 50.4	212.7 ± 45.9*	1.68 ± 0.26	-157.2 ± 30.0
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in Fe-rich olivine	124.1 ± 18.4	415.3 ± 38.0*	1.83 ± 0.10	-202.6 ± 34.1

D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in Mg-rich olivine	55.7 ± 12.3	20.5 ± 48.9	0.100 ± 0.004	-348.0 ± 53.3
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in Mg-rich olivine	81.9 ± 10.8	24.0 ± 40.0	0.31 ± 0.01	-201.0 ± 32.0
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in Mg-rich olivine	340.4 ± 60.0	56.0 ± 29.1	0.060 ± 0.001	-
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in pyroxene	33.8 ± 6.9	-	-	-
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in pyroxene	95.4 ± 17.8	1068.2 ± 174.2*	1.88 ± 0.32	-196.6 ± 41.2
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in pyroxene	133.1 ± 24.7	22.6 ± 35.5	1.02 ± 0.11	-160.4 ± 41.1
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in pyroxene	333.9 ± 13.8	3.2 ± 46.3*	0.21 ± 0.02	-250.1 ± 39.7
D'Orbigny	Dense/Porous	N1179	Inclusion in pyroxene	54.2 ± 32.3	379.2 ± 155.8*	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	15.4 ± 2.1	-	0.040 ± 0.006	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	1.6 ± 0.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	5.2 ± 0.9	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	8.4 ± 3.0	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	1.0 ± 0.1	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	1.1 ± 0.3	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	1.1 ± 0.1	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	4.3 ± 0.3	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	2.4 ± 0.8	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	3.8 ± 0.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in anorthite	13.3 ± 1.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	17.0 ± 6.7	-	0.020 ± 0.001	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	22.4 ± 2.6	-	0.09 ± 0.02	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	23.7 ± 1.3	-	1.25 ± 0.06	-196.7 ± 37.5
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	1.3 ± 0.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	4.2 ± 0.7	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	5.5 ± 1.9	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	5.5 ± 0.5	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	5.1 ± 0.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	2.6 ± 0.1	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	3.3 ± 0.4	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	3.3 ± 0.6	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	6.5 ± 0.4	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	1.9 ± 0.4	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Fe-rich olivine	1.4 ± 0.1	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	1.0 ± 0.1	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	2.7 ± 0.1	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	5.1 ± 0.6	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	5.7 ± 0.6	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	4.7 ± 0.1	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	2.5 ± 0.4	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	5.1 ± 1.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	5.7 ± 0.7	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	4.5 ± 0.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	7.2 ± 1.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	6.9 ± 0.4	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	8.7 ± 0.4	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	4.0 ± 0.2	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	4.3 ± 0.6	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in Mg-rich olivine	1.8 ± 0.3	-	-	-
Sahara 99555	Dense	SAH1	Inclusion in pyroxene	3.0 ± 0.8	-	-	-
Angrite		**Section**	**Phase**	**N (ppm)**	**$\delta^{15}N$ (‰)**	**H_2O (ppm)**	**δD (‰)**
D'Orbigny	Dense	MNV1	Anorthite	b.d.l	-	40.3 ± 1.4	-
D'Orbigny	Dense	MNV1	Pyroxene	b.d.l	-	65.6 ± 1.0	-
D'Orbigny	Dense	MNV1	Mg-rich Olivine	b.d.l	-	166.0 ± 11.6	-

CHAPITRE 4

Les météorites martiennes

Table des matières

I. Introduction **114**

II. Material and Methods **118**

1) Sample preparation and imaging 118

2) Electron Probe Microanalysis (EPMA) 120

3) Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) 120

4) Corrections for cosmogenic 15 $_{15}N$ 121

III. Results **122**

1) Nitrogen concentrations and isotopic ratios in Chassigny 122

2) Nitrogen concentrations and isotopic ratios in nakhlites 123

IV. Discussion **124**

1) Significance of melt inclusions in Chassigny 124

1.1. Effect of degassing of the nitrogen isotope ratios of Chassigny 125

1.2. Nitrogen isotopic signature of Chassigny melt inclusions 126

2) Nitrogen isotopic variations in nakhlites 127

2.1. Effect of degassing on the nitrogen isotope ratios in nakhlites 127

2.2. Interaction with hydrothermal fluid(s) 128

2.3. Interaction with the martian atmosphere 128

V. Conclusions **130**

VI. Supplementary materials **131**

Ce Chapitre 4 est consacré à l'étude de plusieurs météorites martiennes qui fera l'objet d'un papier qui sera soumis très prochainement au journal Geochimica et Cosmochimica Acta. Ce chapitre n'est qu'une version préliminaire de ce travail en collaboration avec Anne Peslier (Jacobs, NASA-Johnson Space Center), François Faure et Yves Marrocchi du CRPG.

Mars est un embryon planétaire qui s'est formé tôt au sein du système solaire interne. L'étude des éléments volatils présents dans les échantillons martiens nous permet de mieux comprendre la distribution et l'origine(s) de ces éléments accrétés par Mars. À ce jour, aucune mission spatiale n'a permis de ramener des échantillons de Mars, les météorites martiennes (SNCs) sont donc des objets uniques afin d'étudier et de comprendre la formation, la différentiation et l'évolution de Mars.

Nous avons donc décidé de mesurer les teneurs et les rapports isotopiques de l'azote et de l'hydrogène par sonde ionique dans plusieurs météorites martiennes : Chassigny et cinq nakhlites. Malheureusement, suite à un polissage à l'eau de plusieurs échantillons fournis par le muséum de Vienne, il n'a pas été possible de mesurer l'hydrogène, car la contamination était trop importante. Cependant, l'azote a pu être mesuré par sonde ionique dans les inclusions vitreuses de Chassigny ainsi que dans des inclusions et la mésostase de cinq nakhlites (MIL 03346, Nakhla, NWA 6148, NWA 998 et Y 000593).

I. Introduction

The chronology of the accretion of volatile elements (hydrogen and nitrogen) and their origin(s) on the planets formed in the inner solar system remains a subject of controversy in planetary sciences. Telluric planets such as Earth and Mars presumably accreted sunward of the snow line (the water ice condensation/evaporation front), i.e., within a region where the accretion and preservation of water ice and other volatile ices was inhibited (Bermingham et al., 2020 and references therein; Lichtenberg et al., 2021). However, the presence of atmospheres, of oceans on Earth, and of liquid water between 3.7 and 4.5 Ga on Mars indicates that both of these planets accreted and preserved significant amounts of volatile elements (e.g., Carr, 2007; Di Achille and Hynek, 2010; Ehlman and Edwards, 2014; Filiberto and Schwenzer, 2018 and references therein).

Nitrogen and hydrogen isotopes are powerful tools to constrain the source(s) of volatiles accreted by planetary bodies because their isotope ratios ($^{15}N/^{14}N$ and D/H) vary significantly across the solar system. For geochemical applications, the hydrogen and nitrogen isotope ratios are reported as δD and $\delta^{15}N$ values, respectively. δD is the permil deviation from the D/H ratio of Standard Mean Ocean Water (Gonfiantini, 1978): $D/H_{SMOW} = 1.557 \times 10^{-4}$ ($\delta D = [(D/H_{sample} / D/H_{SMOW}) - 1] \times 1{,}000$) and $\delta^{15}N$ is the permil deviation from the isotope ratio of atmospheric N_2 (Nier, 1950): $^{15}N/^{14}N_{atm} = 0.003676$ ($\delta^{15}N = [(^{15}N/^{14}N_{sample} / {}^{15}N/^{14}N_{atm}) - 1] \times 1{,}000$). Space missions, laboratory analyses of meteorites (i.e., bulk and *in-situ*), and remote observations have permitted to determine the N and H isotopic compositions of several objects in the solar system and to identify three major, isotopically distinct volatile reservoirs (Füri and Marty, 2015): i) the solar nebula (represented by the Sun; $\delta^{15}N = -383‰$ and $\delta D = -865‰$; Geiss and Gloeckler, 1998; Marty et al., 2011), ii) chondritic meteorites (e.g., $\delta^{15}N_{EC} = -47$ to 0‰ and $\delta D_{EC} = -147$ to –98‰; $\delta^{15}N_{CI/CM} = -16$ to +59‰ and $\delta D_{CI/CM} = -226$ to +126‰; Kung and Clayton, 1978; Kerridge, 1985; Grady et al., 1986; Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2020; Piani et al., 2021) and iii) comets ($\delta^{15}N = +600$ to ~ +1000‰ and δD from +35 to ~ +1630‰; see Deligny et al., 2021 supplementary section). Terrestrial mantle-derived samples exhibit heterogeneous hydrogen and nitrogen isotope signatures, implying that Earth's volatiles originate from several distinct sources or materials (i.e., nebular gas, as well as enstatite and carbonaceous chondrite-like objects), likely accreted at various stages of planetary growth (e.g., Hallis et al., 2015; Peslier et al., 2017 and references therein; Loewen et al., 2019; Piani et al., 2020). Furthermore, the most primitive melt trapped in the early-formed angrite D'Orbigny exhibits CM-like δD and $\delta^{15}N$ values, suggesting that volatile-bearing bodies that accreted beyond Jupiter were present in the inner solar system only ~4 Ma after CAIs formation, and that this type of material could have been accreted in different proportions by telluric planets during their formation (Deligny et al., 2021).

It is also noteworthy that between the “tar line” (the condensation/evaporation front of refractory organics; Lodders, 2004) and the snow line, refractory organics remained stable in the protoplanetary disk, implying that planetary bodies in the inner solar system could have accreted their volatiles (H, N, C), in part, from refractory organics (Nakano et al., 2003; 2020; Bermingham et al., 2020) during the earliest planetary formation stages. To assess the source(s) and the amounts of volatile elements delivered to planetary bodies during the early stages of planetary growth, N and H isotopic compositions of martian meteorites with well-known ages are key tools to study.

Since no space missions have yet returned samples from Mars, martian meteorites (the so-called SNCs: Shergottites, Nakhlites, Chassignites, as well as ALH 84001 and NWA 7064) are unique samples to study the formation, differentiation, and evolution of Mars as well as the source(s) of volatiles present in the martian interior (Filiberto and Schwenzer, 2018; Peslier et al., 2019; Udry et al., 2020). ^{54}Cr and ^{50}Ti isotopic compositions of martian meteorites (e.g., basaltic shergottites, chassignites, ALH 84001) indicate that Mars accreted within the so-called non-carbonaceous reservoir, sunward of Jupiter (Leya et al., 2008; Trinquier et al., 2009; Warren, 2011; Kruijer et al., 2020; Kleine et al., 2020). To explain isotopic anomalies of Δ^{17}O, ε^{50}Ti, ε^{54}Cr, ε^{62}Ni, and ε^{92}Mo in martian meteorites, Mars is assumed to have formed from enstatite and ordinary chondrite-like materials (Tang and Dauphas 2014; Brasser et al., 2018 and references therein). Furthermore, ^{182}Hf-^{182}W and ^{60}Fe-^{60}Ni data suggest that Mars reached half of its size in ~1.8 Myr only (Dauphas and Pourmand, 2011; Tang and Dauphas 2014), and that differentiation and crystallization of its magma ocean was completed ~20–25 Ma after CAIs formation (Nimmo and Kleine 2007; Kruijer et al., 2017; Bouvier et al., 2018; Kruijer et al., 2020). Due to its small size and its rapid accretion, Mars is considered to be a planetary embryo (Dauphas and Pourmand, 2011) and to represent an analogue of Earth during its early accretion. Mars is, therefore, an important object to assess the distribution of volatile elements in the inner solar system during the early stages of planetary formation.

Chassignites (Chassigny, NWA 2737 and NWA 8694) are dunites (see Bulletin of the Meteoritical Society; Floran et al., 1978; Varela et al., 2000; Beck et al., 2006; Treiman et al., 2007; Hewins et al., 2020), which formed at ~1.34 ± 0.05 Ga, as indicated by Rb-Sr, Sm-Nd, and K-Ar dating (Nyquist et al., 2001; Udry and Day, 2018 and references therein). Chassigny, which fell in France in 1815, is a rare and peculiar meteorite because it supposedly originates from the lower martian crust (Ott, 1988; Swindle, 1995; Mathew and Marti, 2001), and it contains numerous glassy melt inclusions (MIs; Floran et al., 1978; Varela et al., 2000). Although Langenhorst and Greshake (1999) argued that several planar fractures and dislocations in olivine require a shock pressure of 35 GPa. The glassy inclusions are not the result of shocks because the surrounding fractures do not contain glass (Varela et al., 2000). Nitrogen contents up to 7450 ppm were measured by nuclear reaction in Chassigny MIs (Varela et al., 2000), implying that a large amount of nitrogen could be trapped in Chassigny’s mantle source.

Mathew and Marti (2001) determined the nitrogen isotopic composition of melt-inclusion-bearing olivine separates of Chassigny and ALH 84001 (i.e., igneous cumulate orthopyroxenite formed at 4.09 ± 0.03 Ga; Lapen et al., 2010) by step-heating and obtained a $\delta^{15}N$ value of –30 ‰. This coupled nitrogen-noble gas study also revealed that the martian interior exhibits a "solar" xenon isotopic composition, distinct from xenon in the martian atmosphere. Apatite, MIs, one shocked glassy inclusion, shocked plagioclase and olivine in Chassigny, analysed by SIMS, contain up to 8550 ± 950 ppm of water (Boctor et al., 2003). Un-shocked melt inclusions contain up to 3170 ± 170 ppm of water with δD values ranging from +95 ± 24 to +225 ± 20 ‰ (Boctor et al., 2003). Furthermore, water contents in hydrous minerals within Chassigny are consistent with a significant amount (i.e., up to ~250 ppm) of water in the martian mantle, implying that water was stored in the interior of Mars during its primary accretion and differentiation (McCubbin et al., 2010; 2013).

The nakhlites (26 meteorites, see Bulletin of the Meteoritical Society) are cumulative rocks that formed in lava flows or shallow intrusions of basaltic magmas at ~1.34 ± 0.04 Ga (e.g., Gale, 1975; Nyquist et al., 2001; Treiman, 2005; Udry and Day, 2018 and reference therein). Due to the similar radiogenic isotopic compositions, ages of formation, and ejection ages, all the nakhlites are thought to originate from the same edifice on Mars (Nyquist et al., 2001; Mikouchi et al., 2003; Foley et al., 2005; Treiman, 2005; Debaille et al., 2009; McSween, 2015; Cohen et al., 2017; Udry and Day, 2018; Udry et al., 2020 and references therein). Nakhlites are less affected by shock metamorphism than Chassigny; the low dislocation density in olivine suggests a peak shock pressure of 20 ± 5 GPa (Bunch and Reid, 1975; Greshake, 1998; Nyquist, 2001). Nakhla fell in Egypt in 1911; it is a peculiar nakhlite because it contains partially crystallized melt inclusions with diameter of up to ~400 µm (Harvey and McSween, 1992; Treiman, 1993). Nitrogen analysis of Nakhla, by step heating, yielded $\delta^{15}N$ values between +4.6 ± 4.2 and +7.2 ± 3.8 ‰ (Murty et al., 1999; Mohapatra and Murty, 2003), indicating that Nakhla is enriched in ^{15}N compared to Chassigny. *In-situ* analysis of water by SIMS in minerals, melt inclusions, and mesostasis of five nakhlites permitted to estimate that the mantle reservoir sampled by the nakhlites contains 59 to 184 ppm of water with an estimated δD value of +430 ± 172 ‰ (Peslier et al., 2019). These findings suggest that a carbonaceous chondritic source such as CO- or Tagish Lake-like materials may have contributed to the water inventory of Mars and, more specifically, to the nakhlite's reservoir.

Various studies of the water content and hydrogen isotopic signature of SNCs have revealed the presence of three reservoirs with distinct hydrogen isotopic signatures (e.g., Watson et al., 1994; Leshin, 2000; Boctor et al., 2003; Greenwood et al., 2008; McCubbin et al., 2010; Hallis et al., 2012; Usui et al., 2012; Usui et al., 2015; McCubbin et al., 2016; Peslier et al., 2019; Barnes et al., 2020; Dudley et al., 2022): i) the mantle: δD ≤-170 to +430 ± 172 ‰ (Gillet et al., 2002; Usui et al., 2012; Peslier et al., 2019; Dudley et al., 2022); ii) the hydrated crust: δD ~1500‰ (Usui et al., 2015); and, iii) the atmosphere: δD ~5000‰ (Owen et al., 1988).

The range of hydrogen isotopic composition estimations for the martian mantle are similar to CI/CM carbonaceous chondrites ($\delta D_{CI/CM}$ = –226 to +180‰; Alexander et al., 2012; Piani et al., 2020; Piani et al., 2021), CO- and Tagish Lake-like materials (δD_{CO} = –115 to +1046‰ and δD_{TL} = +495 ± 83‰; Kerridge et al., 1985; Pearson et al., 2001; Alexander et al., 2017; Peslier et al., 2019; Piani et al., 2021 and references therein). This implies that primordial water on Mars originates from bodies that are thought to have accreted in the outer solar system (Filiberto and Schwenzer, 2018 and references therein). In contrast, noble gas analysis of Chassigny suggests that Mars trapped also solar-like primordial volatiles during its accretion (Swindle and Jones, 1997; Mathew and Marti, 2001; Mohapatra and Murty, 2003). Else, the analysis of nitrogen in Chassigny and ALH 84001 are consistent with an enstatite chondritic-like source (Mathew and Marti, 2001). Furthermore, thanks to the Viking program, the martian atmosphere was found to contain 2.7 wt.% N_2 with a $\delta^{15}N$ value of ~620 ‰ (Bogard and Johnson, 1983; Owen, 1992; Nyquist et al., 2001). The elevated isotope ratios of nitrogen in the martian atmosphere are supposed to be the result of alternatively loss of ^{14}N due to non-thermal escape to space (McElroy et al., 1976) or by the contribution of a ^{15}N-rich component such as comet (Marty et al., 2016). All these previous studies highlighted that multiple sources, from the inner and outer solar system, have contributed to bring volatiles (H, N, Xe) to Mars.

The similar radiogenic isotopic compositions, ages of formation (~1.34 Ga), and ejection ages (~ 10 Ma) of the chassignites and nakhlites suggests that these two groups of meteorites may originate from the same source on Mars (Foley et al., 2005; Caro et al., 2008; Debaille et al., 2009; McSween, 2015; Cohen et al., 2017; Udry and Day, 2018; Udry et al., 2020). Thus, nitrogen and hydrogen isotope measurements of Chassigny and nakhlites may permit to constrain the source(s) of volatiles accreted by Mars and to better understand the link between these two types of meteorites and their source lithologies. MIs, i.e., small pockets of melt encapsulated in minerals during crystal growth, are key phases to determine the volatile element composition of primitive, undegassed melts (Sobolev, 1996) and, thus, to assess the volatile composition of the reservoir that formed Chassigny and the nakhlites.

The goal of this study was, therefore, to target melt inclusions as well as the mesostasis (glass including minerals or Fe-Ti oxides) that corresponds to the end of the crystallisation sequence for *in-situ* measurements of their nitrogen content and isotopic ratios to determine, for the first time, the nitrogen signature of the source(s) sampled by the chassignites and nakhlites.

II. Material and Methods

1) Sample preparation and imaging

Five sample mounts (2524sp1, 2524sp2, N1142, N1137, P-Mount) were prepared and/or imaged for subsequent *in-situ* major element and nitrogen analyses. Two samples mounted in epoxy (N1142 and N1137) were provided by the Naturhistorisches Museum Wien (NMW). N1142 is a polished section of Chassigny, and N1137 is a polished section of Nakhla. Two fragments of Chassigny (2 × 10 mg) were provided by the Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris (MNHN) and prepared at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France). One chip was polished with ethanol as a lubricant and alumina powder, and pressed into an indium sample holder (2524sp1). Unfortunately, because Chassigny is very friable, the majority of melt inclusions (located near fractures) were lost during sample preparation. The second fragment was also prepared with ethanol and alumina powder and then mounted in epoxy to prevent the sample from disintegrating (2524sp2). The last sample mount (P-mount) was prepared and provided by Anne Peslier and collaborators at the NASA-Johnson Space Center. This indium mount contains separated minerals and mesostasis fragments of five different nakhlites (MIL 03346, Nakhla, NWA 6148, NWA 998 and Y 000593) which were all polished without any glue, oil or water (see Supplementary informations in Peslier et al., 2019).

Backscattered electron (BSE) images of all samples were acquired by scanning electron microscopy (JEOL JSM-6510) to select areas of interest for subsequent major element and nitrogen analyses. Chassigny is a dunite that predominantly consists of olivine (~93 %) with minor pyroxene, feldspar, and troilite. It contains three different types of olivine-hosted melt inclusions of variable sizes: i) completely glassy melt inclusions (Fig. 4.1c-d); ii) melt inclusions containing one crystal of pyroxene or one crystal of chloro-apatite (Fig. 4.1a-b); and iii) melt inclusions partially crystallized by multiple minerals (Fig. S5; Varela et al., 2000; Varela and Zinner, 2015). The completely glassy melt inclusions, ≥ 3 to 30 µm in size, do not contain any bubbles. They were preferentially targeted for SIMS analysis. Nakhlites are cumulative rocks containing clinopyroxene, olivine and mesostasis (Fig. 4.2a-b). The mesostasis of Nakhla consists of glass mixed with apatite, feldspar, and pyroxene (Fig. 4.2b); completely glassy zones, of variable size, were also identified (Fig. 4.2b). One melt inclusion, partially crystallized by pyroxene and apatite, was observed in Nakhla (section N1137, Fig. S6). The mesostasis of MIL 03346, NWA 6148, and Y 000593 consists of glass (with a plagioclase composition) mixed with Fe-Ti oxides (Fig. 4.2c-d; Peslier et al., 2019). Melt inclusions were observed in pyroxene and olivine of NWA 6148 and Y 000593 (see Supplementary informations in Peslier et al., 2019). Melt inclusions, mesostatis glass, mesostasis (glass mixed with minerals or Fe-Ti oxides), and minerals (olivine and pyroxene) of nakhlites were targeted for *in-situ* nitrogen analysis.

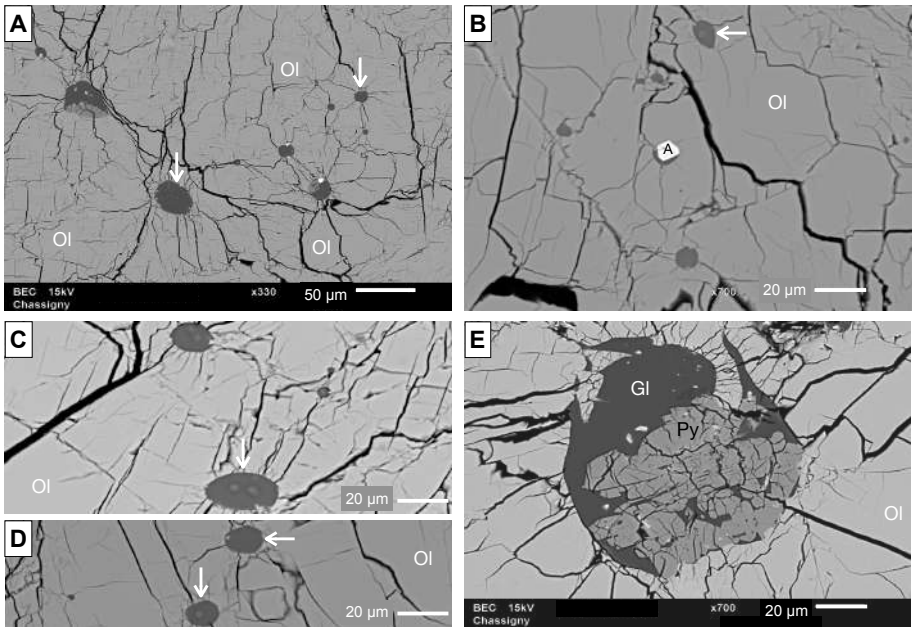


Figure 4.1: Backscattered electron images of Section N1142 of Chassigny. (a, b, c, d) White arrows indicate completely glassy melt inclusions that were targeted for SIMS analyses (spot size ≤ 10 µm with a 10 × 10 µm raster). (e) Zoom on a peculiar, partially crystallized melt inclusion. This type of melt inclusion was not targeted for SIMS analyses (see sections 2.1 and 2.3). A: apatite, Gl: glass, Ol: olivine, Py: pyroxene.

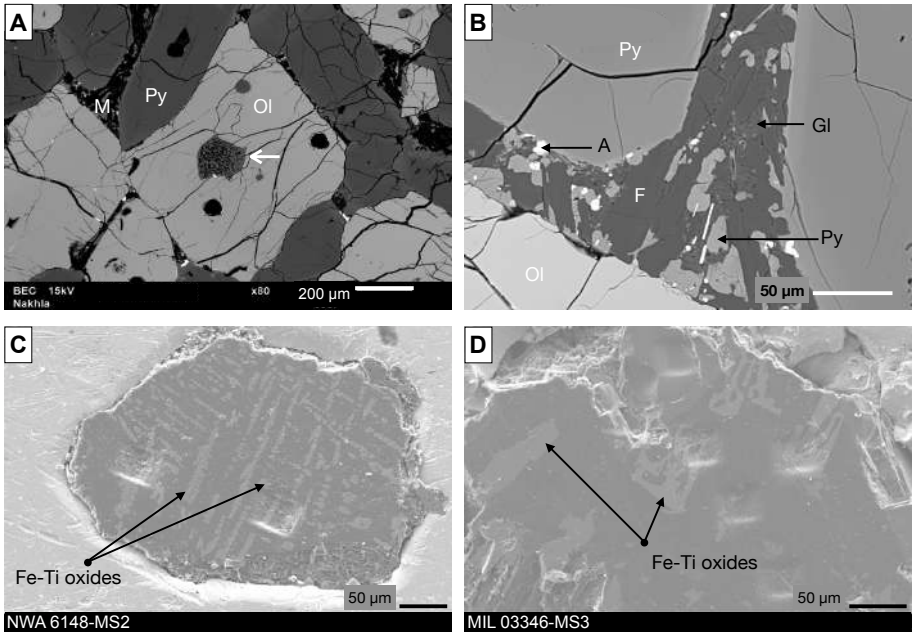


Figure 4.2: Backscattered electron images of nakhlites. (a) Section N1137 of Nakhla. The white arrow points to a melt inclusion, partially crystallized by pyroxene, that was targeted for SIMS analyses (spot size ≤ 10 µm with a 10 × 10 µm raster). (b) Mesostasis consisting of glass mixed with apatite, feldspar, and pyroxene observed in Nakhla (section N1137). (c, d) Mesostasis of NWA 6148 and MIL 03346, respectively (P-mount), partially filled with Fe-Ti oxides. A: apatite, F: feldpsar, Gl: glass, Meso: mesostasis, Ol: olivine, Py: pyroxene.

2) Electron Probe Microanalysis (EPMA)

The major and trace element concentrations in pyroxene, olivine, and mesostasis of the P-mount were reported by Peslier et al. (2019). Major (Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na) and minor (Ti, Mn, Cr, K) element compositions of minerals and mesostasis in sections N1142 and N1137 were determined during four analytical sessions by EPMA (CAMECA SX-FIVE) at Camparis service (Université Pierre et Marie Curie, Paris, France) using a beam current of 40 nA and an acceleration voltage of 15 kV. A suite of natural reference materials was used for calibration and instrument stability monitoring: olivine for Mg and Si, K-feldspars for K and Al, iron oxide for Fe, albite for Na, diopside for Ca, manganese titanite for Mn and Ti, and chromite for Cr. On-peak and background counting times were 40 s for all elements. The quality of all analyses was carefully assessed, and results with totals below 97.5% or above 102.5% were discarded. The sections 2524sp1 and 2524sp2 were not analysed by EPMA because the majority of melt inclusions, located near fractures, were lost during sample preparation.

3) Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS)

Nitrogen abundances were determined in minerals of Chassigny and nakhlites (n = 5 for each mineral, i.e., olivine, pyroxene), melt inclusions in Chassigny (n = 36), and glassy phases in nakhlites (n = 58, i.e., melt inclusions, mesostasis glass, and mesostasis). To avoid terrestrial contamination (i.e., adsorbed water on polished sections), all samples were placed in an oven at 35 °C during ~48 hours before carbon coating (~30 nm thickness). Furthermore, all polished sections were placed under vacuum in the storage chamber of the SIMS for three days before each analytical session. A 10 kV Cs+ primary ion beam with a current of 10 nA was used following the analytical protocol of Füri et al. (2018) to measure the nitrogen content and isotopic ratio with the CAMECA 1280-HR2 ion microprobe at the CRPG. For several measurements, the primary ion beam intensity was reduced to 2 nA to allow the analysis of melt inclusions in Chassigny with a small diameter (≤ 15 µm; Fig. 4.1c-d). A normal-incidence electron gun was used for charge compensation. A beam with a raster of 10 × 10 µm was used for 180 s to remove any surface contamination before each analysis. $^{27}Al^-$ (4 s), $^{30}Si^-$ (4 s), $^{14}N^{16}O^-$ (6 s), $^{15}N^{16}O^-$ (20 s), and $^{16}O_2^-$ (4 s) were measured by peak-jumping mono-collection for twenty-four cycles. $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ signals were measured by ion counting on an electron multiplier, whereas $^{27}Al^-$, $^{30}Si^-$, and $^{16}O_2^-$ were measured on a Faraday cup (FC2). To resolve the isobaric interferences induced by silicon hydrides $^{28}SiH_2^-$ and $^{29}SiH_2^-$ on $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$, respectively, a nominal mass resolution (m/Δm) of ~12,000 was used. Four analytical sessions were needed for this study. We note that $^{27}Al^-$ was not measured in sections N1142 and N1137 during the first SIMS session. However, for all SIMS sessions, the $^{30}Si^-/^{16}O_2^-$ ratio measured in glassy melt inclusions of Chassigny was similar (Table S2). Furthermore, after each analytical session, the location of the SIMS spots was verified by scanning electron microscopy. Results from spots that were not located in the centre of glassy melt inclusions in Chassigny are not considered.

The nitrogen content of minerals, melt inclusions, and mesostasis in all martian meteorites was determined from the $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ ratio and the known nitrogen content of the reference glasses (0.022 ± 0.034 to 3,906 ± 188 ppm N) (Fig. S1). Nitrogen isotopic compositions are only reported for analyses with a significant intensity of $^{14}N^{16}O^-$ ($^{14}N^{16}O^- \geq$ 1,200 cps; $^{15}N^{16}O^- \geq$ 10 cps), equivalent to nitrogen content of ≥ 55 ppm. The weighted mean $\delta^{15}N$ value of the reference glasses containing ≥ 136 ppm N, as determined from 249 spot analyses during four analytical sessions, ranges from +19 ± 1.5‰ to +23.2 ± 1.7‰ (Fig. S2). Since their true $\delta^{15}N$ value is –4 ± 1‰, all measured isotopic ratios were corrected for an instrumental mass fractionation ($\Delta_{ins}t$) of +23‰ to +27.2‰.

The presence of silicon hydrides ($^{29}SIH_2^-$) has no effect on the peak intensity of $^{15}N^{16}O^-$ measured in the martian meteorites; i.e., the presence of water does not affect the $\delta^{15}N$ values. Phosphates may also play an important role in the measurement of $^{15}N^{16}O^-$ (Deligny et al., 2021). Here, the presence of phosphates increases the $^{31}P^-$ peak intensity, but does not contribute to the $^{15}N^{16}O^-$ peak (Fig. S3, S4).

4) Corrections for cosmogenic ^{15}N

Rocks are ejected from their parent body as a result of impacts, and, during their transit to Earth, high-energy solar and galactic cosmic rays produce “cosmogenic” (or “spallogenic”) nuclides such as ^{15}N. Nitrogen isotope ratios of the six different martian meteorites were corrected for these spallation effects by using an average production rate of 5.6 pg·(g rock)$^{-1}$·Ma^{-1} for ^{15}N (Hashizume et al., 2002). The exposure age of Chassigny is 11.1 ± 1.6 Ma and those of the nakhlites vary from ~10.6 ± 1 to 11.3 ± 0.9 Ma (Eugster, 2003; Peslier et al., 2019 and references therein). Because of the short exposure durations of all martian meteorites, the correction for cosmogenic ^{15}N is small. The maximum correction for measurements with ≤ 100 ppm N is 19‰.

III. Results

1) Nitrogen concentrations and isotopic ratios in Chassigny

Olivine and pyroxene contain 20 and 35 ppm N, respectively, in the sample prepared with epoxy (section N1142; Table S1). For the sample mounted in indium, the nitrogen contents are ≤ 1 ppm for olivine and ~13 ppm for pyroxene (2524sp1; Table S1). This implies a background of ~20 ppm for samples mounted in epoxy, either due to degassing of the epoxy or due to sample contamination. Nevertheless, this contamination is negligible for most of the nitrogen contents measured in olivine-hosted glassy melt inclusions in Chassigny. The nitrogen content of glassy olivine-hosted melt inclusions in Chassigny, measured in sections N1142 and 2524sp2, varies from 6 ± 1 to 1364 ± 71 ppm (Fig. 4.3; Table S1). The glassy melt inclusions, which contain enough nitrogen (≥ 55 ppm, see section 2.3) to determine their nitrogen isotopic compositions, have $\delta^{15}N$ values (corrected for cosmogenic ^{15}N) that vary from –35 ± 41 to +73 ± 36 ‰ (with the exception of one inclusion that has a higher $\delta^{15}N$ value of +125 ± 43‰). The lowest $\delta^{15}N$ values (e.g., –35 ± 41‰) measured here are remarkably similar to the value of –30 ‰ obtained by step heating analysis of melt inclusion bearing olivine separates from Chassigny (Mathew and Marti, 2001; Fig. 4.3). However, the majority of the melt inclusions analyzed here by SIMS are more enriched in ^{15}N compared to the value obtained by Mathew and Marti (2001) by static mass spectrometry.

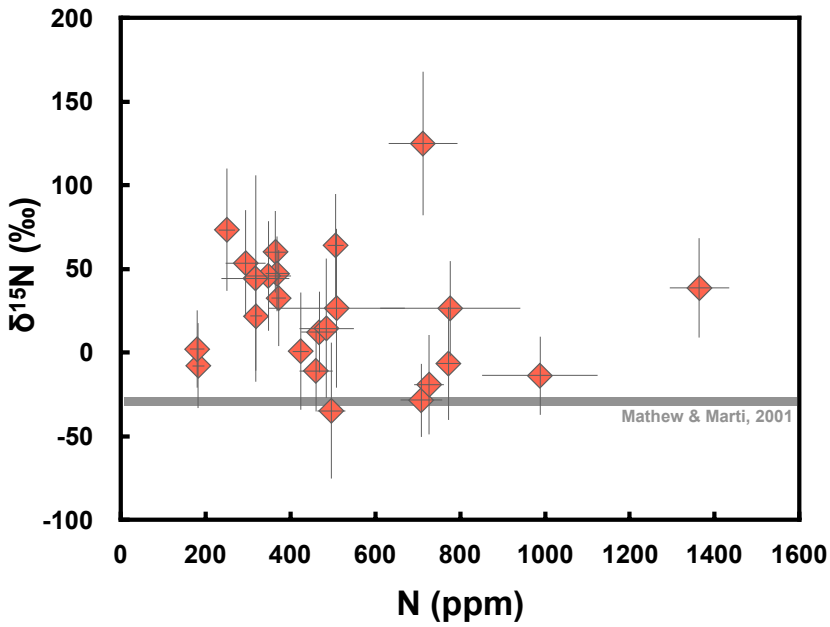


Figure 4.3: : Nitrogen isotopic composition as a function of the nitrogen content of glassy olivine-hosted melt inclusions in Chassigny ($\delta^{15}N$ corrected for cosmogenic ^{15}N; see section 2.4). Error bars indicate 2σ uncertainties. The value obtained by step heating analysis of olivine separates of Chassigny ($\delta^{15}N$ = –30 ‰; Mathew and Marti, 2001) is indicated by a grey line.

2) Nitrogen concentrations and isotopic ratios in nakhlites

The nitrogen content of olivine and pyroxene in the three nakhlites MIL 03346, NWA 6148, and Y 00593 is ≤ 3 ppm (Table S1). In Nakhla (section N1137 and P-mount), olivine and pyroxene contain ≤ 1.5 ppm N. Despite the different preparation and mounting techniques of the samples (i.e., epoxy versus indium), the low nitrogen contents indicate that there is no detectable nitrogen contamination. The mesostasis of NWA 998 does not contain enough nitrogen for determining the nitrogen isotopic composition (≤ 43 ppm; Table S1; see section 2.3). The nitrogen concentrations of the mesostasis in MIL 03346, Nakhla, NWA 6148, and Y 000593 vary from 2.7 ± 0.2 to 943 ± 156 ppm, and the $\delta^{15}N$ values range from –30 ± 37 to +348 ± 43 ‰ (Fig. 4.4; Table S1). The mesostasis glass in Nakhla was preferentially targeted for SIMS analysis; however, because of the presence of minerals (apatite, feldspar and pyroxene; Fig. 4.2a-b), it was not always possible to target only the glass in the mesostasis of Nakhla. The nitrogen content in the mesostasis glass of Nakhla varies from 52 ± 2 to 421 ± 17 ppm, and from 5 ± 1 to 269 ± 25 ppm for the mesostasis (Table S1). In addition, the mesostasis glass has lower $\delta^{15}N$ values (–30 ± 37 to +169 ± 69) than the mesostasis (+40 ± 27 to +152 ± 49 ‰; Fig. 4.4). It is noteworthy that the isotopic composition of nitrogen measured in the mesostasis glass of Nakhla (e.g., –2 ± 35 ‰) is comparable with the values measured by Murty et al. (1999) in two aliquots by step heating (Fig. 4.4). A total of four melt inclusions were found in Nakhla, NWA 6148, and Y 000593. The olivine-hosted inclusion in Nakhla, located near fractures, is partially crystallized by apatite and pyroxene (Fig. S6). Its nitrogen content was too low to determine the isotopic composition (≤ 5 ppm; n = 3). A second melt inclusion was observed in a pyroxene of NWA 6148 but its nitrogen content was also very low (≤ 36 ppm). Finally, two inclusions were discovered in Y 000593, one in an olivine and the other one in a pyroxene, with nitrogen contents of 531 and 330 ppm, respectively (Fig. 4.4; $\delta^{15}N_{Olivine}$ = +25 ± 42‰ and $\delta^{15}N_{Pyroxene}$ = +77 ± 19‰).

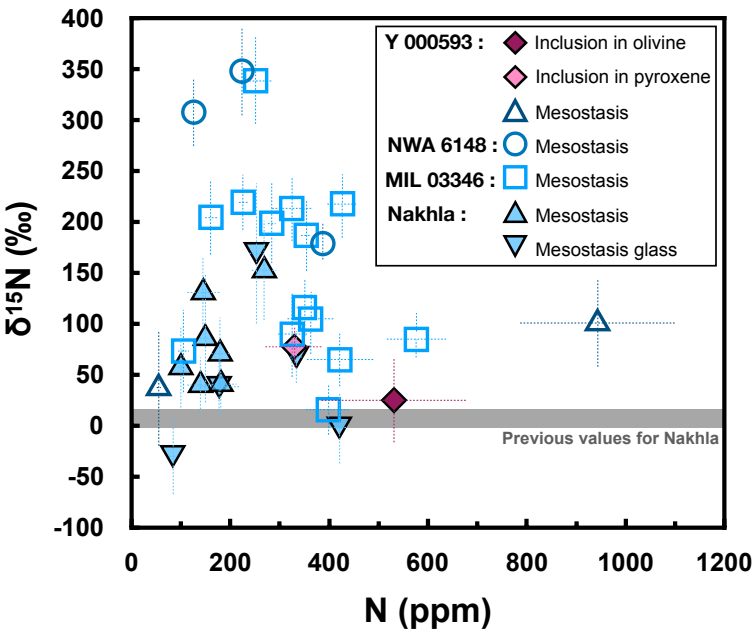


Figure 4.4: Nitrogen isotopic compositions of glasses in four different nakhlites. $\delta^{15}N$ (corrected for cosmogenic ^{15}N; see section 2.4) as a function of the nitrogen content. Error bars indicate 2σ uncertainties. Previous values for Nakhla refer to step heating analyses ($\delta^{15}N$ = +4.6 ± 4.2 to +7.2 ± 3.8 ‰ corrected for cosmogenic ^{15}N; Murty et al., 1999; Mohapatra and Murty, 2003).

IV. Discussion

1) Significance of melt inclusions in Chassigny

In this study, only completely glassy melt inclusions trapped in olivine of Chassigny were analysed by SIMS (see sections 2.1 and 2.3). The olivine-hosted melt inclusions are not the result of shock metamorphism and melting during the ejection of the meteorite from Mars because the surrounding fractures do not contain any glass (see Figure 4.1a-d; Varela et al., 2000). In addition, the hydrogen, nitrogen, and noble gas (xenon) isotopic signatures of Chassigny are distinct from the martian atmosphere (this study; Boctor et al., 2003; Mathew and Marti, 2001), implying that volatiles were not shock-implanted from the atmosphere into melt pockets trapped in Chassigny.

Nonetheless, two studies concluded that glass inclusions in Chassigny are not primary magmatic phases (Varela et al., 2000; Varela and Zinner, 2015). For example, Varela et al. (2000) measured the nitrogen content, by nuclear reaction, in five glassy and partially crystallized melt inclusions. The nitrogen content was found to vary from 160 to 7450 ppm with depth within single inclusions, suggesting that nitrogen was heterogeneously distributed in the glass. This nitrogen heterogeneity was interpreted by Varela et al. (2000) to indicate that the glass inclusions result from heterogeneous trapping of crystals and solid glass precursors from a fluid. In contrast, for our samples, nitrogen signals ($^{14}N^{16}O^-$, $^{15}N^{16}O^-$ and also $^{27}Al^-$, $^{30}Si^-$, $^{16}O_2^-$) during SIMS analysis of 36 glassy melt inclusions were stable with depth. In addition, the nitrogen contents measured in glassy melt inclusions range up to 1364 ppm and largely overlap with those measured in melt inclusions in the early-formed angrite D'Orbigny (1 to 567 ± 118 ppm; Deligny et al., 2021). It is noteworthy that Floran et al. (1978) showed that the major and minor element compositions of the melt inclusions in Chassigny vary due to the crystallisation of olivine on the walls of the inclusions. Since nitrogen is incompatible in olivine, the nitrogen content of the trapped (residual) melt is expected to have increased as a result of this process.

Finally, the "solar"-like xenon isotopic signature measured by Mathew and Marti (2001) implies that the mantle source sampled by Chassigny trapped noble gases that were potentially ingassed during the lifetime of the nebula. The authors also suggested that melt inclusions are apparently the carrier phases of the "solar"-like xenon component, implying that primordial volatiles are preserved in melt inclusions of Chassigny. In addition, Floran et al. (1978) argued that Chassigny contains hydrous amphibole-bearing melt inclusions that require a water-rich mantle source. Thus, glassy melt inclusions are ideal objects to better assess the nitrogen composition of the most primitive melt of Chassigny, and, by inference, that of its mantle source.

1.1. Effect of degassing of the nitrogen isotope ratios of Chassigny

The $\delta^{15}N$ values in glassy melt inclusions in Chassigny vary between –35 ± 41 to 73 ± 36‰ (with the exception of one inclusion that has a higher $\delta^{15}N$ value of +125 ± 43‰; Fig. 4.3). The melt trapped in melt inclusions could have experienced degassing prior to olivine crystallization which would have modified the abundance and isotopic composition of volatile elements (N, H) in the trapped melt. We considered here an open-system degassing model (Rayleigh distillation) to assess if such a process could explain the nitrogen isotopic variations measured in Chassigny. The speciation of nitrogen in silicate melt depends on water content, melt composition and redox conditions (i.e., oxygen fugacity; Libourel et al., 2003; Boulliung et al., 2020; Bernadou et al., 2021). Chassignites are supposed to have formed at an oxygen fugacity close to IW (Iron-Wustite redox buffer), suggesting that nitrogen would be predominantly dissolved in the form of N_2 (Roskosz et al., 2006; Lorand et al., 2012 and references therein; Li et al., 2015; Grewal et al., 2020). However, Boctor et al. (2003) performed *in-situ* analyses of hydrogen in melt inclusions of Chassigny and found water contents up to 3170 ± 170 ppm. This suggests that nitrogen could also be present in the form of NH_3 in melt inclusions (Armstrong et al., 2015; Dalou et al., 2019b; Mosenfelder et al., 2019). Because of the lack of information on the physico-chemical conditions prior to olivine crystallization (e.g., pressure, temperature, fO_2, fH_2), the speciation of nitrogen in the trapped melt cannot be constrained; therefore, the two possible speciations NH_3 and N_2 are considered in the degassing model. The least-degassed melt is assumed to be best represented by the glassy melt inclusions containing 700 to 1000 ppm N with a $\delta^{15}N$ values from –28 ± 22 to –14 ± 23‰. Figure 4.5 shows the effects of open-system degassing of NH_3 and N_2 on the nitrogen content and isotopic ratio in the residual melt - the $\delta^{15}N$ value increased with decreasing N content. The nitrogen signature of the majority of glassy melt inclusions is consistent, within errors, with the open system degassing trajectories (Fig. 4.5).

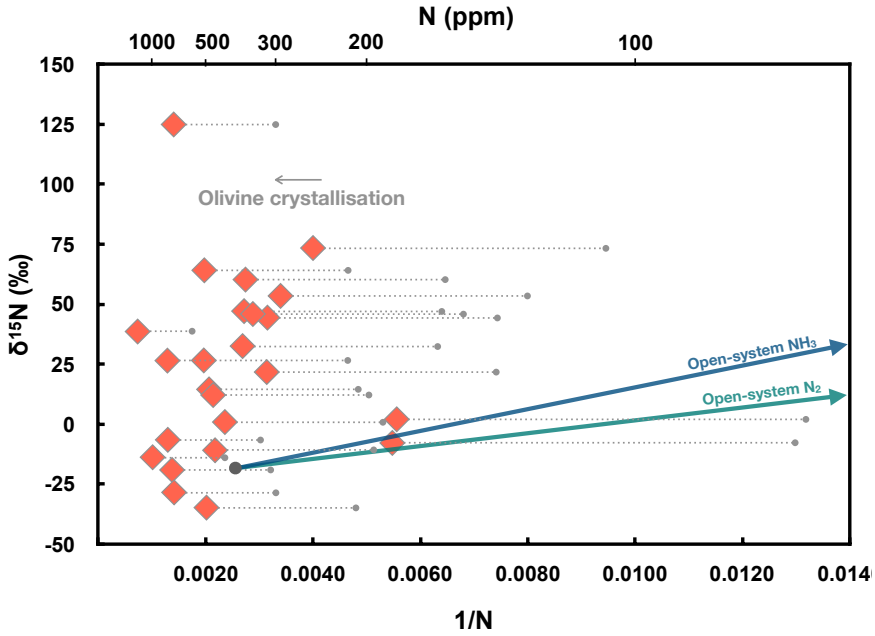


Figure 4.5: $\delta^{15}N$ (corrected for cosmogenic ^{15}N; see section 2.4) as a function of the inverse of the nitrogen concentration (in ppm) of Chassigny. Trajectories for open-system (Rayleigh distillation) degassing of N_2 and NH_3 are indicated in green and blue, respectively.

1.2. Nitrogen isotopic signature of Chassigny melt inclusions

Olivine-hosted melt inclusions in Chassigny did not experienced interaction with hydrothermal fluid or with the martian atmosphere. The nitrogen signature measured in a specific glassy melt inclusion with a $\delta^{15}N$ value of +125 ± 43‰ cannot be explained by such processes (Mathew and Marti, 2001; McCubbin et al., 2013). Mathew and Marti (2001) detected a "solar"-like xenon isotopic signature in olivine separates of Chassigny which implies that the martian interior has preserved noble gases that were ingassed during the lifetime of the nebula. In contrast, the least-degassed melt trapped in olivine-hosted inclusions of Chassigny has a nitrogen isotopic composition that varies from –28 ± 22 ‰ to –19 ± 30 ‰ (Figure 4.5). The hydrogen isotopic ratios measured in four melt inclusions of Chassigny vary between + 95 ± 24 and +225 ± 20 ‰ (Boctor et al., 2003). These observations indicate that a contribution of a solar-like nitrogen and hydrogen component is not visible in Chassigny (δD = –865‰; $\delta^{15}N_{Solar}$ = –383 ± 8‰; Geiss and Gloeckler, 1998; Marty et al., 2011).

2) Nitrogen isotopic variations in nakhlites

Inclusions in nakhlites record $\delta^{15}N$ values from +25 ± 42‰ to +77 ± 19‰, whereas the mesostasis has a larger range of $\delta^{15}N$ values between –30 ± 37 and +348 ± 43‰ (Fig. 4.6). The nitrogen composition of inclusions in nakhlites should represent the initial signature of nakhlite's source. The inclusions located in an olivine of Y 000593 has a nitrogen content and isotopic ratios similar to the average measured in melt inclusions in Chassigny. Conversely, the inclusions in a pyroxene of Y 000593 is enriched in ^{15}N compared to Chassigny. Also, the high $\delta^{15}N$ values measured in the mesostasis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148 may be affected by degassing or additional processes and/or contributions from additional volatile source(s).

2.1. Effect of degassing on the nitrogen isotope ratios in nakhlites

Open-system degassing was also modelled for nakhlites to determine if the highest $\delta^{15}N$ values (> 150‰) measured in MIL 03346, Nakhla and NWA 6148, and the lowest nitrogen contents (< 250 ppm) of the mesostasis of Nakhla, MIL 03346 and Y 000593 can be explained by degassing. The olivine-hosted inclusion of Y 000593 has a nitrogen content and isotopic ratios similar to Chassigny average and was considered to preserve the most primitive nitrogen signature measured in nakhlites. Figure 4.7 shows the effect of open-system degassing of N_2 and NH_3, on the nitrogen content and isotopic ratios measured in nakhlites. The majority of the nitrogen isotopic ratios measured in the mesostasis glass and the mesostasis of Nakhla and MIL 003346 could be explained by degassing, except for two analysis with $\delta^{15}N$ values > 125‰. In contrast, for MIL 03346 and NWA 6148 degassing alone cannot explain the large isotopic variations (> 150‰). Therefore, another process must have occurred to enrich the mesostatis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148 in ^{15}N.

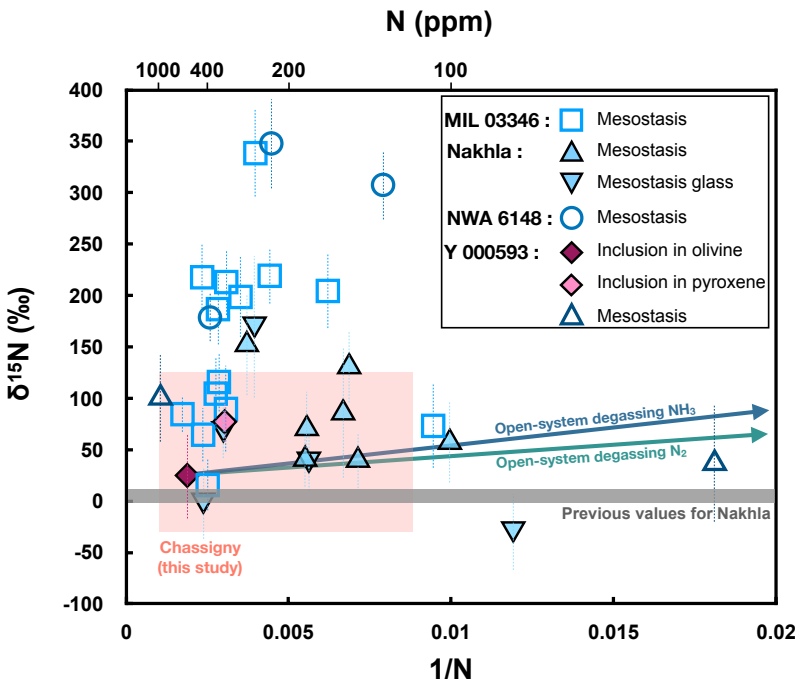


Figure 4.6: $\delta^{15}N$ (corrected for cosmogenic ^{15}N; see section 2.4) as a function of the inverse of the nitrogen concentration (in ppm) of nakhlites. Trajectories for open-system (Rayleigh distillation) degassing of N_2 and NH_3 are indicated in green and blue, respectively. The range of $\delta^{15}N$ values measured in Chassigny are indicated by the pink rectangle.

2.2. Interaction with hydrothermal fluid(s)

Several studies showed that the mesostasis of nakhlites has interacted with hydrothermal fluid(s) (Hallis et al., 2012; McCubbin et al., 2013; Shearer et al., 2018). Hence, the isotopic composition and speciation of nitrogen in the mesostasis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148 could have been modified as a result of the interaction between the mesostasis and an exogenous hydrothermal fluid. McCubbin et al. (2013) argued that the hydrothermal fluid interaction occurred during the crystallization of augite, located in intercumulus spaces of Chassigny, implying that olivine-hosted melt inclusions in Chassigny are not affected by hydrothermal fluid(s). Furthermore, Shearer et al. (2018) highlighted the presence of two distinct Cl isotopic compositions in Chassigny, suggesting that a Cl-rich fluid infiltrate the chassignite-nakhlite reservoir. The light Cl isotope enrichment represents a mantle source and the second one enriched in heavy isotope may have a crustal origin (Shearer et al., 2018). However, the origin(s) of the fluid(s) that interact the mesostasis of nakhlites is still debated (i.e., mantle or crustal origin). Peslier et al. (2019) measured the hydrogen isotopic signature of water in minerals and mesostasis in nakhlites; they argued that exchange of hydrothermal fluids, probably of a mantle origin, with intercumulus melt of nakhlites is consistent with the range of hydrogen isotopic ratios measured in the mesostasis. The LREE- and Cl-rich fluid that interacted with the mesostasis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148 could have modified the speciation of nitrogen and changed the initial nitrogen isotopic signature. Theoretical calculations permit to estimate the nitrogen isotope fraction factors for various pairs of molecules at different temperatures (Scalan, 1958; Richet et al., 1977; Hanschmann, 1981; Busigny and Bebout, 2013). For example, the transition between N_2 and NH_3 molecule would induce an isotopic fractionation of 10 to 20‰ at 0°C (Busigny and Bebout, 2013), but the isotopic fractionation is expected to be lower at higher temperatures. The small nitrogen isotopic fractionation resulting from the interaction between hydrothermal fluid(s) and the mesostasis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148 would, therefore, not be sufficient to explain the highest values of $\delta^{15}N$ measured here, with a $\delta^{15}N$ enrichment of several hundreds per mil.

2.3. Interaction with the martian atmosphere

A third process that can also explain the nitrogen isotopic variations in the mesostasis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148, could be an interaction with the martian atmosphere during the ejection of nakhlites from Mars. The martian atmosphere is enriched in ^{15}N ($\delta^{15}N$ ~+620 ‰; Bogard and Johnson, 1983; Owen, 1992; Bogard et al., 2001). Several studies showed that noble gases could be implanted in microns-size vesicles, by shocks at 40 GPa (Wiens, 1988). The shock will favor higher gas emplacement efficiencies through the rock. Nakhlites are less shocked meteorites than chassignites (20 and 35 GPa respectively; Nyquist, 2001 and references therein). The experimental study of gas implantation shows that with a shock between 20 and 35 GPa, the implantation efficiency is ~50% (Bogard et al., 1986).

Furthermore, the composition of gas implanted by shock is similar to the ambient gas phase, implying that mass fractionation did not occur through such mechanism (Bogard et al., 1986). For example, glass of shock origin analysed in two shergottites: EET790001 and Zagami, exhibit $\delta^{15}N$ values and $^{40}Ar/^{14}N$ ratio mixed between the primitive signature of Chassigny (martian reservoir) and the martian atmosphere composition measured by Viking probe (Bogard et al., 2001). The noble gases measured in Nakhla shows two xenon signatures similar to the martian interior and either to the martian atmosphere suggesting the presence of an atmosphere component in nakhlites (Swindle et al., 1986; Mathew et al., 1998; Murty et al., 1999; Gilmour et al., 2001). For MIL 03346, Nakhla and NWA 6148, degassing coupled with an interaction with ^{15}N-rich hydrothermal fluid and/or a possible contribution from the martian atmosphere could be the three processes needed to explain the nitrogen isotopic variations in the mesostasis.

Incorporation of a ^{15}N-rich component may also have increased the nitrogen isotopic ratios in the mesostasis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148. As stated before, a hydrothermal fluid has probably interacted with the mesostasis of nakhlites. Regarding, the distinct hydrogen content and isotopic ratios between martian meteorites, it suggests that multiple water reservoirs exist in the martian mantle (Barnes et al., 2020). Furthermore, the existence of those distinct reservoirs could be explained by the lack of mixing of the mantle during magma ocean stage (Barnes et al., 2020). If this isotopic heterogeneity is observed for hydrogen, it could also be the case for other volatile such as nitrogen. The hydrothermal fluid(s) that interact with the mesostasis of nakhlites could be enriched in ^{15}N because it sampled a distinct nitrogen reservoir on Mars, which inherited volatile elements from a different source than chassignite-nakhlite reservoir. Multiple objects formed in the outer solar system have a high $\delta^{15}N$ bulk value. Carbonaceous chondrites such as CR ($\delta^{15}N_{CR}$ = +103 to +184‰; Pearson et al., 2006; Alexander et al., 2012), CB and CH chondrites ($\delta^{15}N_{CB/CH}$ = +160 to +1000‰; Franchi et al., 1986; Sugiura et al., 2000; Marty et al., 2010) that exhibit $\delta^{15}N$ values similar to the highest values measured in nakhlites. A ^{15}N-rich hydrothermal fluid(s) could interact with the mesostasis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148 to explain their high nitrogen isotopic signatures.

V. Conclusions

Nitrogen contents and isotopic ratios have been measured by SIMS in Chassigny, and in inclusions and the msesostais of five nakhlites (MIL 03346, Nakhla, NWA 998, NWA 6148 and Y 000593). Olivine-hosted melt inclusions in Chassigny contain up to 1364 ppm of nitrogen with $\delta^{15}N$ values from –35 ± 41 to +73 ± 36 ‰ (with the exception of one inclusion that has a higher $\delta^{15}N$ value of +125 ± 43‰). At least two different sources have contributed to bring volatile elements to Chassigny's magma source (i.e., solar- and chondritic-like materials). The inclusions and the mesostasis of four nakhlites (MIL 03346, Nakhla, NWA 6148 and Y 000593) exhibit nitrogen content up to 943 ± 156 ppm with $\delta^{15}N$ values from –30 ± 37 to +348 ± 43 ‰. Degassing could explained the majority of the nitrogen isotopic values measured in the mesostasis of MIL 03346 and Nakhla. However, additional processes such as interaction with hydrothermal fluid(s), with the martian atmosphere and/or contribution from additional volatile source(s) have probably occurred, and could explain the variations of nitrogen signature observed in the mesostatsis of MIL 03346, Nakhla and NWA 6148.

VI. Supplementary materials

List of Supplementary Figures and Tables:

Fig. S1: Measured $^{14}N^{16}O^{-}/O_2^{-}$ ratios as a function of the known nitrogen contents (in ppm) of the reference glasses.

Fig. S2: Calculated $\delta^{15}N$ (from measured $^{15}N^{16}O^{-}/^{14}N^{16}O^{-}$ ratios) as a function of the known nitrogen concentration (log unit) of the reference glasses (with $\delta^{15}N_{ref}$ = –4 ± 1 ‰; Füri et al., 2018).

Fig. S3: BSE maps of the distribution of phosphorus in Nakhlites (section P-mount).

Fig. S4: High-resolution mass spectra at mass 31 in Nakhlites (Y 000593 meteorite).

Fig. S5: Backscattered electron images of one inclusion in Chassigny (section N1142).

Fig. S6: Backscattered electron images of two inclusions in Nakha (section N1137).

Table S1: Nitrogen content and isotopic compositions of Chassigny and Nakhlites.

Table S2: $^{27}Al^{-}$, $^{30}Si^{-}$, $^{14}N^{16}O^{-}$, $^{15}N^{16}O^{-}$ and $^{16}O_2^{-}$ intensities (in counts per second or cps) with the pressure in the analysis chamber, the primary ion beam intensity, $^{30}Si^{-}/^{16}O_2^{-}$ ratio and the secondary ion intensity ratio $^{14}N^{16}O^{-}/^{16}O_2^{-}$ used to derive the nitrogen content of the glassy melt inclusions of Chassigny.

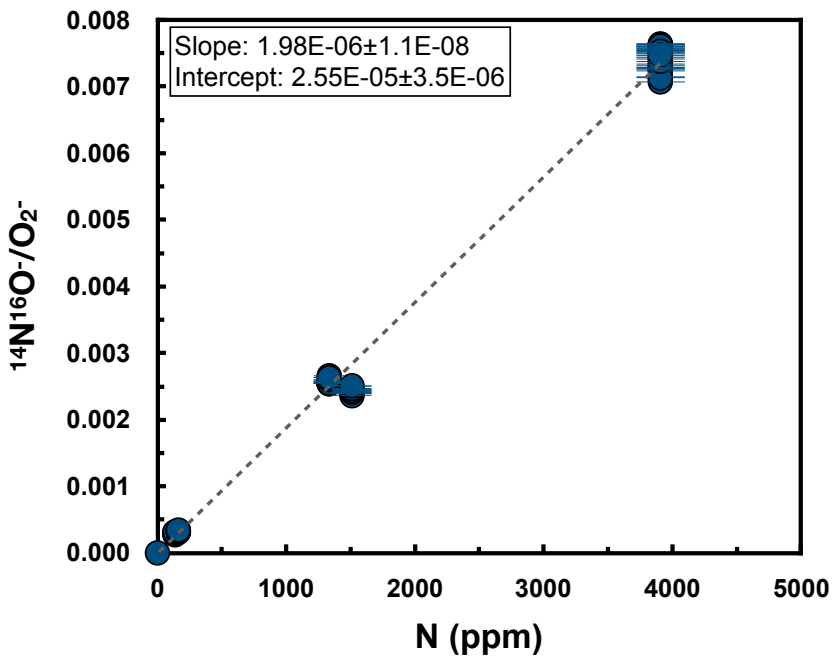


Fig. S1: Example of a calibration line for N concentration measured in the reference glasses during one SIMS session. Measured $^{14}N^{16}O^-/O_2^-$ ratios as a function of the known nitrogen contents (in ppm) of the reference glasses. Error bars indicate 2σ uncertainties. Data regressions were performed using Isoplot® (Vermeesch, 2018).

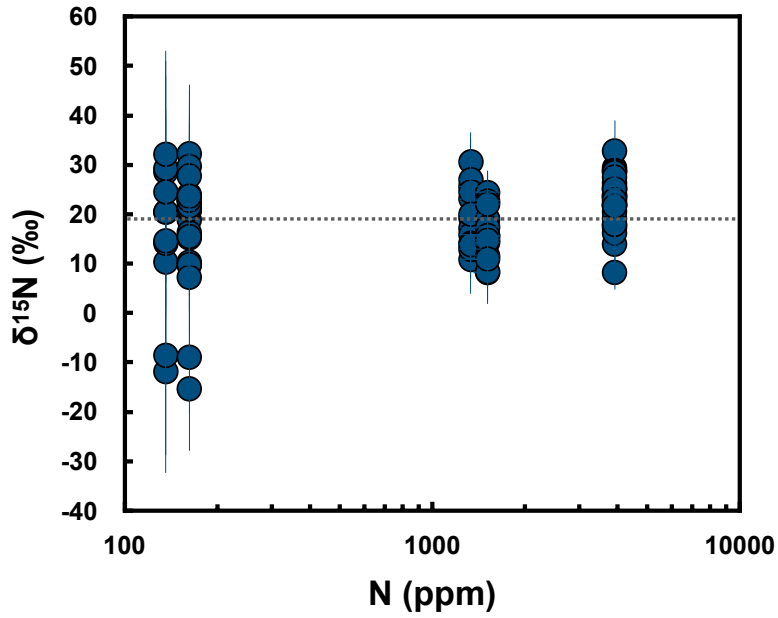


Fig. S2: Example of the N isotopic ratios measured in the reference glasses during one SIMS session. $\delta^{15}N$ as a function of nitrogen content for the calibrants used for SIMS measurements. Calculated $\delta^{15}N$ (from measured $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ ratios) as a function of the known nitrogen concentration (log unit) of the reference glasses (with $\delta^{15}N_{ref}$ = –4 ± 1 ‰; Füri et al., 2018). The dashed line indicates the weighted mean $\delta^{15}N$ value of +19 ± 1.5‰ for glasses containing ≥136 ppm N. Error bars indicate 2σ uncertainties of individual analyses.

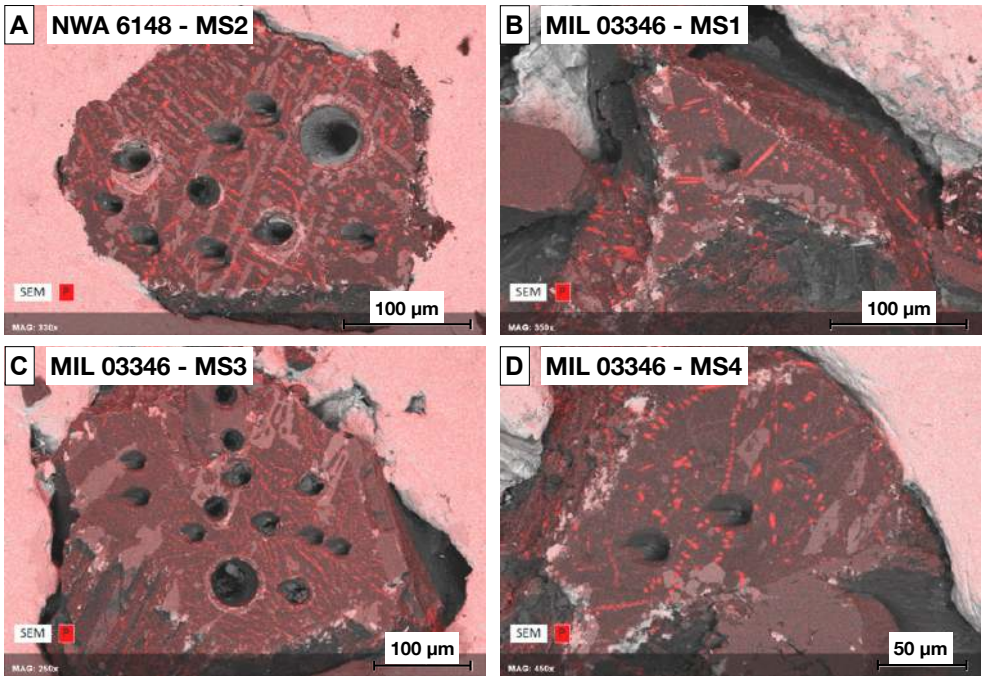


Fig. S3: BSE maps of the distribution of phosphorus in Nakhlites (section P-mount). (a) Mesostasis of NWA 6148. (b-d) Three different fragments of the mesostasis of MIL 03346.

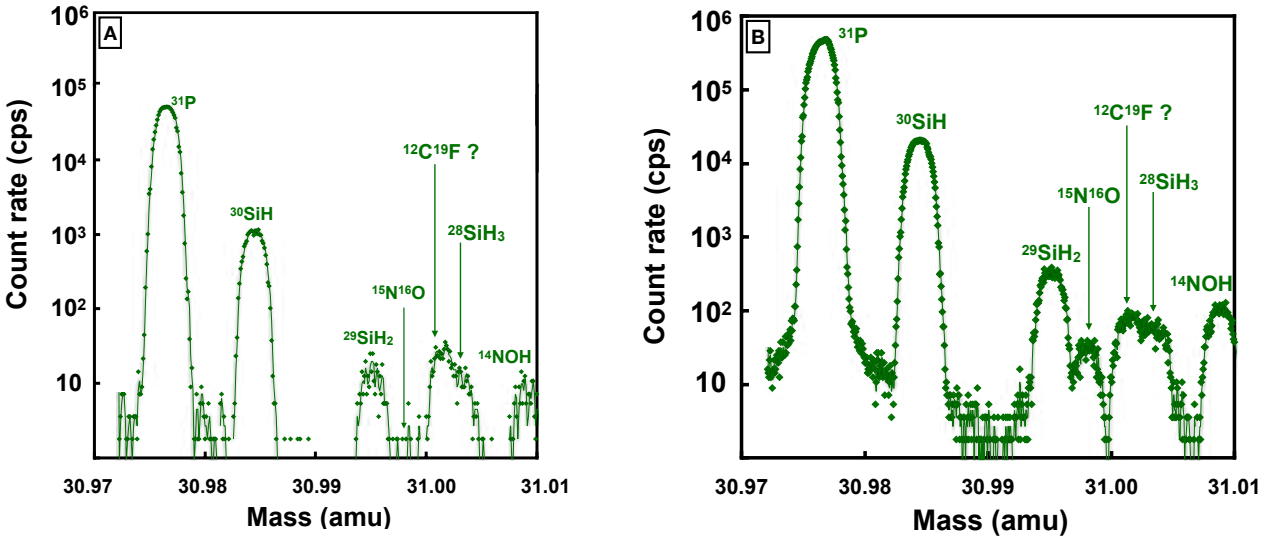


Fig. S4: High-resolution (MRP = 12000) mass spectra at mass 31 in Nakhlite Y 000593. (a) Mass spectrum in olivine. (b) Mass spectrum in the mesostasis. The presence of phosphates increases the intensity of the $^{31}P^-$ peak but has no incidence on the $^{15}N^{16}O^-$ signal.

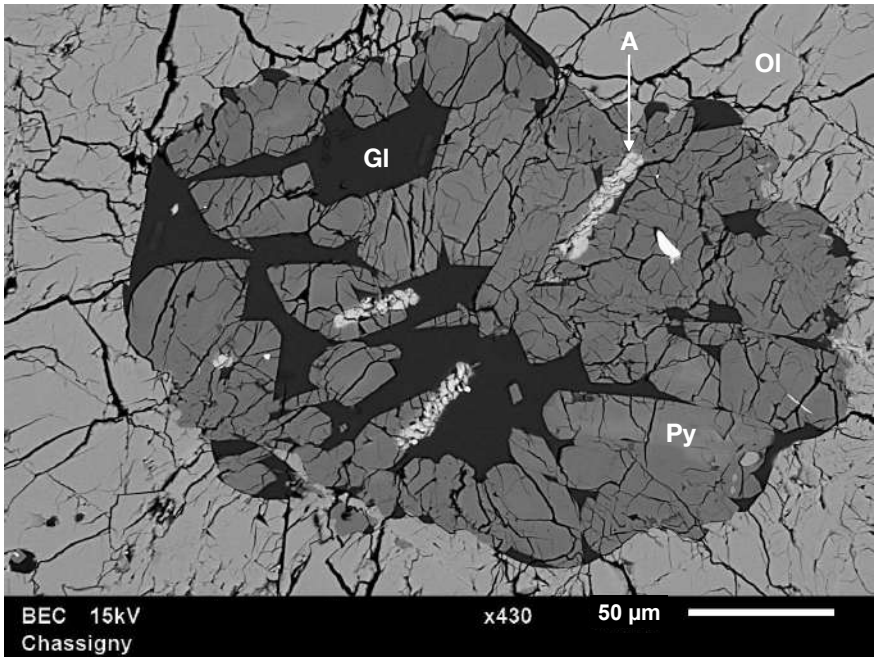


Fig. S5: Backscattered electron image of one inclusion in Chassigny (section N1142). The melt inclusion is partially crystallized by multiple minerals of apatite and pyroxene. A: apatite, Gl: glass, Ol: olivine, Py: pyroxene.

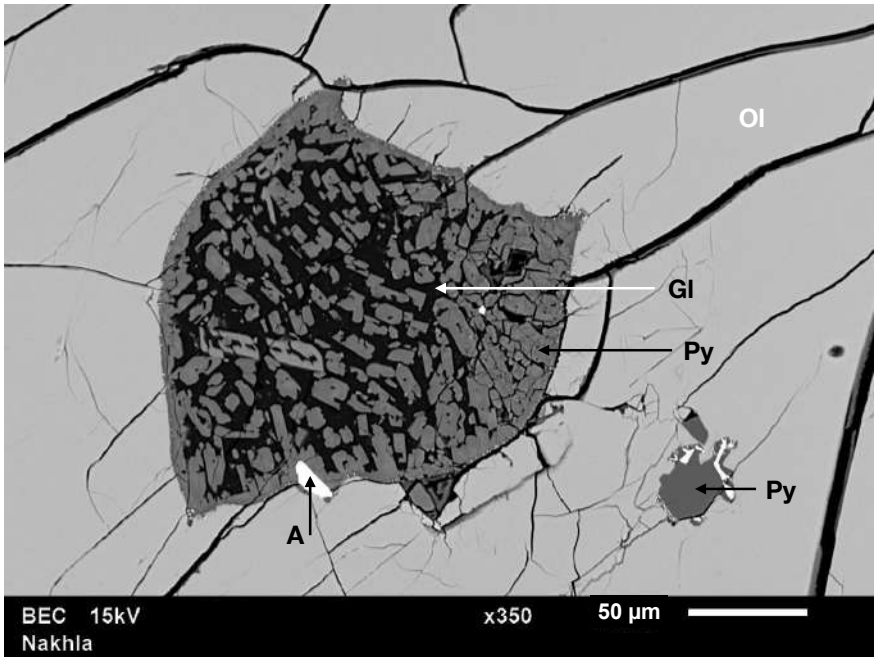


Fig. S6: Backscattered electron image of two inclusions in Nakha (section N1137). One melt inclusion is containing glass mixed with pyroxene and apatite. The second melt inclusion is smaller and totally crystallized by pyroxene and apatite grains. A: apatite, Gl: glass, Ol: olivine, Py: pyroxene.

Table S1: Nitrogen content and isotopic compositions ($\delta^{15}N$) measured in minerals, melt inclusions, and the mesostasis of Chassigny and Nakhlites.

Group	Meteorite	Museum/ Institution	Name	Phase	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	460 ± 39	-11 ± 24
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	987 ± 137	-14 ± 23
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	727 ± 35	-19 ± 30
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	708 ± 49	-28 ± 22
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	496 ± 33	-35 ± 41
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	772 ± 28	-6 ± 34
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	183 ± 14	-8 ± 25
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	424 ± 20	1 ± 34
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	467 ± 42	12 ± 24
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	712 ± 81	125 ± 43
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	485 ± 64	14 ± 42
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	180 ± 17	2 ± 23
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	319 ± 14	22 ± 33
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	372 ± 17	32 ± 28
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	1364 ± 71	39 ± 30
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	347 ± 54	46 ± 33
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	368 ± 28	47 ± 22
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	295 ± 47	53 ± 31
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	365 ± 26	60 ± 24
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	506 ± 18	64 ± 31
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	250 ± 19	73 ± 36
Chassignites	Chassigny	MNHN	2524sp2	Melt inclusion in olivine	317 ± 80	44 ± 62
Chassignites	Chassigny	MNHN	2524sp2	Melt inclusion in olivine	509 ± 162	27 ± 47
Chassignites	Chassigny	MNHN	2524sp2	Melt inclusion in olivine	777 ± 165	26 ± 28
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	53 ± 5	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	40 ± 2	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	39 ± 2	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	29 ± 9	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	26 ± 18	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	26 ± 5	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	17 ± 2	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	15 ± 1	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	14 ± 5	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	13 ± 5	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	9 ±1	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Melt inclusion in olivine	6 ± 1	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Olivine	< 20 ppm	-
Chassignites	Chassigny	NMW	N1142	Pyroxene	< 35 ppm	-
Chassignites	Chassigny	MNHN	2524sp1	Olivine	< 1 ppm	-
Chassignites	Chassigny	MNHN	2524sp1	Pyroxene	< 13 ppm	-

Group	Meteorite	Museum/ Institution	Name	Phase	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	161 ± 12	204 ± 36
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	354 ± 11	187 ± 34
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	251 ± 33	338 ± 42
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	284 ± 7	198 ± 39
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	226 ± 9	219 ± 27
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	324 ± 39	213 ± 32
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	398 ± 45	15 ± 25
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	422 ± 67	64 ± 26
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	325 ± 29	90 ± 42
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	106 ± 11	73 ± 40
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	350 ± 22	116 ± 28
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	427 ± 30	218 ± 33
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	577 ± 60	84 ± 18
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Mesostasis	362 ± 47	104 ± 34
Nakhlites	MIL 03346	NASA	P-Mount	Olivine	< 2	

Group	Meteorite	Museum/ Institution	Name	Phase	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis glass	52 ± 2	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis glass	421 ± 17	-2 ± 35
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis glass	84 ± 7	-30 ± 37
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis glass	252 ± 14	169 ± 69
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis glass	334 ± 13	67 ± 25
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis glass	177 ± 39	38 ± 27
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis glass	54 ± 7	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	180 ± 19	71 ± 35
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	146 ± 32	131 ± 35
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	140 ± 27	40 ± 27
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	150 ± 11	86 ± 63
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	269 ± 25	152 ± 49
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	181 ± 32	41 ± 27
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	100 ± 6	57 ± 39
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	53 ± 13	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	52 ± 3	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	29 ± 3	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	29 ± 1	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	22 ± 3	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	19 ± 2	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Mesostasis	5 ± 1	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Inclusion in olivine	5.1 ± 0.7	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Olivine	< 1	-
Nakhlites	Nakhla	NMW	N1137	Pyroxene	< 1	-
Nakhlites	Nakhla	NASA	P-Mount	Olivine	0	-
Nakhlites	Nakhla	NASA	P-Mount	Pyroxene	1.4 ± 0.1	-

Group	Meteorite	Museum/ Institution	Name	Phase	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)
Nakhlites	NWA 6148	NASA	P-Mount	Melt inclusion in pyroxene	36.7 ± 2.6	-
Nakhlites	NWA 6148	NASA	P-Mount	Mesostasis	224 ± 9	348 ± 43
Nakhlites	NWA 6148	NASA	P-Mount	Mesostasis	126 ± 7	308 ± 33
Nakhlites	NWA 6148	NASA	P-Mount	Mesostasis	387 ± 36	179 ± 23
Nakhlites	NWA 6148	NASA	P-Mount	Mesostasis	54 ± 11	-
Nakhlites	NWA 6148	NASA	P-Mount	Pyroxene	2.6 ± 0.2	-

Group	Meteorite	Museum/ Institution	Name	Phase	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)
Nakhlites	NWA 998	NASA	P-Mount	Mesostasis	0.3 ± 0.04	-
Nakhlites	NWA 998	NASA	P-Mount	Mesostasis	0.3 ± 0.1	-
Nakhlites	NWA 998	NASA	P-Mount	Mesostasis	3.2 ± 0.2	-
Nakhlites	NWA 998	NASA	P-Mount	Mesostasis	3.8 ± 0.4	-
Nakhlites	NWA 998	NASA	P-Mount	Mesostasis	43.2 ± 5.1	-
Nakhlites	NWA 998	NASA	P-Mount	Mesostasis	5.8 ± 0.3	-

Group	Meteorite	Museum/ Institution	Name	Phase	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Inclusion in olivine	531 ± 148	25 ± 42
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Inclusion in pyroxene	330 ± 58	77 ± 19
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Melt inclusion in pyroxene	7.1 ± 0.4	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	2.7 ± 0.2	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	18.2 ± 2.1	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	943 ± 156	100 ± 43
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	732 ± 18	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	107 ± 12	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	55.2 ± 4.8	37 ± 57
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	24.9 ± 2.2	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Mesostasis	55.1 ± 2.9	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Olivine	< 1.2	-
Nakhlites	Y 000593	NASA	P-Mount	Pyroxene	< 0.6	-

Table S2: $^{27}Al^-$, $^{30}Si^-$, $^{14}N^{16}O^-$, $^{15}N^{16}O^-$ and $^{16}O_2^-$ intensities (in counts per second or cps) with the pressure in the analysis chamber, the primary ion beam intensity, $^{30}Si^-/^{16}O_2^-$ ratio and the secondary ion intensity ratio $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ used to derive the nitrogen content of the glassy melt inclusions of Chassigny.

Sample	Phase	Pressure (mbar)	Ip (nA)	$^{27}Al^-$ (cps)	$^{30}Si^-$ (cps)	$^{16}O_2^-$ (cps)	$^{30}Si^-$ / $^{16}O_2^-$	$^{14}N^{16}O^-$ (cps)	$^{15}N^{16}O^-$ (cps)	$^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$	N (ppm)	$\delta^{15}N$ (‰)
N1142	Melt inclusion	4.8E-09	9.6	2.07E+04	3.34E+06	7.80E+06	4.28E-01	20351	78	2.61E-03	1364 ± 71	39 ± 30
N1142	Melt inclusion	8.5E-09	8.3	6.52E+04	3.14E+06	1.02E+07	3.08E-01	19968	74	1.96E-03	987 ± 137	-14 ± 23
N1142	Melt inclusion	3.4E-09	3.4	-	1.30E+06	1.14E+07	1.14E-01	16159	60	1.42E-03	708 ± 49	-28 ± 22
N1142	Melt inclusion	7.3E-09	9.4	2.64E+05	4.33E+06	9.06E+06	4.78E-01	13821	58	1.53E-03	712 ± 81	125 ± 43
N1142	Melt inclusion	7.7E-09	9.2	4.53E+04	3.29E+06	9.13E+06	3.60E-01	13915	52	1.52E-03	772 ± 28	-6 ± 34
2524sp2	Melt inclusion	1.0E-08	10.3	1.34E+06	2.85E+06	8.81E+06	3.24E-01	12845	49	1.46E-03	777 ± 165	26 ± 28
N1142	Melt inclusion	7.1E-09	9.6	6.38E+03	2.95E+06	8.80E+06	3.35E-01	12031	45	1.37E-03	727 ± 35	-19 ± 30
N1142	Melt inclusion	7.3E-09	9.4	3.34E+05	4.87E+06	1.09E+07	4.47E-01	10481	43	9.62E-04	506 ± 18	64 ± 31
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.0	-	1.45E+06	9.32E+06	1.56E-01	8797	34	9.44E-04	467 ± 42	12 ± 24
N1142	Melt inclusion	3.5E-09	5.0	-	1.21E+06	1.11E+07	1.09E-01	8297	34	7.45E-04	365 ± 26	60 ± 24
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.0	-	1.30E+06	1.16E+07	1.12E-01	8385	33	7.24E-04	372 ± 17	32 ± 28
2524sp2	Melt inclusion	1.2E-08	10.1	9.14E+04	1.37E+06	8.96E+06	1.53E-01	8275	32	9.24E-04	509 ± 162	27 ± 47
N1142	Melt inclusion	3.5E-09	5.1	-	1.14E+06	1.10E+07	1.04E-01	7824	31	7.12E-04	347 ± 54	46 ± 33
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.1	-	8.91E+05	8.07E+06	1.10E-01	8051	30	9.97E-04	460 ± 39	-11 ± 24
N1142	Melt inclusion	4.1E-09	5.0	-	1.19E+06	9.77E+06	1.22E-01	7221	29	7.39E-04	368 ± 28	47 ± 22
N1142	Melt inclusion	7.6E-09	9.6	1.04E+04	2.78E+06	8.62E+06	3.23E-01	7296	27	8.46E-04	424 ± 20	1 ± 34
N1142	Melt inclusion	9.3E-09	8.5	1.52E+05	2.74E+06	7.01E+06	3.91E-01	6709	25	9.57E-04	496 ± 33	-35 ± 41
2524sp2	Melt inclusion	1.2E-08	10.1	1.24E+05	1.27E+06	9.67E+06	1.31E-01	5868	23	6.07E-04	317 ± 80	44 ± 62
N1142	Melt inclusion	8.1E-09	9.4	4.37E+04	2.71E+06	9.57E+06	2.83E-01	5745	22	6.00E-04	319 ± 14	22 ± 33
N1142	Melt inclusion	7.9E-09	9.6	2.33E+05	2.80E+06	5.63E+06	4.97E-01	4827	19	8.57E-04	485 ± 64	14 ± 42
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.0	-	1.21E+06	1.26E+07	9.66E-02	4613	18	3.67E-04	183 ± 14	-8 ± 25
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.0	-	1.05E+06	1.25E+07	8.42E-02	4522	17	3.61E-04	180 ± 17	2 ± 23
N1142	Melt inclusion	7.9E-09	9.4	7.60E+05	3.74E+06	5.55E+06	6.74E-01	3108	12.5	5.60E-04	295 ± 47	53 ± 31
N1142	Melt inclusion	3.5E-09	5.1	-	1.08E+06	5.96E+06	1.82E-01	2854	12	4.79E-04	250 ± 19	73 ± 36
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.0	-	1.03E+06	1.21E+07	8.51E-02	1365	6	1.12E-04	53 ± 5	-
N1142	Melt inclusion	7.6E-09	9.2	6.68E+04	2.52E+06	1.37E+07	1.84E-01	975	5	7.12E-05	29 ± 9	-
N1142	Melt inclusion	3.3E+00	5.0	-	1.03E+06	1.24E+07	8.32E-02	974	4	7.87E-05	39 ± 2	-
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.0	-	1.30E+06	8.01E+06	1.62E-01	675	3	8.43E-05	40 ± 2	-
N1142	Melt inclusion	8.1E-09	9.2	7.73E+05	2.03E+06	5.32E+08	3.82E-03	205	3	3.85E-07	13 ± 5	-
N1142	Melt inclusion	5.2E-09	9.8	6.70E+04	2.77E+06	9.69E+06	2.86E-01	483	2	4.98E-05	26 ± 5	-
N1142	Melt inclusion	8.0E-09	9.8	1.01E+06	2.15E+06	6.78E+06	3.17E-01	363	2	5.35E-05	26 ± 18	-
N1142	Melt inclusion	3.4E-09	5.1	-	1.29E+06	9.38E+06	1.38E-01	337	2	3.59E-05	17 ± 2	-
N1142	Melt inclusion	3.4E-09	5.1	-	1.10E+06	1.36E+07	8.07E-02	429	2	3.16E-05	15 ± 1	-
N1142	Melt inclusion	3.3E-09	5.0	-	9.89E+05	1.22E+07	8.11E-02	226	1	1.85E-05	9 ±1	-
N1142	Melt inclusion	3.5E-09	5.1	-	1.01E+06	8.09E+06	1.25E-01	236	1	2.92E-05	14 ± 5	-
N1142	Melt inclusion	6.5E-09	9.0	9.49E+04	3.76E+06	6.24E+06	6.03E-01	68	0.4	1.09E-05	6 ± 1	-
N1142	Olivine	7.7E-09	9.5	-6.56E+04	1.60E+06	1.10E+07	1.45E-01	336	1	3.05E-05	< 20 ppm	-
2524sp1	Olivine	8.1E-10	4.9	-2.01E+04	1.90E+06	1.40E+07	1.36E-01	2	0.05	1.43E-07	< 1 ppm	-
N1142	Pyroxene	6.5E-09	9.0	9.49E+05	3.76E+06	6.24E+06	6.03E-01	782	1	1.25E-04	< 35 ppm	-
2524sp1	Pyroxene	7.7E-10	4.9	8.70E+05	1.50E+06	1.00E+07	1.50E-01	223	1	2.23E-05	< 13 ppm	-

CHAPITRE 5

Les aubrites

Table des matières

I. Description générale des aubrites **143**

II. Modèles et âges de formation des aubrites **143**

III. L'importance d'étudier les aubrites **145**

IV. Analyses et limites rencontrées lors de la thèse **145**

1) Mesure de l'azote sous la forme $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$ 147

2) Mesure de l'azote sous la forme $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ 147

V. Conclusion **147**

I. Description générale des aubrites

Les aubrites (~50 météorites répertoriées) sont des météorites différenciées très réduites (e.g., Keil, 1989; Mittlefehldt et al., 1998, 2004; Krot et al., 2004; Keil, 2010). Elles sont principalement formées d'enstatite (pyroxène; 75 à 98 vol.%), de plagioclase, de diopside (pyroxène), de forstérite (olivine), et d'alliages métalliques de fer-nickel qui peuvent être enrichis en silicium (e.g., Watters et Prinz, 1979; Casanova et al., 1993). Certaines aubrites contiennent des plages de métal atteignant des tailles de 1.5 cm de diamètre (Casanova et al., 1993).

La plupart des aubrites sont des brèches fragmentaires ou des brèches de régolithe. Seules six aubrites ne sont pas considérées comme des brèches : Shallowater (Foshag, 1940; Keil et al., 1989), LAP 02233 (Antarctic Meteorite Newsletter, 2003, 2004), LAP 03719 (McCoy et al., 2005), Mount Egerton (Watters et Prinz, 1980; Casanova et al., 1993), NWA 4832 (Bunch et Wittke, 2009) et NWA 5217 (Bunch et al., 2008; Bunch et Wittke, 2009).

II. Modèles et âges de formation des aubrites

Des matériaux similaires aux chondrites à enstatite sont considérés comme les matériaux d'origine à partir desquels les aubrites se seraient formées (Keil, 2010). Cependant, il n'y a pas de lien direct établit à ce jour entre les aubrites et les chondrites à enstatite de type EH ou EL. Les aubrites se seraient formées dans des conditions extrêmement réductrices et proviennent d'un emplacement tout à fait unique dans la nébuleuse solaire (Keil, 1968; Watters et Prinz, 1979; Keil, 2010). En effet, en se basant sur le degré élevé de réduction des chondrites à enstatite, ces météorites se seraient formées à moins de 1 UA du Soleil, ou même plus proche du Soleil que la planète Mercure (0.4 UA), où la pression partielle d'hydrogène était élevée rendant le milieu très réducteur.

La formation des aubrites est débattue. Les aubrites ne seraient pas formées par des processus magmatiques, mais par condensation à partir du gaz du disque d'accrétion (Wasson et Wai, 1970; Richter et al.,1979, Sears, 1980; Kurat, 1988; Varela et al.,1997). À l'inverse Wasson et Wai (1970) ont proposé que les aubrites et les chondrites à enstatite se soient formées sur un seul et même corps parent. Biswas et al. (1980) en analysant les éléments traces dans des aubrites et des chondrites à enstatite ont également proposé qu'elles provenaient du même corps parent. Cependant, la présence de clastes pyroxénitiques non bréchiques dans Norton County ont permis de confirmer l'origine planétaire des aubrites. Plusieurs études ont proposé que la surface de Mercure puisse être principalement composée d'enstatite, de plagioclase, de diopside et de sulfure (Lucey et Bell 1989; Burbine et al., 2002). Bien que ces auteurs notent que ces compositions sont similaires à celles des aubrites, ils ne proposent pas que les aubrites soient des éjectas d'impact de Mercure. Les caractéristiques minéralogiques, pétrographiques, chimiques et isotopiques des aubrites sont cohérentes avec une origine commune, à partir d'un même corps parent (Aubrite Parent Body ou AuPB). Cependant, les études minéralogiques et chimiques de Shallowater ont permis à Keil et al. (1989) de proposer que cette aubrite proviendrait d'un deuxième corps parent. En effet, son histoire de refroidissement en trois étapes très inhabituelle et différentes des autres aubrites, suggère une origine d'un corps parent distinct (Keil et al., 1989).

Des études ont également proposé des relations génétiques potentielles entre différentes classes de météorites en se basant sur les trois isotopes de l'oxygène (^{16}O, ^{17}O, ^{18}O; Clayton, 1993, 2004). Les aubrites sont placées proche de la ligne de fractionnement terrestre (Figure 5.1; Clayton et Mayeda, 1996; Newton et al., 2000; Miura et al., 2007), avec des compositions isotopiques en oxygène similaires aux roches terrestres (Clayton et al., 1984). Les données de l'oxygène indiquent une relation génétique étroite entre les aubrites et les matériaux de type chondrite à enstatite, bien que les aubrites ne se soient pas formées à partir de chondrites EH ou EL connues (Keil, 2010).

Seules quelques études chronologiques se basant sur le système I-Xe ont été réalisées, proposant un âge de formation pour Shallowater de 4566 ± 2 Ma, et Hohenberg et Pravdivtseva (2008) ont affiné cet âge à 4563.3 ± 0.4 Ma. Une autre aubrite (Thor Temiki) est supposée s'être formée 0.06 à 1.5 Ma avant Shallowater (Busfield et al., 2008). Malgré le fait que Shallowater peut provenir d'un second corps parent, les aubrites se sont formées à partir d'un ou plusieurs corps parent qui se seraient différenciés dans les premiers millions d'années après la formation des CAIs.

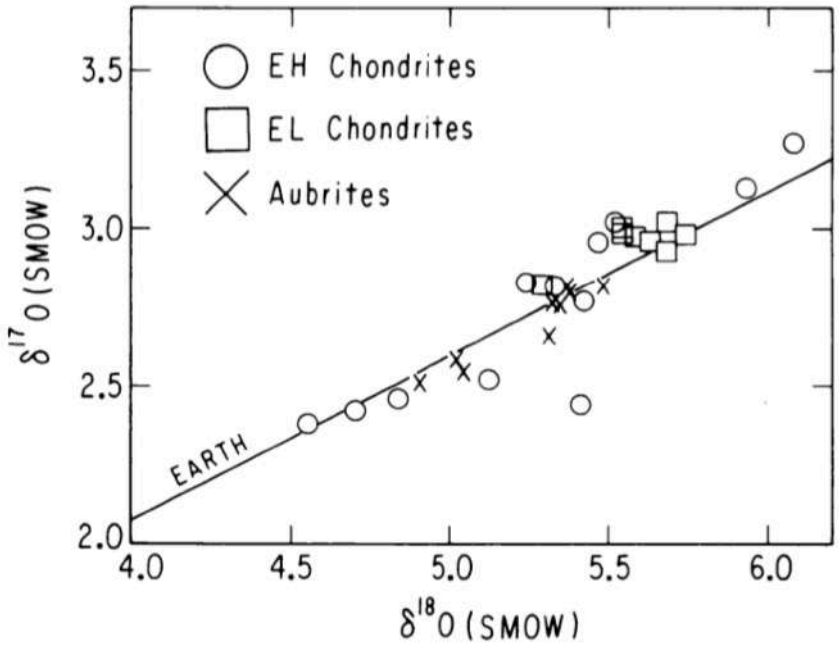


Figure 5.1 : Diagramme des trois isotopes de l'oxygène, $\delta^{17}O$ (‰) en fonction du $\delta^{18}O$ (‰) mesurés dans des chondrites à enstatite (type EH et EL) et dans neuf aubrites (Bishopville, Bustee, Cumberland Falls, Khor Temiki, Mayo Belwa, Norton County, Peña Blanca Spring, Pesyanoe, Shallowater; Clayton et Mayeda, 1984). La TFL (ou *Terrestrial Fractionnation Line*) indiquée « Earth » sur le graphique représente la droite de fractionnement terrestre avec une pente de 0.52.

III. L'importance d'étudier les aubrites

Les aubrites sont des achondrites qui se sont donc formées très tôt dans l'histoire du système solaire. Elles pourraient ainsi conserver un enregistrement de la chronologie et de la source(s) des éléments volatils (N) accrétés dans la zone la plus interne du disque d'accrétion. À ce jour, il n'existe pas de données en roche totale ou *in-situ* de l'azote dans les aubrites. Les aubrites et les chondrites à enstatite sont supposées contenir des quantités importantes d'azote (~ 500 ppm N; Kung et Clayton, 1978; Grady et al., 1986), car elles contiennent des phases telles que l'osbornite (TiN) et la sinoite (Si_2N_2O) respectivement (Fogel, 1994). De plus, plusieurs études essayant de reproduire expérimentalement la différentiation planétaire ont mis en évidence la présence d'azote dans des phases métalliques, et que la solubilité de l'azote dans dans les liquides métalliques dépend de la pression, de la température et de la fugacité en oxygène (Roskosz et al., 2013; Speelmans et al., 2018; Grewal et al., 2019). Des mesures *in-situ* de l'azote par microsonde ionique dans des aubrites permettraient de mesurer la répartition de l'azote dans les différentes phases qui les composent (i.e., inclusions vitreuses, verre et métal) pour déterminer la source(s) de l'azote dans les aubrites.

IV. Analyses et limites rencontrées lors de la thèse

Au cours de cette thèse, j'ai entrepris de mesurer l'azote dans Aubres, Norton County et Shallowater. Norton County et Aubres sont deux brèches fragmentaires provenant du même corps parent (AuPB ou corps parent des aubrites). On trouve dans les enstatites de Aubres et Norton County des inclusions vitreuses riches en silicium que l'on souhaitait analyser (Okada et al., 1988; Varela et al., 1998).

Aubres est une roche bréchique majoritairement constituée de grains d'enstatite mesurant jusqu'à 1 cm, enchâssés dans une matrice d'enstatite à grains fins. Elle contient également en plus faible proportion du plagioclase, du diopside, de la forstérite, de la troïlite, du fer métallique et du verre d'origine magmatique (Watters et Prinz, 1979; Casanova et al., 1993; Varela et al., 1998).

Norton County est l'aubrite la plus étudiée parce qu'il y a beaucoup de matériel disponible (~1 tonne). Il s'agit d'une brèche d'impact contenant des fragments lithiques d'origine magmatique et d'impact. Du métal est également présent dans cette météorite, la minéralogie et la composition en éléments trace des métaux et des nodules métalliques suggèrent que le métal n'est pas issu d'une cristallisation fractionnée lors de la formation d'un noyau. Il s'agirait plutôt d'une fraction de Fe-Ni métallique résiduel qui, lors de la fusion partielle d'un précurseur similaire aux chondrites à enstatites, ne se serait pas complètement séparé des silicates (Casanova et al., 1993).

Pour finir, Shallowater est une orthopyroxénite non bréchique à gros grains qui se compose à 80 % de macro-cristaux d'ortho-enstatite pouvant atteindre 4.5 cm de longueur (Figure 5.2; Foshag, 1940; Keil et al., 1989). Aucune inclusion vitreuse ou de verre n'a été observé dans cette aubrite.

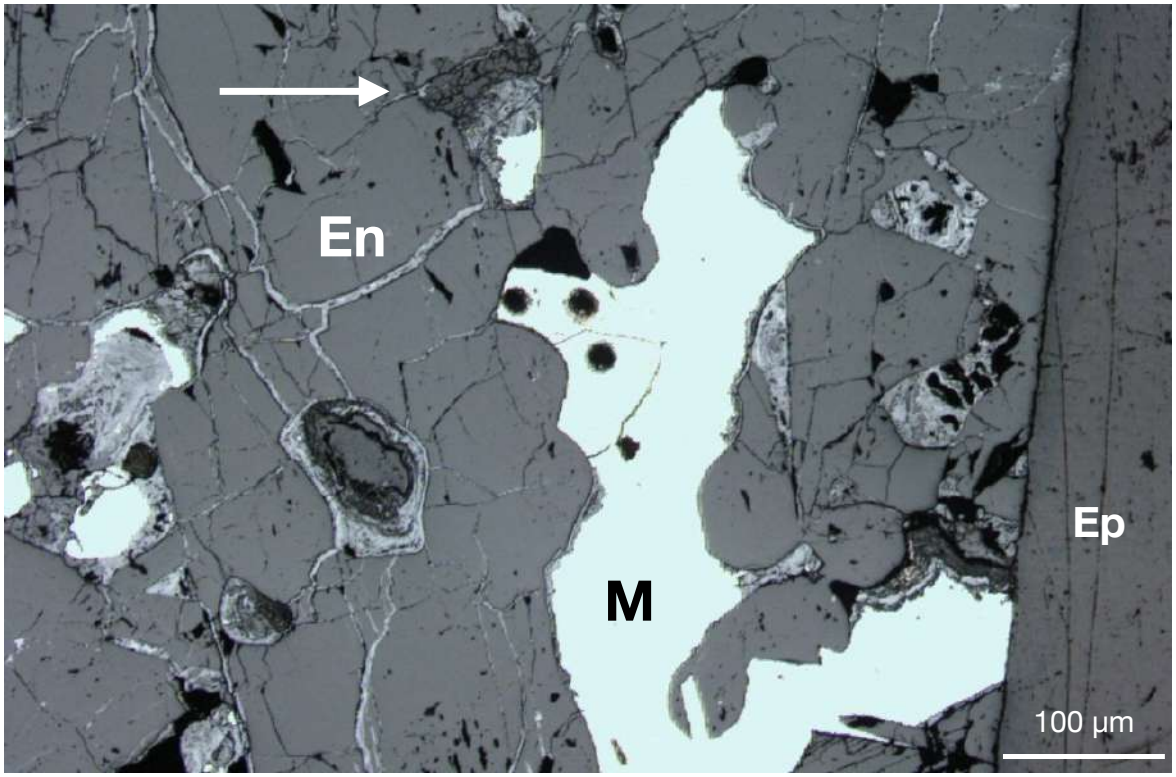


Figure 5.2 : Images au microscope optique de Shallowater. La flèche blanche indique les interstices composés d'un assemblage d'enstatite, de forstérite, de plagioclase, de troïlite et de schreibersite. En : enstatite, Ep : epoxy, M: métal.

Pour réaliser cette étude, nous avons demandé des échantillons de ces trois aubrites au Muséum de Washington (Smithsonian Institution). Les échantillons que nous avons reçus étaient soit sous la forme de lame mince (Aubres et Norton County), soit de section épaisse (Shallowater). Lors de la caractérisation des aubrites au microscope électronique à balayage, aucune inclusion vitreuse ou verre interstitiel n'a été observé dans les trois échantillons. Cependant, des plages de métal de plusieurs centimètres sont présentes dans la section polie de Shallowater. Nous avons donc voulu mesurer l"azote sous forme NO^- dans les minéraux et sous la forme CN^- dans le métal. L'azote a été mesuré dans Norton County et Shallowater lors de deux sessions analytiques de sonde ionique. Malheureusement, la lame mince de Aubres s'est fracturée quand elle a été placée dans le banc à dégazer, rendant son étude impossible.

1) Mesure de l'azote sous la forme $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$

Lors des analyses de l'azote dans les minéraux de Norton County, le signal de $^{14}N^{16}O^-$ et $^{15}N^{16}O^-$ augmentait drastiquement avec la profondeur. Cette augmentation du signal d'azote était couplée à une baisse du signal de silicium. L'augmentation du signal d'azote avec la profondeur est considéré comme lié à la présence de résine entre l'échantillon et la lame de verre, rendant l'analyse de l'azote impossible. Pour les mesures de l'azote dans les minéraux de Shallowater, un problème de compensation des charges n'a pas permis de mesurer l'azote. Malgré l'augmentation de la couche de carbone sur l'échantillon et l'intensité des électrons, il n'a pas été possible de d'analyser cette section.

2) Mesure de l'azote sous la forme $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$

La mesure de l'azote dans le métal a uniquement été effectuée sur Shallowater, le seul échantillon possédant du métal. À nouveau, il a été impossible d'effectuer des analyses pour Shallowater : les charges n'étaient pas compensées au niveau de la surface de l'échantillon par le canon à électrons. De plus, le signal d'azote ($^{12}C^{14}N^-$) n'était pas stable lors des analyses à cause de la présence d'inclusions de graphite dans le métal.

V. Conclusion

Afin de mesurer dans des conditions idéales, l'azote par sonde ionique dans les aubrites, il faudrait pouvoir préparer les échantillons nous-mêmes sans résine. L'idéal serait de polir les fragments d'aubrites avec de l'éthanol comme lubrifiant et de placer les morceaux polis dans une matrice d'indium qui est préalablement pressée dans une bague d'aluminium. De plus, il serait nécessaire de synthétiser des matériaux de référence « métallique », avec une composition chimique similaire au métal qui est présent dans les aubrites. De même, la composition isotopique de l'azote du matériau de référence devra être connue pour permettre de déterminer à la fois les teneurs et les rapports isotopiques de l'azote présent dans le métal des aubrites.

CHAPITRE 6

Conclusions et perspectives

Table des matières

I. Etude des angrites **151**
II. Etude des météorites martiennes **152**
III. Etude des aubrites **153**
IV. Conclusion générale **154**
V. Collaborations **155**

L'objectif principal de cette thèse était de mieux comprendre la chronologie de l'accrétion et la source des éléments volatils (i.e., hydrogène et azote) piégés dans les corps formés dans le système solaire interne. Pour répondre à cette question, nous avons analysé ces éléments par sonde ionique dans des météorites différenciées, qui proviennent de corps formés dans le système solaire interne.

I. Etude des angrites

Pour la première étude, nous nous sommes intéressés aux angrites qui sont des météorites différenciées provenant d'un corps parent (*APB*) qui s'est formé dans le système solaire interne ~1.5 Ma après la formation des CAIs (Schiller et al., 2015; Kleine et al., 2012). Pour améliorer notre compréhension de l'origine et de l'évolution de l'azote et de l'hydrogène sur l'APB, nous avons mesuré les teneurs et les compositions isotopiques de ces éléments dans deux des plus anciennes angrites : D'Orbigny et Sahara 99555. Pour la mesure de l'azote, une attention particulière a dû être portée sur la présence éventuelle de (silico-)phosphates (i.e., tsangpoite) car la queue du pic du $^{31}P^-$ (masse 30.9738), venait augmenter le signal mesuré à la masse 30.9950 ($^{15}N^{16}O^-$), entraînant des valeurs de $\delta^{15}N$ biaisées. D'Orbigny et Sahara 99555 sont deux angrites volcaniques formées à 4563.51 ± 0.8 et 4564.07 ± 0.43 Ma respectivement (Tissot et al., 2017). L'azote et l'hydrogène ont été mesurés dans les inclusions vitreuses de ces deux angrites et dans le verre interstitiel de la météorite D'Orbigny. Le magma le plus primitif piégé dans les inclusions vitreuses des olivines riches en magnésium de D'Orbigny est caractérisé par des valeurs de $\delta^{15}N$ allant de 0 ± 25 à +56 ± 29‰ et des valeurs de δD comprises entre –348 ± 53 et –118 ± 31‰. Cela montre que la source de D'Orbigny a une composition isotopique en éléments volatils (N, H) similaire à celle des chondrites carbonées de type CM, dont les corps parents se seraient accrétés dans le système solaire externe. Les faibles teneurs en azote et en eau mesurées dans Sahara 99555 peuvent indiquer que le magma parent avait subit un dégazage plus important que D'Orbigny, ou alors que les deux angrites n'échantillonnent pas le même réservoir d'éléments volatils au sein du corps parent des angrites. Compte tenu de l'âge de cristallisation de D'Orbigny qui est très ancien, cela implique que des volatils ayant une composition isotopique similaire aux chondrites de type CM, vraisemblablement formés au-delà de l'orbite de Jupiter, étaient présents dans la région de formation des planètes telluriques au cours des ~4 premiers millions d'années qui ont suivi la formation des CAIs.

Pour mieux évaluer l'origine et la distribution de l'azote dans les corps différenciés du système solaire, il sera essentiel d'étudier des météorites supplémentaires, comme par exemple d'autres angrites ou encore les HEDs (Eucrite Howardite Diogenite). Comme évoqué précédemment, les teneurs en éléments volatils de D'Orbigny et Sahara 99555 sont différentes. Ils seraient interessants d'étudier NWA 1296, une angrite qui s'est formée à 4564.2 ± 0.45 Ma (Amelin et Irving, 2011) et qui a une composition en roche totale similaire à D'Orbigny et Sahara 99555 (Keil, 2012). Cela permettrait d'avoir des données supplémentaires pour mieux comprendre l'origine des éléments volatils piégés dans au sein du corps parent des angrites.

Les HEDs sont des achondrites dont le corps parent est l'astéroïde Vesta 4, qui s'est formé ~2Ma après la formation des CAIs (Schiller et al., 2011; Kleine et al., 2012). Vesta 4 est composé d'un noyau métallique, d'un manteau ultra-mafique et d'une croûte basaltique (Keil, 2002). Les eucrites et les diogenites représentent respectivement la croûte supérieure et la croûte inférieure de l'astéroïde (Mittlefehldt, 2015). Les mesures *in-situ* de l'azote dans les HEDs pourraient permettre de comparer la ou les source(s) des éléments volatils accrétés par Vesta 4 et les comparer avec l'APB. Pour le moment, il semble difficile de trouver des échantillons d'HEDs avec des inclusions vitreuses. Cependant, de nombreuses météorites possèdent du verre qui peut-être de nature magmatique ou d'impacts, ce qui pourrait nous renseigner sur la présence et la source de l'azote piégé au sein de Vesta 4.

II. Etude des météorites martiennes

La deuxième étude a été consacrée aux météorites martiennes et plus particulièrement à Chassigny et cinq différentes nakhlites. Mars étant considérée comme un embryon planétaire en raison de sa taille et de son accrétion rapide (Dauphas et Pourmand, 2011), elle représente ainsi un analogue de la Terre lors de son accrétion. Mars aurait atteint la moitié de sa taille très rapidement, en seulement ~1.8 millions d'années (Dauphas et Pourmand, 2011; Tang et Dauphas 2014). L'accrétion et la différenciation rapides de Mars en font ainsi un objet idéal pour comprendre la répartition des éléments volatils dans le système solaire interne au cours des premiers stades de formation planétaire (Nimmo et Kleine 2007; Kruijer et al., 2017; Bouvier et al., 2018; Kruijer et al., 2020). Les compositions isotopiques radiogéniques, les âges de formation (~1,34 Ga) et les âges d'éjection (~ 10 Ma) similaires des chassignites et des nakhlites suggèrent que ces deux groupes de météorites pourraient provenir du même réservoir sur Mars (Foley et al., 2005; Caro et al., 2008; Debaille et al., 2009; McSween, 2015; Cohen et al., 2017; Udry et Day, 2018; Udry et al., 2020). A cause d'une contamination en hydrogène des échantillons prêtés par la Muséum de Vienne suite à un polissage à l'eau, nous avons analysés uniquement l'azote dans des inclusions vitreuses de Chassigny et dans la mésostase des nakhlites. Les teneurs de l'azote piégé dans les inclusions vitreuses de Chassigny vont de 6 à 1364 ± 71 ppm et les valeurs de $\delta^{15}N$ varient de –35 ± 41 à +73 ± 36 ‰ (à l'exception d'une valeur de $\delta^{15}N$ de l'ordre de +125 ± 43 ‰). La signature de l'azote dans Chassigny est similaire à la signature des chondrites, il n'est pas possible d'isoler une source chondritique précise (i.e., chondrites à enstatite ou carbonées). Les teneurs de l'azote mesuré dans les inclusions et la mésostase de quatre nakhlites varient de 2.7 à 943 ± 156 ppm. Les nakhlites semblent moins préservées que Chassigny, car le rapport isotopique mesuré dans la mésostase varie de –30 ± 37 à +348 ± 43‰. Les valeurs hautes de $\delta^{15}N$ (> 150‰) dans la mésostase de MIL 03346, Nakhla et NWA 6148 ne peuvent pas être expliquées par du dégazage. Une interaction entre la mésostase et un fluide hydrothermal et/ou l'atmosphère martienne permettrait d'expliquer la variation isotopique observée au sein de ces trois nakhlites. Cette étude montre que de grandes quantités d'azote sont présentes dans le manteau martien. Plusieurs études ont montré que de multiples réservoirs d'eau subsistent dans le manteau martien (e.g., Barnes et al., 2020). Quand est-il de l'azote ?

Il serait interessant de mesurer l'azote dans d'autres échantillons de météorites martiennes comme les Shergottites par exemple. La météorite Yamato 980459 est une Shergottite qui contient des inclusions vitreuses et elle est supposée représenter un magma primitif de Mars. Son étude nous permettrait de comparer les teneurs (et les rapports isotopiques) de l'azote qu'elle renferme avec ceux mesurer dans Chassigny afin de mieux comprendre la distribution et l'origine(s) de l'azote piégé dans le manteau martien.

III. Etude des aubrites

Enfin, la troisième étude qui était consacrée à la répartition de l'azote dans les aubrites n'a pas pu aboutir suite à des problèmes analytiques détaillés dans le Chapitre 5. Il serait nécessaire d'avoir plusieurs fragments de différentes aubrites telles que Aubres, Norton County ou encore Shallowater afin de les préparer sans résine pour identifier les inclusions vitreuses, les minéraux et le métal afin de d'analyser les teneurs et les rapports isotopiques de l'azote dans ces différentes phases.

IV. Conclusion générale

Dans cette thèse, nous avons pu montrer que l'une des roches magmatiques les plus anciennes du système solaire, la météorite D'Orbigny, contient d'importantes quantités d'azote et d'hydrogène. Cela implique que le corps parent de cette météorite, dénommé APB, contenait des éléments volatils ayant une signature isotopique similaire aux chondrites carbonées de type CM. Ces volatils étaient donc présents au sein du système solaire interne seulement ~4 Ma après la formation des CAIs. Cette signature isotopique observée dans D'Orbigny est-elle également présente dans d'autres corps différenciés formés dans le système solaire interne ?

Pour essayer d'y répondre, nous avons analysés deux classes de météorites provenant de Mars: les chassignites et les nakhlites. Mars étant un embryon planétaire formé très tôt dans le système solaire interne, il est alors un objet clé pour comprendre la distribution des éléments volatils lors de la formation des corps planétaires. Pour la météorite Chassigny, il n'a pas été possible de contraindre la source de l'azote piégé au sein des inclusions magmatiques. La distribution des rapports isotopiques de l'azote ne permet pas de distinguer son origine entre des chondrites à enstatite ou carbonées. L'azote peut alors être distribué de manière hétérogène au sein de Mars, ce qui est en accord avec la variation des teneurs et des rapports isotopiques de l'hydrogène mesurés dans différentes roches martiennes. Cela suggère que différents matériaux de compositions distinctes en azote aient été piégés au sein de la source ayant formé Chassigny. Pour les nakhlites, il n'a pas été non plus possible de contraindre la source de l'azote car les phases analysées sont des phases secondaires, reflétant donc l'interaction avec des fluides hydrothermaux et/ou l'atmosphère martienne.

L'accrétion des éléments volatils par les corps planétaires est régie par la distance héliocentrique du corps lors de sa formation. En effet, la distribution et la préservation d'éléments volatils n'est pas la même entre le système solaire interne et externe à cause notamment des variations de température. De plus, les précurseurs des corps planétaires jouent un rôle important car chaque corps planétaire ne se forme pas à partir des mêmes matériaux. Même dans ce cas, la proportion de ces différents matériaux peut varier modifiant ainsi l'abondance et les signatures isotopiques des volatils. Enfin, d'autres processus ayant lieu pendant et après l'accrétion du corps planétaire peuvent affecter l'évolution des éléments volatils piégés au sein de celui-ci. En effet, des processus comme la différenciation planétaire, le dégazage d'un océan magmatique ou encore un impact géant comme celui ayant permis de former la Lune peuvent modifier les rapports isotopiques initiaux de l'azote au sein du noyau, du manteau, de la croûte et de l'atmosphère terrestre.

V. Collaborations

Pour conclure, au cours de cette thèse, j'ai pu également analyser l'azote et l'hydrogène à la sonde ionique dans des échantillons synthétiques et terrestres.

J'ai collaboré avec Célia Dalou (Chargée de recherche au CRPG) sur trois études différentes. La première étude a été publiée en 2019 dans le journal *Proceedings of National Academy of Sciences* (Annexe A) qui visait à mieux comprendre le comportement de l'azote lors de la différenciation planétaire. Les résultats principaux montrent que la valeur isotopique de l'azote du manteau silicaté pourrait avoir augmenté de l'ordre de ~20‰ pendant la différentiation planétaire en raison de la ségrégation de l'azote au sein du noyau. Une seconde étude est en review (Octobre 2021) au journal *Geochimica et Cosmochimica Acta*. Le but de ce projet était de mieux appréhender les effets du changement de spéciation sur le fractionnement isotopique de l'azote pendant la différentiation planétaire. Pour finir, la troisième étude vient d'être acceptée dans le journal *Geochemical Perspectives Letters*. L'objectif de cette étude était de contraindre le fractionnement de l'azote lors du dégazage d'un océan magmatique (Annexe B).

J'ai également collaboré avec Evelyn sur une étude publiée en 2021 au journal *Chemical Geology* (Annexe C). Nous avons mesuré les teneurs de l'azote dans des inclusions vitreuses piégées dans des olivines provenant du volcan Klyuchevskoy (Kamchatka). Ce papier a permis de mettre en évidence que les magmas alimentant le volcan Klyuchevskoy ont des concentrations absolues élevées en azote, par rapport à ceux qui alimentent la dorsale médio-océanique. Cela implique que de grandes quantités d'azote présentent dans les magmas de Klyuchevskoy et leur source mantellique proviennent de la plaque subductante, et que ces éléments « subductés » sont (partiellement) renvoyés dans la croûte et l'atmosphère terrestre par le biais du magmatisme d'arc.

Pour finir, j'ai collaboré avec Ko Fukuyama et Hiroyuki Kagi (Université de Tokyo) sur une étude actuellement en review à *Earth and Planetary Science Letters*. J'ai mesuré les teneurs en azote dans des échantillons synthétiques de bridgmanite afin de déterminer la solubilité de cet élément à des températures et teneurs en fer variables. Le but principal étant de comprendre quelle quantité d'azote peut être piégée dans le manteau inférieur terrestre.

Références bibliographiques

A

Abernethy, F.A.J., Verchovsky, A.B., Starkey, N.A., Anand, M., Franchi, I.A., Grady, M.M. (2013) Stable isotope analysis of carbon and nitrogen in angrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**, 1590–1606.

Abernethy, F.A.J., Verchovsky, A.B., Franchi, I.A. and Grady, M.M. (2018) Basaltic volcanism on the angrite parent body: Comparison with 4 Vesta. *Meteorit. Planet. Sci.* **53**, 375-393.

Adams, N. G. & Smith, D. (1981) 14N/15N isotope fractionation in the reaction N2H+ + N2: Interstellar significance. Astrophys. J. 247, L123–L125.

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

Albarede, F., et al. "Asteroidal impacts and the origin of terrestrial and lunar volatiles." *Icarus* 222.1 (2013): 44-52.

Alexander, C.O.D., Bowden, R., Fogel, M.L., Howard, K.T., Herd, C.D.K., Nittler, L.R. (2012) The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets. *Science* **337**, 721–723.

Alexander, C.M.O.D. (2017) The origin of inner Solar System water. *Philos. Tr. R. Soc. A*. **375**, 20150384.

Alexander C.M.O'D., Mckeegan K.D. and Altwegg K. (2018) Water reservoirs in small planetary bodies: Meteorites, asteroids, and comets. *Space Sci. Rev*. **214**, 36.

Amelin Y., Kaltenbach A., Iizuka T., Stirling C. H., Ireland T. R., Petaev M., and Jacobsen S. B. (2010) U–Pb chronology of the Solar System's oldest solids with variable 238U/235U. *Earth Planet. Sc. Lett.* **300**, 343–350.

Anders, E. and Grevesse, N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica et Cosmochimica acta*, **53**, 197-214.

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. Ac*ta **171**, 283-302.

Arpigny, C., Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemékers, D., Schulz, R., Stüwe, J.A., Zucconi, J.M. and Ilyin, I. (2003) Anomalous nitrogen isotope ratio in comets. *Science*, **301**, 1522-1524.

B

Baedecker, P.A. and Wasson, J.T. (1975) Elemental fractionations among enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **39**, 735-765.

Barnes, J.J., McCubbin, F.M., Santos, A.R., Day, J.M., Boyce, J.W., Schwenzer, S.P., Ott, U., Franchi, I.A., Messenger, S., Anand, M. and Agee, C.B. (2020) Multiple early-formed water reservoirs in the interior of Mars. *Nat. Geosci.* **13**, 260-264.

Barrat, J.A. and Bachèlery, P. (2019) La Réunion Island dunites as analogs of the Martian chassignites: Tracking trapped melts with incompatible trace elements. *Lithos*, **344**, 452-463.

Beck, P., Barrat, J.A., Gillet, P., Wadhwa, M., Franchi, I.A., Greenwood, R.C., Bohn, M., Cotten, J., van de Moortèle, B. and Reynard, B. (2006) Petrography and geochemistry of the chassignite Northwest Africa 2737 (NWA 2737). *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2127-2139.

Bergin E.A. and Cleeves L.I. (2018) Chemistry during the gas-rich stage of planet formation, in *Handbook of Exoplanets,* ed. by H., Deeg H. and J. Belmonte (Springer, Cham), 2221–2250.

Bermingham K.L., Füri, E., Lodders K., Marty, B. (2020) The NC-CC isotope dichotomy: Implications for the chemical and isotopic evolution of the early solar system. *Space Sci. Rev.* **216**, 1-29.

Bernadou, F., Gaillard, F., Füri, E., Marrocchi, Y. and Slodczyk, A. (2021) Nitrogen solubility in basaltic silicate melt-Implications for degassing processes. *Chem. Geol.* **573**, 120192.

Bischoff, A., Clayton, R.N., Markl, G., Mayeda, T.K., Palme, H., Schultz, L., Srinivasan, G., Weber, H.W., Weckwerth, G. and Wolf, D. (2000) Mineralogy, chemistry, noble gases, and oxygen-and magnesium-isotopic compositions of the angrite Sahara 99555. *Meteorit. Planet. Sci. Sup.* **35**, A27.

Bischoff, A. (2001) Meteorite classification and the definition of new chondrite classes as a result of successful meteorite search in hot and cold deserts. *Planet. Space Sci.* **49**, 769-776.

Biswas, S., Walsh, T., Bart, G. and Lipschutz, M.E., 1980. Thermal metamorphism of primitive meteorites—XL The enstatite meteorites: origin and evolution of a parent body.*Geochim. Cosmochim. Ac*ta, **44**, 2097-2110.

Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., Lis, D.C., Moreno, R., Colom, P., Henry, F., Herpin, F., Paubert, G. and Womack, M. (2006) Radio wavelength molecular observations of comets C/1999 T1 (McNaught-Hartley), C/2001 A2 (LINEAR), C/2000 WM1 (LINEAR) and 153P/Ikeya-Zhang. *Astron. Astrophys.* **449**, 1255-1270.

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

Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Swinyard, B., de Val-Borro, M., Crovisier, J., Hartogh, P., Lis, D.C., Moreno, R., Szutowicz, S., Lellouch, E. and Emprechtinger, M. (2012) Herschel measurements of the D/H and 16O/18O ratios in water in the Oort-cloud comet C/2009 P1 (Garradd). *Astron. Astr.*, **544**, 15.

Bockelée-Morvan, D., Calmonte, U., Charnley, S., Duprat, J., Engrand, C., Gicquel, A., Hässig, M., Jehin, E., Kawakita, H., Marty, B., Milam, S. (2015) Cometary isotopic measurements. *Space Sci. Rev.* **197**, 47-83.

Boctor, N.Z., Alexander, C.O.D., Wang, J. and Hauri, E. (2003) The sources of water in Martian meteorites: Clues from hydrogen isotopes. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **67**, 3971-3989.

Bogard, D.D. and Johnson, P. (1983) Martian gases in an Antarctic meteorite? *Science* **221**, 651-654.

Bogard, D.D., Hörz, F. and Johnson, P.H. (1986) Shock-implanted noble gases: An experimental study with implications for the origin of Martian gases in shergottite meteorites. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, **91**, E99-E114.

Bogard, D.D., Clayton, R.N., Marti, K., Owen, T. and Turner, G. (2001) Martian volatiles: isotopic composition, origin, and evolution. *Chronology and evolution of Mars*, 425-458.

Bonal, L., Huss, G.R., Krot, A.N., Nagashima, K., Ishii, H.A. and Bradley, J.P. (2010) Highly 15N-enriched chondritic clasts in the CB/CH-like meteorite Isheyevo. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta, **74**, 6590-6609.

Bonnano A., Schlattl H. and Paterno L. (2002) The age of the Sun and the relativistic corrections in the EOS. *Astronomy & Astrophysics* **390**, 1115–1118.

Boss A.P. (1996) Evolution of the solar nebula. III. Protoplanetary disks undergoing mass accretion. *Astrophys. J.* **469**, 906–920.

Boulliung, J., Füri, E., Dalou, C., Tissandier, L., Zimmermann, L. and Marrocchi, Y. (2020) Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **284**, 120-133.

Bouvier, L.C., Costa, M.M., Connelly, J.N., Jensen, N.K., Wielandt, D., Storey, M., Nemchin, A.A., Whitehouse, M.J., Snape, J.F., Bellucci, J.J. and Moynier, F. (2018) Evidence for extremely rapid magma ocean crystallization and crust formation on Mars. *Nature* **558**, 586-589.

Brandon, A.D., Walker, R.J., Morgan, J.W. and Goles, G.G. (2000) Re-Os isotopic evidence for early differentiation of the Martian mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 4083-4095.

Brandon, A. D., Puchtel, I. S., Walker, R. J., Day, J. M. D., Irving, A. J., & Taylor, L. A. (2012) Evolution of the martian mantle inferred from the 187Re–187Os isotope and highly siderophile element abundance systematics of shergottite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **76**, 206–235.

Brasser, R. and Morbidelli, A. (2013) Oort cloud and Scattered Disc formation during a late dynamical instability in the Solar System. *Icarus*, **225**, 40-49.

Brasser, R., Matsumura, S., Ida, S., Mojzsis, S.J. and Werner, S.C. (2016) Analysis of terrestrial planet formation by the grand tack model: system architecture and tack location. *Astrophys. J.* **821**, 75.

Brasser, R., Dauphas, N. and Mojzsis, S.J. (2018) Jupiter's influence on the building blocks of Mars and earth. *Geophys. Res. Lett.* **45**, 5908-5917.

Brearley, A.J. (2006) The action of water. *Meteorites and the early solar system II*, **943**, 587-624.

Briani, G., Gounelle, M., Marrocchi, Y., Mostefaoui, S., Leroux, H., Quirico, E. and Meibom, A. (2009) Pristine extraterrestrial material with unprecedented nitrogen isotopic variation. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, 10522-10527.

Brownlee, D., Tsou, P., Aléon, J., Alexander, C.M.D., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G.A., Bastien, R., Bland, P., Bleuet, P. and Borg, J. (2006) Comet 81P/Wild 2 under a microscope. S*cience*, **314**, 1711-1716.

Brownlee, D. (2014) The Stardust mission: analyzing samples from the edge of the solar system. *Annual Review of Earth Planet. Sc. Lett.* **42**, 179-205.
Browning, L.B., McSween Jr, H.Y. and Zolensky, M.E. (1996) Correlated alteration effects in CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta, **60**, 2621-2633.

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

Bunch, T.E. and Reid, A.M. (1975) The nakhlites Part I: Petrography and mineral chemistry. *Meteoritics*, **10**, 303-315.

Bunch, T.E., Irving, A.J., Wittke, J.H. and Kuehner, S.M. (2008) Zincian brezinaite and other rare minerals in two cumulate-textured aubrites from Northwest Africa. *Meteorit. Planet. Sci. Sup.* **43**, 5309.

Bunch, T., Wittke, J. (2009) Web site /http://www4.nau.edu/meteorite/index. htmlS.

Burbine, T.H., McCoy, T.J., Nittler, L.R., Benedix, G.K., Cloutis, E.A. and Dickinson, T.L. (2002) Spectra of extremely reduced assemblages: Implications for Mercury. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 1233-1244.

Burkhardt, C., Dauphas, N., Hans, U., Bourdon, B. and Kleine, T. (2019) Elemental and isotopic variability in solar system materials by mixing and processing of primordial disk reservoirs. *Geochim. Cosmochim. Acta* **261**, 145-170.

Busemann, H., Lorenzetti, S., Eugster, O. (2006) Noble gases in D'Orbigny, Sahara 99555 and D'Orbigny glass—Evidence for early planetary processing on the angrite parent body. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5403-5425.

Busfield, A., Turner, G. and Gilmour, J.D. (2008) Testing an integrated chronology: I-Xe analysis of enstatite meteorites and a eucrite. *Meteorit. Planet. Sci.* **43**, 883-897.

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

C

Cameron A. G. W. (1995) The first ten million years in the solar nebula. *Meteoritics* **30**, 133–161.

Canup, R.M. and Asphaug, E. (2001) Origin of the Moon in a giant impact near the end of the Earth's formation. *Nature*, **412**, 708-712.

Canup, R.M. (2004) Origin of the terrestrial planets and the Earth-Moon system. *Physics Today*, **57**, 56-62.

Carr, M.H. (2007) *The surface of Mars* (Vol. 6). Cambridge University Press.

Caro, G., Bourdon, B., Halliday, A.N. and Quitté, G. (2008) Super-chondritic Sm/Nd ratios in Mars, the Earth and the Moon. *Nature* **452**, 336-339.

Cartigny, P., Jendrzejewski, N., Pineau, F., Petit, E., Javoy, M. (2001) Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge. *Earth Planet. Sc. Lett.* **194**, 241–257.

Cartigny P (2005) Stable isotopes and the origin of diamond. *Elements* 1: 79-84

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

Casanova, I., Keil, K. and Newsom, H.E. (1993) Composition of metal in aubrites: Constraints on core formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 675-682.

Chambers, J.E. and Wetherill, G.W. (1998) Making the terrestrial planets: N-body integrations of planetary embryos in three dimensions. *Icarus*, **136**, 304-327.

Charnoz, S., Fouchet, L., Aleon, J., & Moreira, M. (2011). Three-dimensional lagrangian turbulent diffusion of dust grains in a protoplanetary disk: Method and first applications. *Astrophys. J.* **737**, 33.

Chaussidon M. (1988) Géochimie du soufre dans le manteau et la croûte océanique: apports de l'analyse isotopique in situ par sonde ionique. Vandoeuvre-les-Nancy, INPL.

Chaussidon M. and Liu M.-C. (2015) Early Solar System processes: from nebular gas to the precursors of the Earth, in *The early Earth: accretion and differentiation*, ed. by J. Badro and M. Walter (Geophysical Monograph 212), 1-26.

Clayton, R.N. (1993) Oxygen isotopes in meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **21**, 115-149.

Clayton, R.N. and Mayeda, T.K. (1996) Oxygen isotope studies of achondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 1999-2017.

Clayton, R. N. (2002) Self-shielding in the solar nebula. *Nature* **415**, 860–861.

Clayton, R.N. (2004) Oxygen in meteorites. Treatise on Geochemistry, Meteorites, Comets, Planets, vol. 1. Elsevier, 129–142.

Clement, M. S., Kaib, N. A., Raymond, S. N., Chambers, J. E., & Walsh, K. J. (2019). The early instability scenario: Terrestrial planet formation during the giant planet instability, and the effect of collisional fragmentation. *Icarus*, **321**, 778-790.

Chou C.-L. (1978) Fractionation of siderophile elements in the earth's upper mantle. *Proc. Lunar Sci. Conf. 9th*, 219–230.

Cohen, B.E., Mark, D.F., Cassata, W.S., Lee, M.R., Tomkinson, T. and Smith, C.L. (2017) Taking the pulse of Mars via dating of a plume-fed volcano. *Nat. Com.s*, **8**, 1-9.

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

Connolly Jr, H.C. and Jones, R.H., 2016. Chondrules: The canonical and noncanonical views. *Journal of Geophysical Research: Planets*, **121**, 1885-1899.

D

Dalou, C., Füri, 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.

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

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

Dauphas, N. and Pourmand, A. (2011) Hf–W–Th evidence for rapid growth of Mars and its status as a planetary embryo. Nature, **473**, 489.

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

Davis S. S. (2005) Condensation front migration in a protoplanetary nebula. *The Astrophysical Journal* **620**, 994–1001.

Davis, A.M. and Richter, F.M. (2014) Condensation and evaporation of solar system materials. *Meteorites and cosmochemical processes*, **1**, 335-360.

Day, J.M. and Moynier, F. (2014) Evaporative fractionation of volatile stable isotopes and their bearing on the origin of the Moon. *Philos. T. R. So. A*. **372**, 20130259.

Day, J.M.D., Tait, K.T., Udry, A., Moynier, F., Liu, Y. and Neal, C.R. (2018) Martian magmatism from plume metasomatized mantle. *Nat. Commun.* **9**, 4799.

Debaille, V., Brandon, A.D., Yin, Q.Z. and Jacobsen, B. (2007) Coupled 142 Nd–143 Nd evidence for a protracted magma ocean in Mars. *Nature*, **450**, 525-528.

Deligny, C., Füri, E. and Deloule, E. (2021) Origin and timing of volatile delivery (N, H) to the angrite parent body: Constraints from in situ analyses of melt inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **313**, 243-256.

Deloule, E., Albarede, F., Sheppard, S.M. (1991) Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **105**, 543–553.

Deloule, E., Robert, F. and Doukhan, J.C. (1998) Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrules: implications for the origin of water in the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3367-3378.

DeMeo, F.E. and Carry, B. (2014) Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt. *Nature*, ***505***, 629-634.

Desch S. J., Kalyaan A. and Alexander C. M. O. (2018) The Effect of Jupiter's Formation on the Distribution of Refractory Elements and Inclusions in Meteorites. *The Astrophysical Journal Supplement Series* **238**, 11.

Di Achille, G. and Hynek, B.M. (2010) Ancient ocean on Mars supported by global distribution of deltas and valleys. *Nat. Geosci.* **3**, 459-463.

Dodson-Robinson S.E., Willacy K., Bodenheimer P., Turner N.J., Beichman C.A. (2009) Ice lines, planetesimal composition and solid surface density in the solar nebula. *Icarus* **200**, 672–693.

Dominik, C. and Tielens, A.G.G.M. (1995) Resistance to rolling in the adhesive contact of two elastic spheres. *Philosophical Magazine A*, **72**, 783-803.

Drake, M. J., & Righter, K. (2002). Determining the composition of the Earth. *Nature*, **416**, 39.

Drążkowska, J., Alibert, Y., & Moore, B. (2016). Close-in planetesimal formation by pile-up of drifting pebbles. *Astron. Astrophys.* **594**, A105.

E

Ebel, D.S. and Grossman, L. (2000) Condensation in dust-enriched systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 339-366.

Ehlmann, B.L. and Edwards, C.S. (2014) Mineralogy of the Martian surface. *Annual Review of Earth and Planet. Sc. Lett.* **42**, 291-315.

Elkins-Tanton LT. (2011) Formation of early water oceans on rocky planets. *Astrophys. Space Sci.* **302**:359–64

Elkins-Tanton, L.T., (2012) Magma oceans in the inner solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **40**, 113-139.

Eugster, O. (2003) Cosmic-ray exposure ages of meteorites and lunar rocks and their significance. *Geochemistry*, **63**, 3-30.

F

Fagan, T.J., McKEEGAN, K.D., Krot, A.N. and Keil, K. (2001) Calcium-aluminum-rich inclusions in enstatite chondrites (II): Oxygen isotopes. *Meteorit. Planet. Sci.* **36**, 223-230.

Fedorova, A.A., Korablev, O.I., Bertaux, J.L., Rodin, A.V., Montmessin, F., Belyaev, D.A. and Reberac, A. (2009) Solar infrared occultation observations by SPICAM experiment on Mars- Express: Simultaneous measurements of the vertical distributions of H2O, CO2 and aerosol. *Icarus* **200**, 96-117.

Filiberto, J. and Schwenzer, S.P. eds. (2018) *Volatiles in the Martian crust*. Elsevier.

Fish RA, Goles GG, Anders E. (1960) The record in meteorites. III. On the development of meteorites in asteroidal bodies. *Astrophys. J.* **132**:243–58

Fischer-Gödde, M., Elfers, B.M., Münker, C., Szilas, K., Maier, W.D., Messling, N., Morishita, T., Van Kranendonk, M. and Smithies, H. (2020) Ruthenium isotope vestige of Earth's pre-late-veneer mantle preserved in Archaean rocks. *Nature*, **579**, 240-244.

Floran, R.J., Prinz, M., Hlava, P.F., Keil, K., Nehru, C.E. and Hinthorne, J.R. (1978) The Chassigny meteorite: A cumulate dunite with hydrous amphibole-bearing melt inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1213-1229.

Floss, C., Crozaz, G., McKay, G., Mikouchi, T., Killgore, M. (2003) Petrogenesis of angrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4775–4789.

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

Foley, C.N., Wadhwa, M., Borg, L.E., Janney, P.E., Hines, R. and Grove, T.L. (2005) The early differentiation history of Mars from 182W-142Nd isotope systematics in the SNC meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 4557-4571.

Foshag, W.F. (1940) The Shallowater meteorite; a new aubrite. American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials, **25**, 779-786.

Franchi, I.A., Wright, I.P., Pillinger, C.T. (1986) Heavy nitrogen in Bencubbin—a light-element isotopic anomaly in a stony-iron meteorite. *Nature* **323**, 138-140.

Friedrich, J.M., Weisberg, M.K., Ebel, D.S., Biltz, A.E., Corbett, B.M., Iotzov, I.V., Khan, W.S. and Wolman, M.D. (2015) Chondrule size and related physical properties: A compilation and evaluation of current data across all meteorite groups. *Geochemistry*, **75**, 419-443.

Füri, E., Marty, B. (2015) Nitrogen isotope variations in the Solar System. *Nat. Geosci.* **8**, 515.

Füri, E., Deloule, E., Trappitsch, R. (2017) The production rate of cosmogenic deuterium at the Moon's surface. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **474**, 76–82.

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

Füri, E., Zimmermann, L., Deloule, E., Trappitsch, R. (2020) Cosmic ray effects on the isotope composition of hydrogen and noble gases in lunar samples: Insights from Apollo 12018. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **550**, 116550.

G

Gale, N.H., Arden, J.W. and Hutchison, R. (1975) The chronology of the Nakhla achondritic meteorite. *Earth Planet. Sc. Lett.* **26**, 195-206.

Garaud P. and Lin D. N. C. (2007) The effect of internal dissipation and surface irradiation on the structure of disks and the location of the snow line around sun-like stars. *Astrophys. J.* **654**, 606–624.

Geiss, J. and Gloeckler, G. (1998) Abundances of deuterium and helium-3 in the protosolar cloud. *Primordial Nuclei and their Galactic evolution* 239-250.

Gillmann, C., Golabek, G.J., Raymond, S.N., Schönbächler, M., Tackley, P.J., Dehant, V. and Debaille, V. (2020) Dry late accretion inferred from Venus's coupled atmosphere and internal evolution. *Nat. Geosci.* **13**, 265-269.

Gilmour, J.D., Whitby, J.A. and Turner, G. (2001) Disentangling xenon components in Nakhla: martian atmosphere, spallation and martian interior. Geochim. Cosmochim. Acta **65**, 343- 354.

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

Grady M. M. and Wright I. P. (2003) Elemental and isotopic abundances of carbon and nitrogen in meteorite. *Space Sci. Rev*. **106**, 231–248.

Greenwood, J.P., Itoh, S., Sakamoto, N., Vicenzi, E.P. and Yurimoto, H. (2008) Hydrogen isotope evidence for loss of water from Mars through time. *Geophys. Res. Lett.* **35**.

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. Ac*ta **251**, 87-115.

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. Ac*ta **280**, 281-301.

Goel, P.S., Shukla, P.N., Kothari, B.K. and Garg, A.N. (1975) Total nitrogen in lunar soils, breccias and rocks. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **39**, 1347-1352.

Greshake, A. (1998) Transmission electron microscopy characterization of shock defects in minerals from the Nakhla SNC meteorite. *Meteorit. Planet. Sci. Sup.* **33**, A63.

Grossman, L. (1972) Condensation in the primitive solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **36**, 597-619.

Guan, Y., Huss, G.R., MacPherson, G.J. and Wasserburg, G.J. (2000) Calcium-aluminum-rich inclusions from enstatite chondrites: indigenous or foreign?. *Science*, **289**, 1330-1333.

H

Halliday, A.N., Wänke, H., Birck, J.L. and Clayton, R.N. (2001) The accretion, composition and early differentiation of Mars. *Space Sci. Rev*. **96**, 197-230.

Halliday, A. N. (2004) Mixing, volatile loss and compositional change during impact-driven accretion of the Earth. *Nature*, **427**, 505.

Halliday, A.N. and Kleine, T. (2006) Meteorites and the timing, mechanisms, and conditions of terrestrial planet accretion and early differentiation. *Meteorites and the early solar system II*, pp.775-801.

Hallis, L.J., Taylor, G.J., Nagashima, K. and Huss, G.R. (2012) Magmatic water in the martian meteorite Nakhla. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **359**, 84-92.

Hallis, L.J., Huss, G.R., Nagashima, K., Taylor, G.J., Halldórsson, S.A., Hilton, D.R., Mottl, M.J., Meech, K.J. (2015) Evidence for primordial water in Earth's deep mantle. *Science* **350**, 795–797.

Hansen, B. M. (2009). Formation of the terrestrial planets from a narrow annulus. *Astrophys. J.* **703**, 1131.

Hanschmann G (1981) Berechnung von Isotopeneffekten auf ein quantenchemischer Grundlage am Beispiel Stickstoff haltiger Moleküle. *ZFI-Mitteilungen* 41: 19-39

Harper Jr, C.L. and Jacobsen, S.B. (1996) Evidence for 182Hf in the early Solar System and constraints on the timescale of terrestrial accretion and core formation. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **60**, 1131-1153.

Hartmann, W.K. and Davis, D.R. (1975) Satellite-sized planetesimals and lunar origin. *Icarus*, **24**, 504-515.

Hartogh, P., Lis, D.C., Bockelée-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Küppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E.A., Crovisier, J., Rengel, M. and Moreno, R. (2011) Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, **478**, 218-220.

Harvey, R.P. and McSween Jr, H.Y. (1992) Petrogenesis of the nakhlite meteorites: Evidence from cumulate mineral zoning. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **56**, 1655-1663.

Hashizume, K. and Sugiura, N. (1995) Nitrogen isotopes in bulk ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **59**, 4057-4069.

Hashizume, K., Marty, B., Wieler, R. (2002) Analyses of nitrogen and argon in single lunar grains: towards a quantification of the asteroidal contribution to planetary surfaces. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **202**, 201–216.

Hayashi, C. (1981) Structure of the solar nebula, growth and degay of magnetic fields and effects of magnetic and turbulent viscosities on the nebula. Progress of Theoretical Physics Supplement **70**, 35–53.

Hewins, R.H., Connolly, H.C., Lofgren Jr, G.E. and Libourel, G., 2005, December. Experimental constraints on chondrule formation. In *Chondrites and the protoplanetary disk* (Vol. 341, p. 286).

Hewins, R.H., Humayun, M., Barrat, J.A., Zanda, B., Lorand, J.P., Pont, S., Assayag, N., Cartigny, P., Yang, S. and Sautter, V. (2020) Northwest Africa 8694, a ferroan chassignite: Bridging the gap between nakhlites and chassignites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **282**, 201-226.

Hinton, R.W., 1995. Ion microprobe analysis in geology. In *Microprobe techniques in the Earth sciences* (pp. 235-289). Springer, Boston, MA.

Hirschmann, M.M. (2018). Comparative deep Earth volatile cycles: The case for C recycling from exosphere/mantle fractionation of major (H_2O, C, N) volatiles and from H_2O/Ce, CO_2/Ba, and CO_2/Nb exosphere ratios. *Earth Planet. Sc. Lett.* **502**, 262–273.

Hohenberg, C.M. and Pravdivtseva, O.V. (2008) I–Xe dating: From adolescence to maturity. *Geochemistry*, **68**, 339-351.

Honda, M., McDougall, I. and Patterson, D. (1993) Solar noble gases in the Earth: The systematics of helium-neon isotopes in mantle derived samples. *Lithos*, **30**, 257-265.

Humbert, F., 1998. Solubilité de l'azote dans les silicates liquides. Université Henri Poincaré, Nancy.

Humbert, F., Libourel, G., France-Lanord, C., Zimmermann, L. and Marty, B. (2000) CO2-laser extraction-static mass spectrometry analysis of ultra-low concentrations of nitrogen in silicates. *Geostandards Newsletter*, **24**, 255-260.

Huss, G.R., Rubin, A.E. and Grossman, J.N. (2006) Thermal metamorphism in chondrites. *Meteorites and the early solar system II*, **943**, 567-586.

Hutsemekers, D., Manfroid, J., Jehin, E., Zucconi, J.M. and Arpigny, C. (2008) The OH/OH and OD/OH isotope ratios in comet C/2002 T7 (LINEAR). *Astron. Astrophys.* **490**, L31-L34.

Hutson M. and Ruzicka A. (2000) A multi-step model for the origin of E3 (enstatite) chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 601–608.

J

Irving, A.J. and Kuehner, S.M. (2007) Plutonic angrite NWA 4801 and a model for the angrite parent body consistent with petrological and chronological constraints. *Chronology of Meteorites and the Early Solar System*, **1374**, 74-75.

Ivanova, O.V., Picazzio, E., Luk'yanyk, I.V., Cavichia, O. and Andrievsky, S.M., (2018) Spectroscopic observations of the comet 29P/Schwassmann-Wachmann 1 at the SOAR telescope. *Planet. Space Sci.* **157**, 34-38.

J

Jakosky, B.M. and Phillips, R.J. (2001) Mars' volatile and climate history. N*ature*, **412**, 237-244.

Jarosewich, E. (1990) Chemical analyses of meteorites: A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, **25**, 323-337.

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

Javoy, M. (1995). The integral enstatite chondrite model of the Earth. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 2219- 2222.

Jehin, E., Manfroid, J., Cochran, A.L., Arpigny, C., Zucconi, J.M., Hutsemekers, D., Cochran, W.D., Endl, M. and Schulz, R. (2004) The anomalous 14N/15N ratio in comets 122P/1995 S1 (de Vico) and 153P/2002 C1 (Ikeya-Zhang). *Astrophys. J. Lett.* **613**, L161.

Jehin, E., Manfroid, J., Hutsemekers, D., Arpigny, C. and Zucconi, J.M. (2009) Isotopic ratios in comets: status and perspectives. *Earth Moon Planets* **105**, 167-180.

Jewitt, D. (2015) Color systematics of comets and related bodies. *Astronom. J.* **150**, 201.

Jochum, K.P., Stoll, B., Herwig, K., Willbold, M., Hofmann, A.W., Amini, M., Aarburg, S., Abouchami, W., Hellebrand, E., Mocek, B. and Raczek, I. (2006) MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, **7**(2).

Johansen, A. and Youdin, A. (2007) Protoplanetary disk turbulence driven by the streaming instability: nonlinear saturation and particle concentration. *Astrophys. J.* **662**, 627.

Kallemeyn, G.W. and Wasson, J.T. (1986) Compositions of enstatite (EH3, EH4, 5 and EL6) chondrites: Implications regarding their formation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2153-2164.

Keil, K., (1989) Enstatite meteorites and their parent bodies. *Meteoritics*, **24**, 195-208.

Keil, K. (2010) Enstatite achondrite meteorites (aubrites) and the histories of their asteroidal parent bodies. *Geochemistry*, **70**, 295-317.

Keil, K. (2012) Angrites, a small but diverse suite of ancient, silica-undersaturated volcanic-plutonic mafic meteorites, and the history of their parent asteroid. *Chem. Erde-Geochem.* **72**, 191–218.

Keil, K. (2014) Brachinite meteorites: Partial melt residues from an FeO-rich asteroid. *Geochemistry*, **74**, 311-329.

Kerridge, J.F. (1985) Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1707-1714.

Kleine, T., Münker, C., Mezger, K., & Palme, H. (2002). Rapid accretion and early core formation on asteroids and the terrestrial planets from Hf–W chronometry. *Nature*, *418*(6901), 952.

Kleine, T., Touboul, M., Bourdon, B., Nimmo, F., Mezger, K., Palme, H., Jacobsen, S.B., Yin, Q.Z. and Halliday, A.N. (2009) Hf–W chronology of the accretion and early evolution of asteroids and terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **73**, 5150-5188.

Kleine, T., Hans, U., Irving, A.J., Bourdon, B. (2012) Chronology of the angrite parent body and implications for core formation in protoplanets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **84**, 186–203.

Kleine, T., Budde, G., Burkhardt, C., Kruijer, T.S., Worsham, E.A., Morbidelli, A., Nimmo, F. (2020) The Non-carbonaceous–Carbonaceous Meteorite Dichotomy. *Space Sci. Rev*. **216**, 1-27.

Krot, A.N., Keil, K., Goodrich, C.A., Scott, E.R.D. (2004) Classification of meteorites. Treatise on Geochemistry, Meteorites, Comets and Planets., vol. 1. Elsevier, 83–128.

Krot A. N. (2019) Refractory inclusions in carbonaceous chondrites: Records of early solar system processes. *Meteorit. Planet. Sci.* **54**, 1647–1691.

Kruijer, T.S., Burkhardt, C., Budde, G., Kleine, T. (2017) Age of Jupiter inferred from the distinct genetics and formation times of meteorites. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **114**, 6712–6716.

Kruijer, T.S., Kleine, T., Borg, L.E. (2020a) The great isotopic dichotomy of the early Solar System. *Nature Astronomy*, 1-9.

Kruijer, T.S., Borg, L.E., Wimpenny, J. and Sio, C.K. (2020b) Onset of magma ocean solidification on Mars inferred from Mn-Cr chronometry. *Earth Planet. Sc. Lett.* **542**, 116315.

Kung, C.C. and Clayton, R.N. (1978) Nitrogen abundances and isotopic compositions in stony meteorites. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **38**, 421-435.

Kurat, G. (1988) Primitive meteorites: An attempt towards unification. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, **325**, 459-482.

Kurat, G., Brandstätter, F., Clayton, R., Nazarov, M.A., Palme, H., Schultz, L., Varela, M.E., Wäsch, E., Weber, H.W. and Weckwerth, G. (2001) D'Orbigny: A new and unusual angrite. *Lunar Planet. Sci.* XXXII. Lunar Planet. Inst., Houston. #1753 (abstr.).

Kurat, G., Varela, M.E., Brandstätter, F., Weckwerth, G., Clayton, R.N., Weber, H.W., Schultz, L., Wäsch, E. and Nazarov, M.A. (2004) D'Orbigny: A non-igneous angritic achondrite? *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 1901-1921.

Kurokawa, H., Sato, M., Ushioda, M., Matsuyama, T., Moriwaki, R., Dohm, J.M. and Usui, T. (2014) Evolution of water reservoirs on Mars: Constraints from hydrogen isotopes in martian meteorites. *Earth Planet. Sc. Lett.* **394**, 179-185.

Lammer, H., Chassefière, E., Karatekin, Ö., Morschhauser, A., Niles, P.B., Mousis, O., Odert, P., Möstl, U.V., Breuer, D., Dehant, V., Grott, M., Gröller, H., Hauber, E. and Pham, L.B.S. (2013) Outgassing history and escape of the Martian atmosphere and water inventory. *Space Sci. Rev*. **174**, 113-154.

Langenhorst, F. and Greshake, A. (1999) A transmission electron microscope study of Chassigny: Evidence for strong shock metamorphism. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 43-48.

Lapen, T.J., Righter, M., Brandon, A.D., Debaille, V., Beard, B.L., Shafer, J.T. and Peslier, A.H. (2010) A younger age for ALH84001 and its geochemical link to shergottite sources in Mars. *Science*, **328**, 347-351.

Larimer, J.W. (1967) Chemical fractionations in meteorites—I. Condensation of the elements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 1215-1238.

Lee T., Papanastassiou D. A., and Wasserburg G. J. (1976) Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for ^{26}Al. *Geophys. Res. Lett.* **3**, 109–112.

Lee, D.C. and Halliday, A.N. (1995) Hafnium–tungsten chronometry and the timing of terrestrial core formation. *Nature*, **378**, 771-774.

Le Guillou, C., Changela, H.G. and Brearley, A.J. (2015) Widespread oxidized and hydrated amorphous silicates in CR chondrites matrices: Implications for alteration conditions and H2 degassing of asteroids. *Earth Planet. Sc. Lett.*, **420**, 162-173.

Leshin, L.A. (2000) Insights into martian water reservoirs from analyses of martian meteorite QUE94201. *Geophys. Res. Lett.* **27**, 2017-2020.

Lewis R. S., Ming T., Wacker J. F., Anders E. and Steel E. (1987) Interstellar diamonds in meteorites. *Nature* **326**, 160–162.

Leya, I., Schönbächler, M., Wiechert, U., Krähenbühl, U. and Halliday, A.N. (2008) Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system. *Earth Planet. Sc. Lett.* **266**, 233-244.

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

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

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

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

Libourel, G. and Krot, A.N. (2007) Evidence for the presence of planetesimal material among the precursors of magnesian chondrules of nebular origin. *Earth Planet. Sc. Lett.* **254**, 1-8.

Libourel, G. and Portail, M. (2018) Chondrules as direct thermochemical sensors of solar protoplanetary disk gas. *Sci. Adv. 4*, 3321.

Lichtenberg, T., Drążkowska, J., Schönbächler, M., Golabek, G.J. and Hands, T.O. (2021) Bifurcation of planetary building blocks during Solar System formation. *Science* **371**, 365-370.

Lodders K. (2003) Solar system abundances and condensation temperatures of the elements. Astrophys. J. **591**, 1220–1247.

Lodders, K. (2004) Jupiter formed with more tar than ice. *Astrophys. J.* **611**, 587.

Lodders K and Amari S. (2005) Presolar grains from meteorites: Remnants from early times of the solar system. Chemie der Erde **65**, 93–166.

Loewen, M.W., Graham, D.W., Bindeman, I.N., Lupton, J.E. and Garcia, M.O. (2019) Hydrogen isotopes in high 3He/4He submarine basalts: Primordial vs. recycled water and the veil of mantle enrichment. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **508**, 62-73.

Lorand, J.P., Pont, S., Chevrier, V., Luguet, A., Zanda, B. and Hewins, R. (2018) Petrogenesis of martian sulfides in the Chassigny meteorite. *Am. Mineral. Journal of Earth and Planetary Materials*, **103**, 872-885.

Lucey, P.G. and Bell, J.F., 1989, March. An enstatite crustal composition for Mercury?. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 20).

M

MacPherson, G.J., Simon, S.B., Davis, A.M., Grossman, L. and Krot, A.N., 2005, December. Calcium-aluminum-rich inclusions: Major unanswered questions. In *Chondrites and the protoplanetary disk* (Vol. 341, p. 225).

MacPherson, G.J., Kita, N.T., Ushikubo, T., Bullock, E.S. and Davis, A.M. (2012) Well-resolved variations in the formation ages for Ca–Al-rich inclusions in the early Solar System. *Earth Planet. Sc. Lett.* **331**, 43-54.

Manfroid, J., Jehin, E., Hutsemékers, D., Cochran, A., Zucconi, J.M., Arpigny, C., Schulz, R. and Stüwe, J.A. (2005) Isotopic abundance of nitrogen and carbon in distant comets. *Astron. Astrophys.* **432**, L5-L8.

Manfroid, J., Jehin, E., Hutsemékers, D., Cochran, A., Zucconi, J.M., Arpigny, C., Schulz, R., Stüwe, J.A. and Ilyin, I. (2009) The CN isotopic ratios in comets. *Astron. Astrophys*. **503**, 613-624.

Marrocchi, Y., Euverte, R., Villeneuve, J., Batanova, V., Welsch, B., Ferrière, L. and Jacquet, E. (2019) Formation of CV chondrules by recycling of amoeboid olivine aggregate-like precursors. *Geochim. Cosmochim. Acta* **247**, 121-141.

Martin R. G. and Livio M. (2014) On the evolution of the CO snow line in protoplanetary disks. *Astrophys. J.* **783**, L28.

Marty, B. (1989) Neon and xenon isotopes in MORB: implications for the earth-atmosphere evolution. *Earth Planet. Sc. Lett.* **94**, 45-56.

Marty, B. and Dauphas, N. (2003) The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to present. *Earth Planet. Sc. Lett.* **206**, 397-410.

Marty, B., Kelley, S., Turner, G. (2010) Chronology and shock history of the Bencubbin meteorite: a nitrogen, noble gas, and Ar–Ar investigation of silicates, metal and fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **74**, 6636-6653.

Marty, B., Chaussidon, M., Wiens, R.C., Jurewicz, A.J.G., Burnett, D.S. (2011) A ^{15}N-poor isotopic composition for the solar system as shown by Genesis solar wind samples. *Science* **332**, 1533-1536.

Marty B. (2012) The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sc. Lett.* **313–314**, 56–66.

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

Mathew, K.J. and Murty, S.V.S. (1993) Cosmic ray produced nitrogen in extra terrestrial matter. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences-Earth and Planetary Sciences*, **102**, 415-437.

Mathew, K.J., Kim, J.S. and Marti, K. (1998) Martian atmospheric and indigenous components of xenon and nitrogen in the Shergotty, Nakhla, and Chassigny group meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 655-664.

Mathew, K.J. and Marti, K. (2001) Early evolution of Martian volatiles: Nitrogen and noble gas components in ALH84001 and Chassigny. *J. Geophys. Res-Planet*. **106**, 1401-1422.

McSween, H.Y., McSween, H.Y. and McSween, J. (1999) *Meteorites and their parent planets*. Cambridge University Press.

McCoy, T.J., Wilson, L., Benedix, G.K. and Ketcham, R.A. (2003) Vesicles in meteorites: the angle on angrites. *Meteorit. Planet. Sci. Sup.* **38**, 5115.

McCoy, T.J., Gale, A. and Dickinson, T.L. (2005) The early crystallization history of the aubrite parent body. *Meteorit. Planet. Sci. Sup.* **40**, 5146.

McCoy, T.J., Ketcham, R.A., Wilson, L., Benedix, G.K., Wadhwa, M. and Davis, A.M. (2006) Formation of vesicles in asteroidal basaltic meteorites. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **246**, 102-108.

McCubbin, F.M., Smirnov, A., Nekvasil, H., Wang, J., Hauri, E. and Lindsley, D.H. (2010) Hydrous magmatism on Mars: A source of water for the surface and subsurface during the Amazonian. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **292**, 132-138.

McCubbin, F.M., Elardo, S.M., Shearer Jr, C.K., Smirnov, A., Hauri, E.H. and Draper, D.S. (2013) A petrogenetic model for the comagmatic origin of chassignites and nakhlites: Inferences from chlorine-rich minerals, petrology, and geochemistry. *Meteorit. Planet. Sci.* **48**, 819-853.

McCubbin, F.M., Boyce, J.W., Srinivasan, P., Santos, A.R., Elardo, S.M., Filiberto, J., Steele, A. and Shearer, C.K. (2016) Heterogeneous distribution of H2O in the Martian interior: Implications for the abundance of H2O in depleted and enriched mantle sources. *Meteorit. Planet. Sci.*, **51**, 2036-2060.

McCubbin, F.M. and Barnes, J.J. (2019) Origin and abundances of H2O in the terrestrial planets, Moon, and asteroids. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **526**, 115771.

McKeegan, K.D., Leshin, L.A., Russell, S.S. and MacPherson, G.J. (1998) Oxygen isotopic abundances in calcium-aluminum-rich inclusions from ordinary chondrites: Implications for nebular heterogeneity. *Science*, **280**, 414-418.

McKeegan, K.D., Aléon, J., Bradley, J., Brownlee, D., Busemann, H., Butterworth, A., Chaussidon, M., Fallon, S., Floss, C., Gilmour, J. and Gounelle, M. (2006) Isotopic compositions of cometary matter returned by Stardust. *Science*, **314**, 1724-1728.

McKeegan, K.D., Kallio, A.P.A., Heber, V.S., Jarzebinski, G., Mao, P.H., Coath, C.D., Kunihiro, T., Wiens, R.C., Nordholt, J.E., Moses, R.W. and Reisenfeld, D.B. (2011) The oxygen isotopic composition of the Sun inferred from captured solar wind. *Science*, **332**, 1528-1532.

McSween Jr, H.Y. (2015) Petrology on mars. *Am. Mineral.* **100**, 2380-2395.

Meier, R., Owen, T.C., Matthews, H.E., Jewitt, D.C., Bockelée-Morvan, D., Biver, N., Crovisier, J. and Gautier, D. (1998) A determination of the HDO/H2O ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science*, **279**, 842-844.

Meijerink, R., Pontoppidan, K.M., Blake, G.A., Poelman, D.R., Dullemond, C.P. (2009). Radiative transfer models of mid-infrared H_2O lines in the planet-forming region of circumstellar disks. *Astrophys. J.* **704**, 1471–1481.

Mezger, K., Schönbächler, M. and Bouvier, A. (2020) Accretion of the Earth—Missing Components?. *Space Sci. Rev*. **216**, 1-24.

Métrich, N., Deloule, E. (2014) Water content, δD and $\delta^{11}B$ tracking in the Vanuatu arc magmas (Aoba Island): Insights from olivine-hosted melt inclusions. *Lithos* **206**, 400–408.

Mikouchi, T., McKay, G. and Le, L. (2000) A new angrite Sahara 99555: Mineralogical comparison with Angra dos Reis, Lewis Cliff 86010, Lewis Cliff 87051, and Asuka 881371 angrites. *Antarctic Meteorites XXV*, **25**, 74-76.

Mikouchi, T. and McKay, G. (2001) Mineralogical Investigation of D'Orbigny: A New Angrite Showing Close Affinities to Asuka 881371, Sahara 99555, and Lewis Cliff 87051. *Lunar Planet. Sci.* XXXII. Lunar Planet. Inst., Houston. #1876 (abstr.).

Mikouchi, T., Koizumi, E., Monkawa, A., Ueda, Y. and Miyamoto, M. (2003) Mineralogy and petrology of Yamato 000593: Comparison with other Martian nakhlite meteorites. *Antarctic Meteorite Research*, **16**, 34-57.

Mishra, R.K. and Chaussidon, M. (2014) Timing and extent of Mg and Al isotopic homogenization in the early inner Solar System. *Earth Planet. Sc. Lett.* **390**, 318-326.

Mittlefehldt, D.W., McCoy, T.J., Goodrich, C.A. and Kracher, A., 1998. Non-chondritic meteorites from asteroidal bodies In Planetary Materials, edited by Papike JJ Reviews in Mineralogy, vol. 36 Washington. *DC: Mineralogical Society of America*, pp.4-1.

Mittlefehldt, D.W., Killgore, M., Lee, M.T. (2002) Petrology and geochemistry of D'Orbigny, geochemistry of Sahara 99555, and the origin of angrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 345–369.

Mittlefehldt, D.W. (2004) Achondrites. Treatise on Geochemistry, Meteorites, Comets and Planets., vol. 1. Elsevier, 291–345.

Mittlefehldt, D.W. (2015) Asteroid (4) Vesta: I. The howardite-eucrite-diogenite (HED) clan of meteorites. *Geochemistry*, **75**, 155-183.

Miura, Y. and Sugiura, N. (1993) Nitrogen isotopic compositions in three Antarctic and two non-Antarctic eucrites. *Antarctic Meteorite Research*, **6**, 338.

Miura, Y.N., Hidaka, H., Nishiizumi, K. and Kusakabe, M. (2007) Noble gas and oxygen isotope studies of aubrites: A clue to origin and histories. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **71**, 251-270.

Mohapatra, R.K. and Murty, S.V.S. (2003) Precursors of Mars: Constraints from nitrogen and oxygen isotopic compositions of martian meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **38**, 225-241.

Morbidelli, A., Bottke, W.F., Nesvorný, D. and Levison, H.F. (2009) Asteroids were born big. *Icarus*, **204**, 558-573.

Morbidelli, A., Lunine, J. I., O'Brien, D. P., Raymond, S. N., & Walsh, K. J. (2012). Building terrestrial planets. *Annual Review of Earth Planet. Sc. Lett.* **40**.

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

Morbidelli, A., Bitsch, B., Crida, A., Gounelle, M., Guillot, T., Jacobson, S., Johansen, A., Lambrechts, M. and Lega, E. (2016) Fossilized condensation lines in the Solar System protoplanetary disk. *Icarus*, **267**, 368-376.

Mosenfelder, J.L., Von Der Handt, A., Füri, 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.

Muralidharan, K., Deymier, P., Stimpfl, M., de Leeuw, N.H. and Drake, M.J. (2008) Origin of water in the inner Solar System: A kinetic Monte Carlo study of water adsorption on forsterite. *Icarus*, **198**, 400-407.

Murty, S.V.S., Mohapatra, R.K., Goswami, J.N. and Sinha, N. (1999) Cosmogenic records and trapped gases in the Nakhla meteorite. *Meteorit. Planet. Sci. Sup.* **34**, A84.

N

Nakano, H., Kouchi, A., Tachibana, S. and Tsuchiyama, A. (2003) Evaporation of interstellar organic materials in the solar nebula. *Astrophys. J.* **592**, 1252.

Nakano, H., Hirakawa, N., Matsubara, Y., Yamashita, S., Okuchi, T., Asahina, K., Tanaka, R., Suzuki, N., Naraoka, H., Takano, Y. and Tachibana, S. (2020) Precometary organic matter: a hidden reservoir of water inside the snow line. *Sci. Rep-UK*, **10**, 1-13.

Nanne, J.A., Nimmo, F., Cuzzi, J.N., Kleine, T. (2019) Origin of the non-carbonaceous–carbonaceous meteorite dichotomy. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **511**, 44–54.

Newton, J., Franchi, I.A. and Pillinger, C.T. (2000) The oxygen-isotopic record in enstatite meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**, 689-698.
Nimmo, F. and Kleine, T. (2007) How rapidly did Mars accrete? Uncertainties in the Hf–W timing of core formation. *Icarus* **191**, 497-504.

Nyquist, L.E., Bogard, D.D., Shih, C.Y., Greshake, A., Stöffler, D. and Eugster, O. (2001) Ages and geologic histories of Martian meteorites. *Chronology and evolution of Mars* 105-164.

O

Oka A., Nakamoto T. and Ida S. (2011) Evolution of snow line in optically thick protoplanetary disks: Effect of water ice opacity and dust grain size. *Astrophys. J.* **738**, 141.

Okada, A., Keil, K., Taylor, G.J. and Newsom, H. (1988) Igneous history of the aubrite parent asteroid: Evidence from the Norton County enstatite achondrite. *Meteoritics*, **23**, 59-74.

Ott, U. (1988) Noble gases in SNC meteorites: Shergotty, Nakhla, Chassigny. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 1937-1948.

Owen, T., Maillard, J.P., De Bergh, C. and Lutz, B.L. (1988) Deuterium on Mars: The abundance of HDO and the value of D/H. *Science*, **240**, 1767-1767.

Owen, T. (1992) The composition and early history of the atmosphere of Mars. *Mars*, 818-834.

P

Palot M., Cartigny P., Harris J. W., Kaminsky F. V. and Stachel T. (2012) Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from nitrogen and carbon stable isotopes in diamond. *Earth Planet. Sc. Lett.* **357–358**, 179–193.

Pape J., Mezger K., Bouvier A.-S. and Baumgartner L. P. (2019) Time and duration of chondrule formation: Constraints from 26Al-26Mg ages of individual chondrules. *Geochim. Cosmochim. Acta* **244**, 416–436.

Paszun, D. and Dominik, C. (2009) Collisional evolution of dust aggregates. From compaction to catastrophic destruction. *Astronomy & Astrophysics*, **507**, 1023-1040.

Pearson, V.K., Sephton, M.A., Gilmour, I., Franchi, I. (2001). Hydrogen isotopic composition of the Tagish Lake meteorite: comparison with other carbonaceous chondrites. *32nd Annual Lunar and Planetary Science Conference*, abstract no. 1861.

Pearson, V.K., Sephton, M.A., Franchi, I.A., Gibson, J.M. and Gilmour, I. (2006) Carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites: Elemental abundances and stable isotopic compositions. *Meteorit. Planet. Sci.*, **41**, 1899-1918.

Pepin, R.O. and Porcelli, D. (2002) Origin of noble gases in the terrestrial planets. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **47**, 191-246.

Peslier, A.H., Schönbächler, M., Busemann, H., Karato, S.I. (2017) Water in the Earth's interior: Distribution and origin. *Space Sci. Rev.* **212**, 743-810.

Peslier, A.H., Hervig, R., Yang, S., Humayun, M., Barnes, J.J., Irving, A.J. and Brandon, A.D. (2019) Determination of the water content and D/H ratio of the martian mantle by unraveling degassing and crystallization effects in nakhlites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **266**, 382-415.

Piani, L., Marrocchi, Y., Rigaudier, T., Vacher, L.G., Thomassin, D., Marty, B. (2020) Earth's water may have been inherited from material similar to enstatite chondrite meteorites. *Science*, **369**, 1110-1113.

Piani, L., Marrocchi, Y., Vacher, L.G., Yurimoto, H. and Bizzarro, M. (2021) Origin of hydrogen isotopic variations in chondritic water and organics. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **567**, 117008.

Piralla, M., Villeneuve, J., Batanova, V., Jacquet, E. and Marrocchi, Y. (2021) Conditions of chondrule formation in ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **313**, 295-312.

R

Raymond, S. N., & Morbidelli, A. (2014) The Grand Tack model: a critical review. *Proceedings of the International Astronomical Union*, **9**, 194-203.

Raymond, S.N., Izidoro, A. (2017) Origin of water in the inner Solar System: Planetesimals scattered inward during Jupiter and Saturn's rapid gas accretion. *Icarus* **297**, 134–148.

Raymond, S. N., Izidoro, A., & Morbidelli, A. (2018). Solar System Formation in the Context of Extra-Solar Planets. *arXiv preprint arXiv:1812.01033*.

Reedy, R.C. (1981) Cosmic-ray produced stable nuclides: various production rates and their implications. *Proc. Lunar Sci. Conf.* 12B, 1809–1823.

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

Remusat, L., Palhol, F., Robert, F., Derenne, S. and France-Lanord, C. (2006) Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin? *Earth Planet. Sc. Lett.* **243**, 15-25.

Remusat, L., Bonnet, J.Y., Bernard, S., Buch, A. and Quirico, E. (2019) Molecular and isotopic behavior of insoluble organic matter of the Orgueil meteorite upon heating. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **263**, 235-247.

Riches, A.J., Day, J.M., Walker, R.J., Simonetti, A., Liu, Y., Neal, C.R., Taylor, L.A. (2012) Rhenium–osmium isotope and highly-siderophile-element abundance systematics of angrite meteorites. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **353**, 208–218.

Richet P, Bottinga Y, Javoy M (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. Annual Review of *Earth Planet. Sc. Lett.* **5**: 65-110

Richter, G., Wolf, R. and Anders, E., 1979, March. Aubrites: Are they direct nebular condensates?. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 10, pp. 1028-1030).

Robert, F., Epstein, S. (1982). The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **46**, 81–95.

Robert F. (2003) The D/H ratio in chondrites. *Space Sci. Rev*. **106**, 87–101.

Rodin, A.V., Korablev, O.I. and Moroz, V.I. (1997) Vertical distribution of water in the near-equatorial troposphere of Mars: Water vapor and clouds. *Icarus*, **125**, 212-229.

Rollion-Bard C. (2001) Variabilité des isotopes de l'oxygène dans les coraux Porites: développement et implications des microanalyses d'isotopes stables (B, C et O) par sonde ionique. Nancy 1.

Ros, K., & Johansen, A. (2013). Ice condensation as a planet formation mechanism. *Astronomy & Astrophysics*, **552**, A137.

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. Ac*ta **70**, 2902-2918.

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. Ac*ta **121**, 15-28.

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

Rubin, A.E., Trigo-Rodríguez, J.M., Huber, H. and Wasson, J.T. (2007) Progressive aqueous alteration of CM carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **71**, 2361-2382.

S

Safronov VS. (1969) Evolution of the Protoplanetary Cloud and Formation of the Earth and the Planets. Moscow: Akad. Nauk SSSR

Sanborn, M.E. and Wadhwa, M. (2021) Trace element geochemistry of coarse-grained angrites from Northwest Africa: Implications for their petrogenesis on the angrite parent body. *Meteorit. Planet. Sci*, **56**, 482-499.

Sandford, S.A., Aléon, J., Alexander, C.M.D., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G.A., Borg, J., Bradley, J.P., Brownlee, D.E., Brucato, J.R. and Burchell, M.J. (2006) Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft. *Science*, **314**, 1720-1724.

Sarafian, A.R., Nielsen, S.G., Marschall, H.R., McCubbin, F.M., Monteleone, B.D. (2014) Early accretion of water in the inner solar system from a carbonaceous chondrite–like source. *Science* **346**, 623–626.

Sarafian, A.R., Hauri, E.H., McCubbin, F.M., Lapen, T.J., Berger, E.L., Nielsen, S.G., Marschall, H.R., Gaetani, G.A., Righter, K., Sarafian, E. (2017a) Early accretion of water and volatile elements to the inner Solar System: evidence from angrites. *Philos. Tr. R. Soc. A*. **375**, 20160209.

Sarafian, A.R., Nielsen, S.G., Marschall, H.R., Gaetani, G.A., Hauri, E.H., Righter, K. and Sarafian, E. (2017b) Angrite meteorites record the onset and flux of water to the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **212**, 156-166.

Sasselov, D.D., Lecar, M. (2000) On the snow line in dusty protoplanetary disks. Astrophys. J. **528**, 995–998.

Sato T., Okuzumi S. and Ida S. (2016) On the water delivery to terrestrial embryos by ice pebble accretion. *Astron. Astrophys.* **589**.

Schiano, P. (2003) Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. *Earth-Science Reviews*, **63**, 121-144.

Schiller, M., Baker, J., Creech, J., Paton, C., Millet, M.A., Irving, A. and Bizzarro, M. (2011) Rapid timescales for magma ocean crystallization on the howardite-eucrite-diogenite parent body. *Astrophys. J. Lett.* **740**, L22.

Schiller, M., Connelly, J.N., Glad, A.C., Mikouchi, T. and Bizzarro, M. (2015) Early accretion of protoplanets inferred from a reduced inner solar system 26Al inventory. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **420**, 45-54.

Scott E. R. D. (1977) Formation of olivine-metal textures in pallasite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **41**, 693–710.

Scott, E.R. and Krot, A.N., 2005, December. Chondritic meteorites and the high-temperature nebular origins of their components. In *Chondrites and the protoplanetary disk* (Vol. 341, p. 15).

Scott, E.R.D. and Krot, A.N., 2014. Chondrites and their components. *Meteorites and cosmochemical processes*, *1*, pp.65-137.

Sears, D.W. (1980) Formation of E chondrites and aubrites—a thermodynamic model. *Icarus* **43**, 184–202.

Shearer, C.K., Messenger, S., Sharp, Z.D., Burger, P.V., Nguyen, A.N. and McCubbin, F.M. (2018) Distinct chlorine isotopic reservoirs on Mars. Implications for character, extent and relative timing of crustal interactions with mantle-derived magmas, evolution of the martian atmosphere, and the building blocks of an early Mars. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **234**, 24-36.

Shinnaka, Y., Kawakita, H., Jehin, E., Decock, A., Hutsemékers, D., Manfroid, J. and Arai, A. (2016) Nitrogen isotopic ratios of NH2 in comets: implication for 15N-fractionation in cometary ammonia. *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, **462**, S195-S209.

Sobolev, A.V. (1996) Melt inclusions in minerals as a source of principle petrological information. *Petrology*, **4**, 209-220.

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

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

Stephant, A., Wadhwa, M., Hervig, R., Bose, M., Zhao, X., Barrett, T.J., Anand, M. and Franchi, I.A. (2021) A deuterium-poor water reservoir in the asteroid 4 Vesta and the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **297**, 203-219.

Suess, H.E. (1965) Chemical evidence bearing on the origin of the solar system. *Annual Review of Astronomy* and Astrophysics **3**, 217–234.

Sugiura, N., Zashu, S., Weisberg, M., Prinz, M. (2000) A nitrogen isotope study of bencubbinites. *Meteorit. Planet. Sci*. **35**, 987-996.

Sugiura N. and Fujiya W. (2014) Correlated accretion ages and ε54Cr of meteorite parent bodies and the evolution of the solar nebula. *Meteorit. Planet. Sci.* **49**, 772–787.

Swindle, T.D., Burkland, M.K., Grier, J.A., Lindstrom, D.L. and Treiman, A.H. (1995, March) Noble gas analysis and INAA of aqueous alteration products from the Lafayette meteorite: Liquid water on Mars< 350 Ma ago. In *Lunar and Planetary Science Conference* (Vol. 26).

Swindle, T.D. and Jones, J.H. (1997) The xenon isotopic composition of the primordial Martian atmosphere: Contributions from solar and fission components. *J. Geophys. Res-Planet*. **102**, 1671-1678.

T

Tang, H. and Dauphas, N. (2014) 60Fe–60Ni chronology of core formation in Mars. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **390**, 264-274.

Tissot, F.L., Dauphas, N., Grove, T.L. (2017) Distinct 238U/235U ratios and REE patterns in plutonic and volcanic angrites: Geochronologic implications and evidence for U isotope fractionation during magmatic processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **213**, 593–617.

Treiman, A.H. (1993) The parent magma of the Nakhla (SNC) meteorite, inferred from magmatic inclusions. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **57**, 4753-4767.

Treiman, A.H. (2005) The nakhlite meteorites: Augite-rich igneous rocks from Mars. *Geochemistry* **65**, 203-270.

Treiman, A.H., Dyar, M.D., McCanta, M., Noble, S.K. and Pieters, C.M. (2007) Martian Dunite NWA 2737: Petrographic constraints on geological history, shock events, and olivine color. *J. Geophys. Res: Planets*, *112*(E4).

Toppani, A., Libourel, G., Robert, F. and Ghanbaja, J. (2006) Laboratory condensation of refractory dust in protosolar and circumstellar conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 5035-5060.

Trinquier, A., Elliott, T., Ulfbeck, D., Coath, C., Krot, A.N., Bizzarro, M. (2009) Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science* **324**, 374–376.

U

Udry, A. and Day, J.M. (2018) 1.34 billion-year-old magmatism on Mars evaluated from the co-genetic nakhlite and chassignite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **238**, 292-315.

Udry, A., Howarth, G.H., Herd, C.D.K., Day, J.M., Lapen, T.J. and Filiberto, J. (2020) What martian meteorites reveal about the interior and surface of Mars. *J. Geophys. Res-Planet*. **125**, 2020JE006523.

Urey HC (1955) The cosmic abundances of potassium, uranium, and thorium and the heat balance of the Earth, the Moon, and Mars. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **41**:127–44

Ushikubo, T., Nakashima, D., Kimura, M., Tenner, T.J. and Kita, N.T. (2013) Contemporaneous formation of chondrules in distinct oxygen isotope reservoirs. *Geochim. Cosmochim. Acta* **109**, 280-295.

Usui, T., Alexander, C.M.D., Wang, J., Simon, J.I. and Jones, J.H. (2012) Origin of water and mantle–crust interactions on Mars inferred from hydrogen isotopes and volatile element abundances of olivine-hosted melt inclusions of primitive shergottites. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **357**, 119-129.

Usui, T., Alexander, C.M.D., Wang, J., Simon, J.I. and Jones, J.H. (2015) Meteoritic evidence for a previously unrecognized hydrogen reservoir on Mars. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **410**, 140-151.

V

Vacher, L.G., Piani, L., Rigaudier, T., Thomassin, D., Florin, G., Piralla, M. and Marrocchi, Y.(2020) Hydrogen in chondrites: Influence of parent body alteration and atmospheric contamination on primordial components. *Geochim. Cosmochim. Acta* **281**, 53-66.

Varela, M.E., Kurat, G. and Clocchiatti, R. (1997) Glass inclusions in aubrite enstatites support a condensate origin. *Meteorit. Planet. Sci. Sup.* **32**.

Varela, M.E., Kurat, G., Clocchiatti, R. and Schiano, P. (1998) The ubiquitous presence of silica-rich glass inclusions in mafic minerals: Examples from Earth, Mars, Moon and the aubrite parent body. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 1041-1051.

Varela, M.E., Kurat, G., Bonnin-Mosbah, M., Clocchiatti, R. and Massare, D. (2000) Glass-bearing inclusions in olivine of the Chassigny achondrite: Heterogeneous trapping at sub-igneous temperatures. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 39-52.

Varela, M.E., Kurat, G., Zinner, E., Metrich, N., Brandstätter, F., Ntaflos, T., Sylvester, P. (2003) Glasses in the D'Orbigny angrite. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **67**, 5027–5046.

Varela, M.E. and Zinner, E. (2015) Glass-bearing inclusions in Shergotty and Chassigny: Consistent samples of a primary trapped melt?. *Meteorit. Planet. Sci.* **50**, 2045-2066.

Vdovykin, G.P. (1970) Ureilites. *Space Sci. Rev*. **10**, 483-510.

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

Villanueva, G.L., Mumma, M.J., Bonev, B.P., DiSanti, M.A., Gibb, E.L., Böhnhardt, H. and Lippi, M. (2008) A sensitive search for deuterated water in comet 8P/Tuttle. *Astrophys. J. Lett.* **690**, L5.

Villeneuve, J., Chaussidon, M. and Libourel, G. (2009) Homogeneous distribution of 26Al in the solar system from the Mg isotopic composition of chondrules. *Science*, **325**, 985-988.

Villeneuve J. (2010) Formation des chondres: Précurseurs et chronologie. Vandoeuvre- les-Nancy, INPL.

W

Walsh K. J., Morbidelli A., Raymond S. N., O'Brien D. P. and Mandell A. M. (2011) A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration. *Nature* **475**, 206–209.

Wang H., Bell R. C., Iemeda M. J., Tsekouras A. A., Cowin J. P. (2005) Sticky ice grains aid planet formation: unusual properties of cryogenic water ice. *The Astrophysical Journal* **620**, 1028–1032.

Wang, K. and Jacobsen, S.B. (2016) Potassium isotopic evidence for a high-energy giant impact origin of the Moon. *Nature*, **538**, 487-490.

Warren, P.H. (2011) Stable-isotopic anomalies and the accretionary assemblage of the Earth and Mars: A subordinate role for carbonaceous chondrites. *Earth and Planet. Sc. Lett.* **311**, 93–100.

Wasson, J.T. and Wai, C.M. (1970) Composition of the metal, schreibersite and perryite of enstatite achondrites and the origin of enstatite chondrites and achondrites. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **34**, 169-184.

Wasson J. T. and Kallemeyn G. W. (1988) Compositions of chondrites. *Philosophical Transactions of the Royal Society London* **325**, 535–544.

Watters, T.R. and Prinz, M., 1979. Aubrites-Their origin and relationship to enstatite chondrites. In *Proceedings of the 10th Lunar and Planetary Science Conference*.

Watson, L.L., Hutcheon, I.D., Epstein, S. and Stolper, E.M. (1994) Water on Mars: Clues from deuterium/hydrogen and water contents of hydrous phases in SNC meteorites. *Science*, **265**, 86-90.

Webster, C.R., Mahaffy, P.R., Flesch, G.J., Niles, P.B., Jones, J.H., Leshin, L.A., Atreya, S.K., Stern, J.C., Christensen, L.E., Owen, T., Franz, H., Pepin, R.O., Steele, A. and Team, M.S.L.S. (2013) Isotope ratios of H, C, and O in CO_2 and H_2O of the Martian atmosphere. *Science* **341**, 260-263.

Weisberg, M.K., Kimura, M., Suzuki, A., Ohtani, E. and Sugiura, N. (2006) Discovery of coesite and significance of high pressure phases in the Gujba CB chondrite. *Proc. Lunar Sci. Conf.* (p. 1788).

Wetherill, G.W. (1980) Formation of the terrestrial planets. *Annual review of astronomy and astrophysics*, *18*(1), pp.77-113.

Wetherill, G. W. (1992). An alternative model for the formation of the asteroids. *Icarus*, **100**, 307-325.

Wiens, R.C. (1988) On the siting of gases shock-emplaced from internal cavities in basalt. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **52**, 2775-2783.

Williams, JP and Cieza L.A. (2011). Protoplanetary disks and their evolution. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **49**, 67–117.

Wood J. A. (2005) The Chondrite Types and Their Origins, in *Chondrites and the Protoplanetary Disk*, ed. by A.N. Krot E.R.D., Scott, and B. Reipurth (Astronomical Society of the Pacific, Hawai'i), pp. 953–971.

Wu J., Desch S. J., Schaefer L., Elkins-tanton L. T., Pahlevan K. and Buseck P. R. (2018) Origin of Earth's water: Chondritic inheritance plus nebular ingassing and storage of hydrogen in the core. *Journal of Geophysical Research: Planets* **123**, 2691–2712.

Y

Yang J., Goldstein J. I. and Scott E. R. D. (2010). Main-group pallasites: Thermal history, Relationship to IIIAB iron, and origin. *Geochim. Cosmochim. Ac*ta **74**, 4471–4492.

Yoshizaki, T. and McDonough, W.F. (2021) Earth and Mars–Distinct inner solar system products. *Geochemistry*, p.125746.

Youdin, A.N. and Goodman, J. (2005) Streaming instabilities in protoplanetary disks. *Astrophys. J.* **620**, 459.

Yung, Y.L., Wen, J.-S., Pinto, J.P., Allen, M.B., Pierce, K.K. and Paulson, S. (1988) HDO in the martian atmosphere: implications for the abundance of crustal water. *Icarus* **76**, 146-159.

Z

Zhu, K., Moynier, F., Wielandt, D., Larsen, K.K., Barrat, J.A. and Bizzarro, M. (2019) Timing and origin of the angrite parent body inferred from Cr isotopes. *Astrophys. J. Lett.* **877**, L13.

ANNEXE A : « Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation », article publié dans le journal Proceedings of the National Academy of the United Stated of America en 2019.

Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation

Celia Dalou[a,1], Evelyn Füri[a], Cécile Deligny[a], Laurette Piani[a], Marie-Camille Caumon[b], Mickael Laumonier[c], Julien Boulliung[a], and Mattias Edén[d]

[a]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, UMR 7358, CNRS–Université de Lorraine, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France; [b]GeoRessources, Université de Lorraine, CNRS, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy, France; [c]Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut de Recherche pour le Développement, Observatoire Physique du Globe de Clermont-Ferrand, Laboratoire Magmas et Volcans, F-63000 Clermont-Ferrand, France; and [d]Physical Chemistry Division, Department of Materials and Environmental Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm University, SE-106 91 Stockholm, Sweden

Edited by Mark H. Thiemens, University of California San Diego, La Jolla, CA, and approved June 6, 2019 (received for review December 26, 2018)

The present-day nitrogen isotopic compositions of Earth's surficial (^{15}N-enriched) and deep reservoirs (^{15}N-depleted) differ significantly. This distribution can neither be explained by modern mantle degassing nor recycling via subduction zones. As the effect of planetary differentiation on the behavior of N isotopes is poorly understood, we experimentally determined N-isotopic fractionations during metal–silicate partitioning (analogous to planetary core formation) over a large range of oxygen fugacities (ΔIW −3.1 < logfO_2 < ΔIW −0.5, where ΔIW is the logarithmic difference between experimental oxygen fugacity [fO_2] conditions and that imposed by the coexistence of iron and wüstite) at 1 GPa and 1,400 °C. We developed an in situ analytical method to measure the N-elemental and -isotopic compositions of experimental run products composed of Fe–C–N metal alloys and basaltic melts. Our results show substantial N-isotopic fractionations between metal alloys and silicate glasses, i.e., from −257 ± 22‰ to −49 ± 1‰ over 3 log units of fO_2. These large fractionations under reduced conditions can be explained by the large difference between N bonding in metal alloys (Fe–N) and in silicate glasses (as molecular N_2 and NH complexes). We show that the δ^{15}N value of the silicate mantle could have increased by ∼20‰ during core formation due to N segregation into the core.

nitrogen isotopes | fractionation | core formation | speciation | ion probe

The bulk silicate Earth is the largest nitrogen reservoir on Earth, containing 3 to 11 times more N ($27 \pm 16 \times 10^{18}$ kg N) than the present-day atmosphere (4×10^{18} kg N or the present atmospheric nitrogen abundance [PAN]) (1). In particular, Earth's mantle is estimated to contain 6 PAN (up to 24×10^{18} kg N) (1), which is 12 times more than the continental crust (0.5 PAN) (1). The 2 stable isotopes of nitrogen, ^{14}N and ^{15}N (∼99.6% and ∼0.4% of present atmospheric N_2, respectively), are used to trace fluxes between surface and deep-Earth reservoirs. N stable isotopic compositions are conventionally normalized to the present atmospheric value and reported as follows:

$$\delta^{15}\mathrm{N}[‰] = 1{,}000 \cdot \left[\left(\frac{^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N}_{\mathrm{sample}}}{^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N}_{\mathrm{atmN_2}}}\right) - 1\right]. \quad [1]$$

The current N-isotopic distribution among terrestrial reservoirs shows an unexplained difference (2) between the ^{15}N-depleted mantle [δ^{15}N = −5 ± 2‰ in diamonds and midocean ridge basalts (MORBs) (3)] and the ^{15}N-enriched surface [δ^{15}N = +6‰ in sediments, and 0‰ (by definition) in the present-day atmosphere (4)]. Contradictory to these observations, diffusion-controlled N_2 degassing (5) of the mantle is expected to preferentially segregate ^{14}N into the atmosphere (Graham's law), which would enrich the mantle in ^{15}N. Equilibrium degassing of MORBs modeled by Rayleigh distillation (5, 6) enriches the residual melt in ^{15}N, but this fractionation is limited to 1 to 1.5‰ (7). Recycling (subduction) of surficial material is expected to increase the δ^{15}N value of the mantle because sediments and altered continental crust are enriched in ^{15}N (3) by biological processes [i.e., N fixation pathways and N cycling within microbial communities (e.g., refs. 8 and 9)] and metamorphism-related devolatilization of N (4), respectively. Marty and Dauphas (7) proposed that the mantle's N-isotopic signature corresponds to that of recycled Archean sediments; this hypothesis has been actively debated (10) because the δ^{15}N values of ancient sediments are highly variable [−6.2 to +13‰ (8)]. Hence, neither degassing processes nor recycling can explain the mantle's N-isotopic signature relative to the atmosphere (3).

An alternative explanation of the mantle's N-isotopic signature is the heterogeneous accretion of the Earth from materials with δ^{15}N values as low as −40‰ (11), the lowest value measured on Earth in deep diamonds (12). Indeed, the low δ^{15}N values of enstatite chondrites [−45 to −15‰ (13)] compared with carbonaceous chondrites [+15 to +55‰ (14)] suggest an enstatite chondrite origin of Earth's nitrogen (11, 12). After accretion, planetary differentiation processes could have modified the initial N budget and isotopic signature of the mantle. Core–mantle differentiation, magma ocean solidification/crystallization, and magma ocean degassing are key stages of early planetary evolution. These 3 processes could potentially result in N-isotopic

Significance

The origin and evolution of Earth's nitrogen is often discussed by comparing the large variation of N-isotopic compositions among Earth's building blocks (chondrites) to the signatures of various terrestrial reservoirs. Here, we demonstrate that planetary differentiation processes, such as core formation, may have significantly modified the N-isotopic composition of the proto-Earth. During core–mantle differentiation, a significant amount of isotopically light N entered Earth's core, producing an isotopic fractionation much larger than has been observed for other geochemical tracers of core formation. The magnitude of N-isotopic fractionation varies significantly as a function of the redox history of the early Earth. Therefore, distinct N-isotopic ratios among Earth's reservoirs or between planetary bodies may reflect different planetary evolution processes as opposed to different N sources.

Author contributions: C. Dalou designed research; C. Dalou and M.L. performed research; E.F. and M.E. contributed new reagents/analytic tools; C. Dalou, E.F., C. Deligny, L.P., M.-C.C., and J.B. analyzed data; and C. Dalou wrote the paper with input from all authors.

The authors declare no conflict of interest.

This article is a PNAS Direct Submission.

This open access article is distributed under Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivatives License 4.0 (CC BY-NC-ND).

[1]To whom correspondence may be addressed. Email: cdalou@crpg.cnrs-nancy.fr.

This article contains supporting information online at www.pnas.org/lookup/suppl/doi:10.1073/pnas.1820719116/-/DCSupplemental.

fractionations sufficient to explain the large differences in current $\delta^{15}N$ values among the distinct terrestrial reservoirs (3).

Recent studies have revealed that a significant fraction of N could have been segregated into the core during the late stages of core formation (15–22). Investigation of the effect of core formation on the evolution of the bulk mantle $\delta^{15}N$ value requires knowledge of the N-isotopic fractionation factors between metal and silicate phases. Li et al. (16) measured the $^{15}N/^{14}N$ fractionation between metal and basaltic glasses ($\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate} = \delta^{15}N^{metal} - \delta^{15}N^{silicate}$) at 1.5 to 7 GPa and 1,600 to 1,800 °C. They showed that during metal–silicate segregation, the silicate melt is enriched in ^{15}N by 3.5 ± 2.5‰ relative to the coexisting liquid Fe–C–N metal alloy. These experimental results are consistent with an equilibrium isotopic fractionation, which causes the lighter isotope to be enriched in the most reduced phase (23). However, the large uncertainties on their isotopic fractionation factors (typically 2.5‰) preclude any definitive conclusion on the effect of metal–silicate N segregation. Additionally, the relatively narrow range of oxygen fugacities (fO_2, reported as the logarithmic difference between experimental fO_2 conditions and the iron–wüstite buffer [IW]) explored by Li et al. [ΔIW −0.11 to −0.35 (16)] presumably corresponds only to the latest stage of core–mantle differentiation (24). Although the fO_2 conditions of Earth's core formation are still debated (e.g., refs. 25–27), recent models acknowledge that the Earth accreted from highly reduced materials (typically around ΔIW −5) and that its fO_2 increased throughout the late stages of accretion and core–mantle differentiation (reaching ΔIW −2 to IW during the late stages of the magma ocean; refs. 24, 26, and 28). Recent studies have shown fO_2 to be the main control on N partitioning during metal–silicate segregation (17–22) because it determines the N speciation in the silicate phase (17, 29). N speciation, in turn, is expected to dictate $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ (29). The magnitude of isotopic fractionations is proportional to the difference in bond stiffness and vibration modes between equilibrated phases (30, 31), i.e., $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ is determined by the bonding of N in the metal (as Fe–N) and silicate melt [as N–N vs. N–H complexes depending on fO_2 conditions (29)]. Therefore, fO_2 is expected to play a fundamental role in the evolution of the $\delta^{15}N$ value of Earth's mantle, and thus in the establishment of the observed difference between surficial and deep N-isotopic signatures.

In this study, we investigated the redox effect on N-isotopic fractionation during metal–silicate N partitioning in samples quenched at 1 GPa and 1,400 °C in a piston-cylinder (Laboratoire Magmas et Volcans, Clermont-Ferrand, France). We explored fO_2 conditions ranging from Fe–FeO equilibrium (IW) to ΔIW −3 (i.e., 3 orders of magnitude more reducing), consistent with the inferred conditions of core formation (32). The duration of the experiments was 6 h, which is sufficient to reach compositional equilibrium (17). The starting material compositions comprised a Fe-rich haplo-basalt [similar to the Humphrey basalt composition of Dalou et al. (17) and Armstrong et al. (33)] to promote the segregation of large metal blobs under reducing conditions, and a haplo-andesite composition similar to that used by Zhang et al. (34). These mafic to intermediate compositions were chosen as analogs of planetary magma ocean compositions (35). The fO_2 of the samples was changed (not controlled) by adding 0.5 to 4 wt% Si_3N_4 [a reducing agent (17)] to the starting compositions. To "spike" the samples in ^{15}N, we used mixtures of $Si_3{}^{14}N_4$ and $Si_3{}^{15}N_4$ as the N source. $Si_3{}^{14}N_4$ was synthetized by Si nitridation using flowing N_2 in a Nabertherm 1-atm furnace, whereas isotopically enriched $Si_3{}^{15}N_4$ (~95% ^{15}N) was prepared as described by Leonova et al. (36). Mixtures of $Si_3{}^{14}N_4$ and $Si_3{}^{15}N_4$ were used to obtain variable initial $^{15}N/^{14}N$ ratios (between 0.1 and 8; Table 1) in the starting materials to assess the effect of ^{15}N spiking. Experimental procedures are described in *SI Appendix*, section S1.

Silicate- and Metal-Phase Nitrogen Analyses

Previous studies of N partitioning between metal and silicate phases (15, 17–22, 38) presented N abundance data obtained by electron probe microanalysis (EPMA). This in situ analytical method allows measuring N contents in metal alloys and silicate glasses in a polished section of an experimental charge with a detection limit as low as 0.03 wt% (17, 39) but is not adapted to isotopic measurements. Noble gas mass spectrometry enables bulk N-isotopic analyses (16) but, in our case, can only provide phase-specific isotopic compositions if the silicate glass and metal blobs are physically separated and measured independently, a challenging task depending on the sample texture (*SI Appendix*, Fig. S1).

We thus developed a method for in situ measurement of the N concentrations and isotopic compositions of quenched silicate and metal alloy phases by secondary ion mass spectrometry (SIMS) using the CAMECA IMS 1280 HR2 and 1270 at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (Nancy, France). Following the analytical protocol of Füri et al. (40), nitrogen isotopes in silicate glasses were measured with the IMS 1280 HR2 by spot analyses of $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ secondary molecular ions at mass numbers 30 and 31, respectively, at a nominal mass resolution $m/\Delta m = 14{,}000$ using a Cs^+ primary ion beam with a current of ~10 nA. A suite of reference glasses with known ^{14}N contents (40, 41) was used to determine the nitrogen concentration of each sample based on the $^{14}N^{16}O^-$ count rate normalized by the $^{16}O_2^-$ signal (*SI Appendix*, section S1). The nitrogen and carbon abundances and $^{15}N/^{14}N$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios of metal phases were measured on the IMS 1270 using a Cs^+ primary ion beam with a current of ~2.4 nA. The size of the primary beam was set to ~5 μm to analyze metal blobs 10 to 65 μm in diameter. Carbon concentrations were measured as $^{12}C_2^-$, whereas nitrogen isotopes were measured as $^{12}C^{14}N^-$ and $^{12}C^{15}N^-$ at mass numbers 26 and 27, respectively, with a mass resolution of 8,000. Nitrogen elemental abundances were determined using the $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ ratio (42, 43). Owing to the low Si solubility in metals at the studied pressure–temperature (P–T) and fO_2 conditions (17), $^{28}Si^-$ was analyzed to monitor for potential silicate contamination during analyses. In parallel to the SIMS measurements, the nitrogen contents and $^{15}N/^{14}N$ ratios of reference silicate glasses (40) and metal reference materials were determined independently by noble gas mass spectrometry (*SI Appendix*, section S1). The use of ^{15}N-spiked samples allowed us to determine the $^{15}N/^{14}N$ ratios in the silicate and metal phases with average analytical uncertainties of 0.1‰ and 5.5‰, respectively. However, this uncertainty reached 91‰ for metal alloys in sample HB01, likely due to its highly heterogeneous C distribution.

Raman spectroscopic analyses were performed to determine N speciation in silicate glasses and metal alloy blobs (*SI Appendix*, section S1).

Sample Description

Experimental run products were composed of graphite-saturated mafic glass, close to the melt composition expected during a magma ocean stage (35), coexisting with variable amounts of an iron carbide metallic phase (*SI Appendix*, section S1 and Fig. S1). Among the experiments run, 6 samples had metal blobs of sufficient diameter (>7 μm) to permit SIMS analysis (*SI Appendix*, Fig. S1 and Table 1): only the data from these samples are presented herein. Silicate melts quenched to form large glass pools that were well separated from metal domains. Both silicate glasses and Fe–C–N alloys were compositionally homogeneous at the scale of EPMA analyses (~2 μm for metals; *SI Appendix*, section S1 and Tables S1 and S2). Along with Fe, the Pt and Si concentrations in the metal phases of all samples were measured by EPMA, which revealed Si contents below the detection limit

Table 1. Redox conditions, N elemental and isotopic compositions of the samples, and calculated N elemental and isotopic fractionations

Sample	fO_2 (ΔIW)	$[N]_{silicate}$, ppm)	$[N]_{metal}$, ppm	$D_N^{metal\text{-}silicate}$	$^{15}N/^{14}N$ initial*	$\delta^{15}N_{norm}^{silicate}$, ‰	$\delta^{15}N_{norm}^{metal}$, ‰	$\alpha^{metal\text{-}silicate}$	$\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$, ‰	$[H_2O]_{silicate}$, wt%†
HB01	−3.13	186 ± 2	28 ± 3	0.2 ± 0.2	0.09 ± 0.01	72 ± 10	−171 ± 28	0.77 ± 0.09	−257 ± 22	0.20 ± 0.04
HB05	−0.45	235 ± 36	1,571 ± 1,287‡	7 ± 2	0.67 ± 0.07	23 ± 3	−27 ± 4	0.95 ± 0.02	−49 ± 1	0.267 ± 0.002
HB15	−1.40	420 ± 22	682 ± 267	1.6 ± 0.8	8.0 ± 0.8	25 ± 4	−88 ± 13	0.89 ± 0.05	−116 ± 6	0.13 ± 0.03
HB3	−1.46	448 ± 5	1,493 ± 149	3.3 ± 0.2	0.80 ± 0.08	36 ± 5	−95 ± 13	0.87 ± 0.01	−135 ± 1	0.13 ± 0.09
HB4	−1.21	493 ± 12	1,488 ± 14	3.02 ± 0.05	0.85 ± 0.08	16 ± 2	−70 ± 10	0.92 ± 0.01	−89 ± 1	0.13 ± 0.03
A05	−2.15	855 ± 18	669 ± 126	0.8 ± 0.4	0.67 ± 0.07	11 ± 2	−14 ± 2	0.976 ± 0.002	−25 ± 1	0.19 ± 0.01

Reported errors are 2σ SDs.

*Estimated from the addition of $^{14}Si_3N_4$ and $^{15}Si_3N_4$ to the starting material. SDs on $\delta^{15}N_{norm}$ were estimated from weighing uncertainties related to the addition of Si_3N_4 to the starting material, and thus are larger than $\alpha^{metal\text{-}silicate}$ and $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ (‰), which were directly determined from SIMS measurements.

†Analyzed by SIMS (1280 HR2) following the method of Sobolev et al. (37). Details of the measurement conditions and standards are given in *SI Appendix*, section S1.

‡Large error due to C heterogeneities, likely graphite microinclusions, in the metal blobs.

and low amounts of Pt (<0.7 wt%). The major element compositions of silicate glasses and metal alloys determined by EPMA are presented in *SI Appendix*, Tables S1 and S2, respectively.

Table 1 presents sample oxygen fugacities, expressed as $\log f_{O2}$ (ΔIW), as estimated from the equilibrium reaction:

$$FeO_{\text{silicate melt}} = Fe_{\text{liquid metal}} + 1/2O_2. \quad [2]$$

Following this equilibrium, the fO_2 of each sample was calculated according to the method described in Dalou et al. (17), i.e., using the relationship between the mole fractions of FeO in the silicate melt (X_{FeO}^{melt}) and Fe in the liquid metal (X_{Fe}^{alloy}), the associated activity coefficients (γ_{FeO}^{melt} and γ_{Fe}^{alloy}, respectively), and the equilibrium constant, K, of the reaction (44):

$$\log_{10} fO_2 = \frac{2}{\ln(10)} \cdot \left[\ln\left(\frac{X_{FeO}^{melt}}{X_{Fe}^{alloy}}\right) - \ln\left(\gamma_{Fe}^{alloy}\right) + \ln\left(\gamma_{FeO}^{melt}\right) - \ln K \right]. \quad [3]$$

As described by Dalou et al. (17) and Grewal et al. (21, 22), we accounted for the effect of N and C on γ_{Fe}^{alloy} by extending the Wagner ε formalism (45) for nonideal interactions in liquid Fe alloys (46) via the MetalAct metal activity calculator (47), and we assumed $\gamma_{FeO}^{melt} = 1.2$ (48). Moreover, to permit direct comparison with the IW buffer, which is referenced to solid Fe metal, the activity coefficient of Fe was adjusted following the method of Stanley et al. (49). Finally, the resulting fO_2 was compared with the IW buffer as determined by Zhang et al. (50). This calculation was applied to our samples and all literature data presented for comparison in the figures. The fO_2 of our samples spanned from ΔIW −0.45 to −3.13.

We noted a significant loss of N (up to 75%) between the N added to the starting material and the total N measured in our experimental products. Speelmanns et al. (19, 20) observed a similar N loss during their experiments and suggested that N was lost to the graphite capsules enclosing their samples. Nonetheless, no significant difference in N loss is observed in N-partitioning experiments using single graphite (this study) or double platinum–graphite capsules (22). The samples showed no signs of vapor bubbles in the silicate glasses or metal alloy blobs. Although we cannot rule out the possible presence of submicroscopic bubbles in these phases, we assume that our experiments were N-vapor saturated and that N was lost to pores in the graphite capsules during the experiments. Therefore, the measured elemental and isotopic N fractionations between the metal and silicate phases occurred in an open system. The effect of N loss on N-isotopic fractionation is discussed in the following section.

The reported N and C contents and N-isotopic ratios and their associated SDs (2σ) were averaged from 2 to 6 analyses per sample (*SI Appendix*, Tables S2 and S3). Nitrogen and carbon contents in metal alloys are homogeneous within most samples, with SDs below 22% and 2% (2σ), respectively. The N contents of silicate glasses in each sample were homogeneous with a SD below 9%. As observed by Dalou et al. (17) and Füri et al. (40), the glasses contained micrometer-sized graphite inclusions, causing highly variable C signals over the course of an analysis and between distinct areas. Given that silicate glass N contents and isotopic compositions were measured as $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ and $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ instead of $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ and $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$, this variability does not affect our N-elemental and -isotopic analyses (40). In samples for which metal blobs were large enough to perform multiple measurements (up to 4 analyses in HB05 and HB3, and 6 in HB4), homogeneous N-isotopic ratios were observed across the metal blobs, with SDs below 2% (2σ; *SI Appendix*, Table S3). Nitrogen contents in silicate glasses and metal alloy blobs are presented in Table 1, and carbon contents in metal phases in *SI Appendix*, Table S2.

It is very difficult to ensure that isotopic equilibrium is attained during isotope fractionation experiments that do not allow application of the "3-isotope method" (51). At temperatures from 1,600 °C to 1,800 °C, Li et al. (16) performed a series of experiments with increasing equilibration times between 30 and 120 min to ensure that isotopic equilibrium was attained. To promote isotopic equilibrium at 1,400 °C, we extended the run periods of our experiments to 6 h. Moreover, the homogeneity of N contents and $^{15}N/^{14}N$ ratios of the metal blobs and silicate glasses (*SI Appendix*, Table S3) strongly suggests that both chemical and isotopic equilibria were attained during our experiments.

fO_2 Control on N Partitioning Between Metal and Silicate Phases

Nitrogen partition coefficients between the metal and silicate phases, $D_N^{metal\text{-}silicate}$, were calculated as $D_N^{metal\text{-}silicate} = C_N^{metal}/C_N^{silicate}$, where C_N^{metal} and $C_N^{silicate}$ are the average N contents (wt%) of the metal alloys and silicate glasses, respectively (Table 1). With decreasing fO_2 from ΔIW −0.45 to −3.13, $D_N^{metal\text{-}silicate}$ decreases from 7 ± 2 to 0.2 ± 0.2, consistent with previous experimentally determined partition coefficients (15–22, 52, 53) (Fig. 1). Despite highly variable experimental parameters between studies (melt composition, P, and T), which produce scatter in the data trend (22), fO_2 remains the key parameter controlling N partitioning between the metal and silicate phases

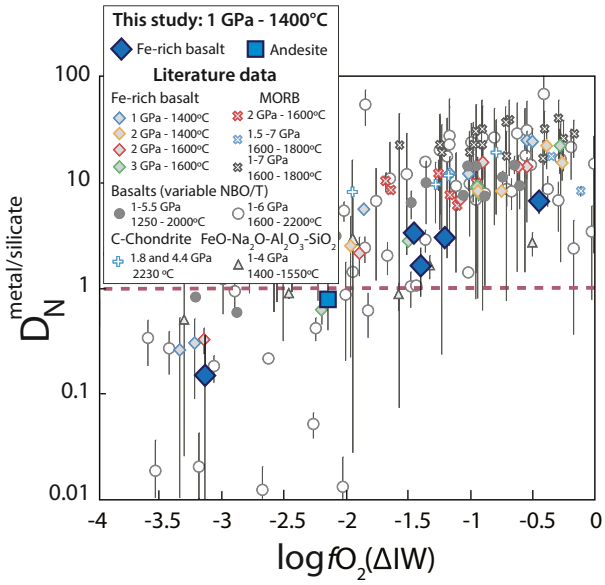


Fig. 1. $D_N^{metal\text{-}silicate}$ as a function of fO_2. Large symbols represent $D_N^{metal\text{-}silicate}$ values from this study, and small symbols are results from several previous studies: diamonds and red x's (17), blue x's (16), black x's (21), gray circles (20), empty circles (22), triangles (18, 37, 50, 51), and blue crosses (15). All fO_2 values were recalculated following the procedure described in the text. Following this calculation, only 2 of the 4 samples from Li et al. (16) have log $fO_2 < \Delta IW$. Error bars represent 2σ SDs. *P–T* conditions have only a small effect on $D_N^{metal\text{-}silicate}$ and explain the scatter among the overall decreasing trend with decreasing fO_2. Our data measured using SIMS (Fe-rich basalt and andesite) are in agreement with previously published $D_N^{metal\text{-}silicate}$ values measured by EPMA.

(17). $D_N^{metal\text{-}silicate}$ decreases with decreasing fO_2 due to the stabilization of N species in more reduced silicate melts (17).

In glasses, Raman spectroscopic analysis revealed that nitrogen is dissolved as N_2 and NH complexes (Fig. 2 *A* and *B*). At near-constant water content (Table 1), the ratio of NH to OH complexes (NH/OH, as determined from the Raman peak areas) increases with decreasing fO_2 (54), reflecting the increased N solubility in silicate glasses at more reducing conditions (17, 53). We note that vibrations associated with NH complexes are more intense in the Raman spectra of Fe-rich basalt samples (noted HB) than in the andesite A05 (Fig. 2*B*). Increased melt polymerization is known to increase N solubility and decrease the proportion of NH relative to N_2, i.e., the NH/N_2 ratio (29, 55). Therefore, the melt structure of sample A05 (more polymerized than the Fe-rich basalt glasses) favors N dissolution in the form of N_2 rather than NH complexes (Fig. 2 *A* and *B*). Overall, decreasing fO_2 has 2 effects: it increases both melt polymerization (due to increasing metal precipitation; *SI Appendix*, section S2) and the NH/N_2 ratio. Among the HB samples, we observe that the change of fO_2 primarily controls the NH/N_2 ratio, whereas at constant fO_2, melt polymerization governs the NH/N_2 ratio in silicate glasses (29).

Under nominally anhydrous conditions, N is assumed to chemically dissolve as nitride ions (N^{3-}) in reduced melts (below ΔIW −1.3) at 1 atm (56). The vibration mode of Si–N (near 800 cm^{-1}, ref. 57) is in the range of the dominant Si–O vibrations in silicate glasses. We therefore cannot ascertain the presence or absence of nitride species in our glasses by Raman spectroscopy.

Metal-Silicate N Isotopic Fractionation ($\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$)

The N-isotopic compositions of metal alloys ($^{15}N/^{14}N^{metal}$) and silicate glasses ($^{15}N/^{14}N^{silicate}$) in the Fe-rich basalts and haplo-andesite were determined via SIMS. The N-isotopic ratios, $^{15}N/^{14}N^{p}$, where *p* denotes the phase, were normalized to the initial N-isotopic composition of the starting material, $^{15}N/^{14}N^{initial}$, which ranged from 0.09 ± 0.01 to 8.0 ± 0.1 (Table 1). The normalized isotopic compositions are represented as follows:

$$\delta^{15}N^{p}_{norm}[‰] = 1{,}000 \cdot \left[\left(\frac{^{15}N/^{14}N^{p}}{^{15}N/^{14}N^{initial}}\right) - 1\right]. \quad [4]$$

Although these normalized values were not calculated relative to the atmospheric N-isotopic composition and are not directly comparable to $\delta^{15}N$ values measured in natural samples (40), they represent the magnitude of the observed change in the isotopic composition of each phase during the experiments. Fig. 3*A* reveals that N loss (in the form of N_2, NH_3, or both) by Rayleigh distillation during the experiments could increase the $\delta^{15}N^{silicate}$ values of the melt and may explain the positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values measured in the silicate glasses (Fig. 3*B*). In contrast, $\delta^{15}N^{metal}_{norm}$ is clearly negative compared with the initial $\delta^{15}N$ value (i.e., $\delta^{15}N_{norm}$ = 0‰), suggesting that the metal phase becomes

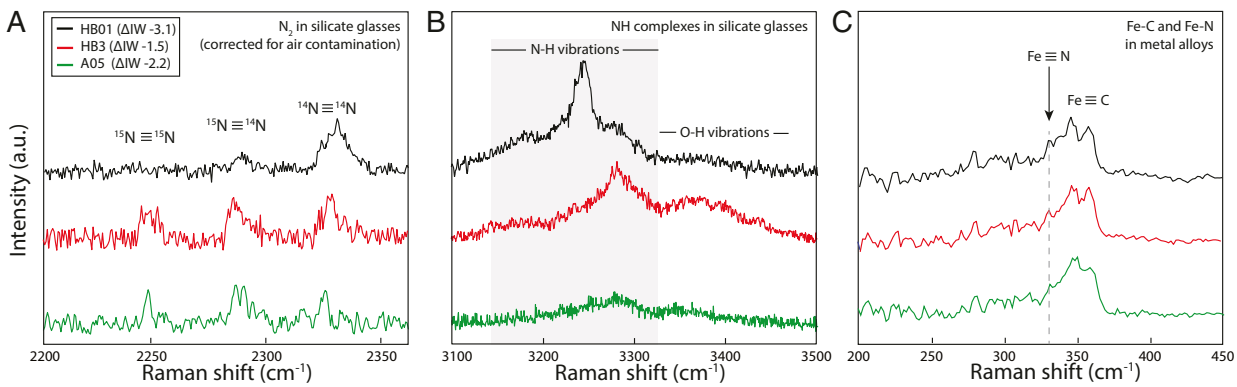


Fig. 2. Representative normalized Raman spectra of N species in silicate glasses and metal alloys of samples HB01, HB3, and A05: (*A*) N_2 isotopomers in silicate glasses, (*B*) NH complexes in silicate glasses, and (*C*) Fe–N bonds in metal alloys. The Raman shifts of N species are significantly different depending on speciation (N_2 versus NH complexes) and whether N is dissolved in metal alloy or silicate glass. Details of our Raman analysis are presented in *SI Appendix*, section S1.

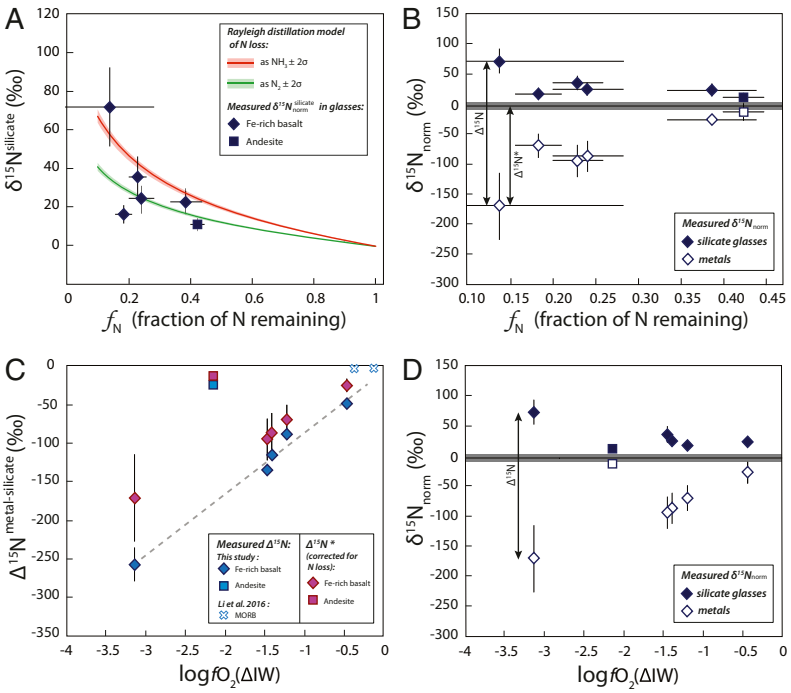


Fig. 3. Effect of N loss (*A* and *B*) and fO_2 (*C* and *D*) on N-isotopic fractionation $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$. (*A*) Modeled effect of N loss by Rayleigh distillation on the $\delta^{15}N_{norm}$ values of silicate glasses as a function of f_N, the fraction of N remaining in the sample at the end of the experiments compared with the initial N content of the starting materials. The $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values represent measured $^{15}N/^{14}N^{silicate}$ ratios normalized to the initial $^{15}N/^{14}N$ ratio of the starting material (see text and Table 1). Rayleigh distillation was modeled for N_2 loss (green curve) and NH_3 loss (red curve) as $\delta^{15}N^{silicate} = 1{,}000 \cdot (f_N^{((1/\alpha)-1)} - 1)$, where α is the fractionation factor approximated here by $\sqrt{[m(^{15}N)+m(^{14}N)]/m(^{14}N_2)} = 1.02$ for N_2 loss and by $\sqrt{[m(^{15}N)+3\cdot m(H)]/[m(^{14}N)+3\cdot m(H)]} = 1.03$ for NH_3 loss. The positive $\delta^{15}N$ values measured in our silicate glasses can be explained by the Rayleigh distillation model, suggesting that N loss may have increased the $\delta^{15}N$ values of the silicate glasses. (*B*) Evolution of $\delta^{15}N$ in the silicate glasses (closed symbols) and in the metal blobs (open symbols) as a function of f_N. The $\delta^{15}N_{norm}$ values represent measured $^{15}N/^{14}N^{p}$ ratios (*p* representing the metallic or silicate phase) normalized to the initial $^{15}N/^{14}N$ ratio of the starting material (see text and Table 1), and the gray line at 0‰ represents the initial $\delta^{15}N_{norm}$ value. The difference between the $\delta^{15}N$ values measured in the metal and the silicate phases ($\delta^{15}N^{metal} - \delta^{15}N^{silicate}$) approximates the calculated $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ values. Considering that positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values may have been produced by N loss, the difference between the initial $\delta^{15}N_{norm}$ (0‰) and the $\delta^{15}N^{metal}_{norm}$ values corresponds to $\Delta^{15}N^*$, the N-isotopic fractionation corrected for N loss. (*C*) $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ as a function of fO_2, showing both calculated $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ (blue symbols) and $\Delta^{15}N^*$ (purple symbols). The small blue *x*'s are reproduced from Li et al. (16), with fO_2 values recalculated following the procedure described in the text. Error bars represent 2σ SDs. Whereas the uncertainties on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ are determined from the SDs on $^{15}N/^{14}N$ ratios measured by SIMS, the larger uncertainties on f_N, $\delta^{15}N_{norm}$ values, and $\Delta^{15}N^*$ are derived from the weighing uncertainties associated with the addition of $Si_3{}^{14}N_4$ and $Si_3{}^{15}N_4$ to the starting materials. The dashed line represents a linear regression ($r^2 > 0.9$) on the $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ values measured in Fe-rich basalt. $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ data describe 2 trends that can be explained by compositionally dependent differences in N speciation in the silicate glasses (see text). (*D*) Evolution of $\delta^{15}N_{norm}$ in the silicate glasses and metal blobs as a function of fO_2. This plot shows that positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values can also be produced by N-isotopic fractionation during metal segregation from the melt via the formation of ^{14}N–Fe bonds in the metal from ^{14}N in NH complexes in the melt. This process becomes more important as the fO_2 decreases due to the increasing stabilization of NH complexes in the melt under more reducing conditions.

enriched in ^{14}N during its segregation (Fig. 3*B*). Therefore, the observed positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values may result from N loss from the experiments and/or ^{14}N depletion during N partitioning into the metal phase.

The N-isotopic fractionations between metal and silicate in the samples (Table 1 and Fig. 3*C*) were calculated from the $^{15}N/^{14}N^{metal}$ and $^{15}N/^{14}N^{silicate}$ ratios measured by ion probe as follows:

$$\Delta^{15}N^{metal-silicate} \approx 1{,}000 \cdot \ln\left(\frac{^{15}N/^{14}N^{metal}}{^{15}N/^{14}N^{silicate}}\right). \qquad [5]$$

They decrease from −49 ± 1‰ to −257 ± 22‰ with decreasing fO_2 from ΔIW −0.45 to −3.13. Such negative N-isotopic fractionations are in accord with equilibrium fractionation, during which the lightest isotopes favor bonds in the most reduced phase (23, 56), here as Fe–N (Fig. 2*C*). As the metal segregates from the silicate melt at isotopic equilibrium, it more favorably forms ^{14}N–Fe bonds than ^{15}N–Fe bonds, thereby depleting the silicate melt in ^{14}N; this process may increase the $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values. Alternatively, assuming that Rayleigh distillation alone produced the positive $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ values observed in Fig. 3 *A* and *B*, then, when corrected for this process, $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ can be assumed to remain at 0‰ during N partitioning into the metal phase. In this scenario, N-isotopic fractionations corrected for N loss, expressed as $\Delta^{15}N^* = \delta^{15}N^{metal}_{norm} - \delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ with $\delta^{15}N^{silicate}_{norm}$ corrected to 0‰ (Fig. 3*B*), decrease from −27 ± 4‰ to −171 ± 28‰ with decreasing fO_2 from ΔIW −0.45 to −3.13 (Fig. 3*C*). Following this reasoning, $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ and $\Delta^{15}N^*$ represent the maximum and minimum bounds on metal–silicate N-isotopic fractionation in our experiments, respectively.

The $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ and $\Delta^{15}N^*$ values from this study are significantly lower than those obtained by Li et al. [$\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ between 1.1 ± 2.8‰ and −5.5 ± 2.3‰ (16)]. This difference may be explained by the different *P*–*T* conditions of the 2 studies, although the results of Li et al. (16) show no pressure or temperature dependence over 1.5 to 7 GPa and 1,600 to 1,800 °C. It is,

however, questionable that they do not observe any temperature effect on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ since, by definition, fractionation factors are inversely proportional to temperature (e.g., refs. 23 and 58). In addition, our large N-isotopic fractionations cannot be explained by ^{15}N spiking of our samples. As has been shown for H isotopic fractionation (59), $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ values are not dependent on the initial $^{15}N/^{14}N$ ratios of the experiments (Table 1). Instead, fO_2 is the key parameter differing between the 2 studies. The fO_2 of the samples of Li et al. (16) were between ΔIW −0.11 and −0.35, whereas the fO_2 of our samples varies from ΔIW −0.45 to −3.13. This observation implies an effect of fO_2 on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$.

These large N-isotopic fractionation values are comparable to estimates of H metal–silicate isotopic fractionation [between −55 and −285‰, modeled based on chondritic and mantle-like D/H values and H solubility in metal and silicate phases (60)], although, to our knowledge, no experimental data on metal–silicate fractionation are available for hydrogen or carbon isotopes. There are, however, experimental data available on H- and C-isotopic fractionations during other high-temperature magmatic processes. For instance, hydration or dehydration of silicate melts and nominally anhydrous minerals produces δD variations of up to 550‰ at 1,000 °C (61). During aqueous fluid–silicate melt interaction, H- and C-isotopic fractionations can reach 150‰ at 750 °C (56, 62–64). Among other isotope tracers of core formation, i.e., isotopes of heavier siderophile elements such as Si, Fe, Mo, Cr, Cu, and Ni (65), sulfur is the most comparable to N in terms of mass, solubility in reduced melts (66), and volatile behavior. However, experimentally determined metal–silicate S isotopic fractionation factors, $\Delta^{34}S^{metal\text{-}silicate}$, are only on the order of 0.1 to 1.2‰ between ΔIW −0.6 and −4.1 (67). Although the mass difference between N isotopes is 2.5 times larger than that between S isotopes, this difference is insufficient to explain the vast difference between the metal–silicate isotopic fractionations of N and S.

The Effects of fO_2 and N Speciation on $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$

Following Bigeleisen and Mayer (30) and Urey (31), mass-dependent N-isotopic fractionation can be expressed as follows:

$$\Delta^{15}N^{metal-silicate} \propto 1{,}000 \cdot \left(\frac{\Delta m}{m_{14}m_{15}} \frac{\Delta F^{metal-silicate}}{T^2}\right), \quad [6]$$

where m_{14} and m_{15} are the atomic masses of ^{14}N and ^{15}N, respectively, Δm is their mass difference, $\Delta F^{metal-silicate}$ is the difference between the force constants acting on the isotopes in the metallic phase and the silicate melt ($\Delta F^{metal-silicate} = F_N^{metal} - F_N^{silicate}$, with F_N^{metal} and $F_N^{silicate}$ the effective force constants that depend on the chemical bond stiffness of N bonds in the metallic phase and silicate glass, respectively), and T is temperature in kelvin. In this study, at constant T, $\Delta F^{metal-silicate}$ is the only variable in the above equation acting on the N-isotopic fractionation between metal alloy and silicate melt, along with fO_2 variations. This parameter is related to vibrational frequency, ν_N, (30, 51), following:

$$\nu_N^p = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{F_N^p}{\mu_N}\right)^{1/2}, \quad [7]$$

where ν_N was determined from the Raman vibration modes of N species in the metallic phases and the silicate glasses (Fig. 2) and μ_N is the reduced mass of the N-bearing molecule, calculated for N–H as $\mu(N–H) = [m_N \times m_H/(m_N + m_H)]$, with m_N and m_H being the atomic masses of N and H, respectively. More details on the principles and factors controlling stable isotopic fractionations can be found in Schauble (23) and Young et al. (51). Nitrogen dissolves in silicate glasses as molecular nitrogen (N_2) and NH complexes, and as Fe–N in metal alloys. N_2 has 3 isotopomers, $^{15}N{\equiv}^{15}N$, $^{15}N{\equiv}^{14}N$, and $^{14}N{\equiv}^{14}N$, with vibration modes in silicate glasses at 2,251, 2,287, and 2,326 cm^{-1}, respectively (Fig. 2*A*) (55), whereas the vibration mode of gaseous $^{14}N{\equiv}^{14}N$ is at 2,331 cm^{-1} (68). The vibration modes of NH complexes are between 3,180 and 3,350 cm^{-1} (Fig. 2*B*) (e.g., refs. 41 and 69). Fe–N vibrations in metal alloys are distinctly different, occurring at 338 cm^{-1} (Fig. 2*C*) (70). In comparison, S dissolves in metal alloys as Fe–S with vibration modes at 310 and 360 cm^{-1}, and in silicate melts as Fe–, Mg–, and Ca–S with vibration modes between 285 and 350 cm^{-1} (66). Although the vibration modes of complexes involving N or S have been determined for quenched silicate and metal, their equivalents in silicate melts and liquid metals at *HP–HT* are expected to vary only by a few cm^{-1}, as shown by Mysen (71) for the N_2 vibration mode in silicate melts and aqueous fluids. The observed vibration modes are directly related to the reduced masses μ_N and μ_S of the bonds formed by N and S, respectively, in the metal and silicate phases. As the relevant N bonds have very different reduced masses [μ(N–H) = 1 a.m.u., μ(N≡N) = 7 a.m.u., and μ(Fe–N) = 11 a.m.u.], the bonding of N with ions of very different masses directly produces large differences in the force constants (i.e., $\Delta F^{metal\text{-}silicate}$) acting on N isotopes in the 2 phases. In comparison, the smaller $\Delta F^{metal\text{-}silicate}$ values for S isotopes should result from the similar reduced masses of S bonds [μ(Mg–S) = 14 a.m.u., μ(Ca–S) = 18 a.m.u., and μ(Fe–S) = 20 a.m.u.]. Therefore, we conclude that the observed large N-isotopic fractionations relative to those of S are a consequence of the distinct N speciation between the metallic phase and the silicate melt.

The difference in vibrational frequencies and reduced masses between the metal and silicate phases is higher when N is dissolved as N–H complexes (e.g., NH_3) than as molecular N_2. The basic equation for equilibrium isotopic fractionation for stable isotopes, derived from Bigeleisen and Mayer (30), Urey (31), and Young et al. (51), can be expressed as follows:

$$\Delta^{15}N^{metal-silicate} = \frac{1{,}000}{24} \cdot \left(\frac{h}{k_b T}\right)^2 \left(\frac{\Delta m}{m_{14}m_{15}}\right) \times \left[\left(\nu_N^{metal^2} - \nu_N^{silicate^2}\right)\left(\mu_N^{metal} - \mu_N^{silicate}\right)\right], \quad [8]$$

where h is Planck's constant (in joules per kelvin), k_b is the Boltzmann constant (in joules per hertz), T is temperature in kelvin, and ν_N^{metal} and $\nu_N^{silicate}$ denote the Raman vibration modes (in hertz) for the metal and silicate phases, respectively. From Eq. **8**, we estimate $\Delta^{15}N^{metal-silicate}$ to be −4 to −24‰ for N dissolved as N_2 or NH_3 in the silicate glass, respectively. Eq. **8** only considers N speciation differences between phases and assumes the absence of N interactions between molecular groups within each metal or silicate phase (e.g., different structural units). In general, however, this assumption is not valid for silicate melts because strong intermolecular bonds influence isotopic exchanges, thereby leading to a significant underestimation of the isotopic fractionation between distinct phases (e.g., refs. 59, 67, 72, and 73). However, this calculation shows that larger N-isotopic fractionations between the metal and silicate phases are produced depending on whether N is dissolved as N–H complexes or as molecular N_2. Accordingly, we can assume that higher NH/N_2 ratios in the melt produce larger metal–silicate N-isotopic fractionations than when N is present in the melt mainly as N_2. The increasing stabilization of NH complexes with decreasing fO_2 (Fig. 2*B*) therefore increases the observed metal–silicate N-isotopic fractionation among HB samples (Fig. 3*C* and *SI Appendix*, Fig. S5). In contrast, the $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$ value of A05, −25 ± 1‰, is significantly smaller than those of the Fe-rich

basalts at equal fO_2 values (Fig. 3). This discrepancy may be explained by the lower NH/N_2 ratio of the andesite compared with that of the Fe-rich basalts.

Although not observed in our glasses, N dissolution as nitrides in the silicate melt would lead to smaller metal–silicate N-isotopic fractionation than for N dissolved as N_2 or N–H complexes, given the small difference in vibration modes between Fe–N in metals and Si–N in silicates ($\nu_N^{metal} - \nu_N^{silicate} = 462\ cm^{-1}$).

Nitrogen Isotopic Fractionation during Core Formation

N partitioning data (this study; refs. 15–22, 38, 52, and 53) show that, during terrestrial core–mantle differentiation, a fraction of N must have been removed from the magma ocean into the core-forming metals (Fig. 1). This N segregation produced an isotopic fractionation that depleted the metallic phase and enriched the silicate mantle in ^{15}N and was fundamentally dependent on the fO_2 conditions of the proto-mantle. Recent models (24, 28, 74) propose that the Earth accreted from small and highly reduced materials (ΔIW −5) during the first stages of its formation (60 to 70% of its mass), then from larger and more oxidized bodies (ΔIW −2) toward the end of accretion. Thus, the studied fO_2 range (ΔIW −3.1 to −0.5) represents plausible conditions of metal–silicate equilibration during the later stages of accretion and core formation (24, 74). During progressive oxidation from ΔIW −3.1 to −0.5, while the fraction of Earth's N increased in core-forming materials, the N-isotopic fractionation between the segregating metal and the silicate mantle would likely have decreased. These concurrent processes can be modeled using an equilibrium model of Earth's core–mantle differentiation (16). We adapted an equilibrium model of core formation that assumes complete equilibrium between the silicate mantle and the forming core (16) to account for progressive metal–silicate equilibration. This progressive equilibration is represented by the ratio of the masses of the silicate mantle and the bulk Earth (BE), m^{mantle}/m^{BE}, which varied between 1 (precore) and 0.67 (present-day Earth). The total mass M_N of N in the silicate mantle or BE is calculated from the following:

$$M_N^{mantle,\ BE} = C_N^{mantle,\ BE} \cdot m^{mantle,\ BE}, \qquad [9]$$

where $C_N^{mantle,\ BE}$ is the N concentration in the mantle or BE, with

$$C_N^{mantle} = C_N^{BE} \cdot \left[\left(m^{mantle}/m^{BE} \right)^{\left(D_N^{metal-silicate}-1\right)} \right]. \qquad [10]$$

The evolution of the N-isotopic composition of the mantle $\delta^{15}N_{mantle}$ during core formation is expressed as follows:

$$\delta^{15}N_{mantle} = \delta^{15}N_{BE} - \Delta^{15}N^{metal-silicate} \cdot \left(1 - \frac{M_N^{mantle}}{M_N^{BE}} \right). \qquad [11]$$

This model is primarily dependent on the N-isotopic composition of the BE, $\delta^{15}N_{BE}$, and, to a lesser extent, C_N^{BE}, necessitating assumptions regarding the nature of the accreting bodies that formed the Earth. Considering an enstatite chondrite origin for Earth's N (11) and assuming no N was lost during accretion, the C_N^{BE} value of the proto-Earth was 160 ppm (75). For $\delta^{15}N_{BE}$, we chose to explore the 2 most extreme $\delta^{15}N$ values measured in enstatite chondrites: −45 and −15‰ (13). Over the fO_2 range ΔIW −3.1 to −0.5 (i.e., using the N partition coefficients and isotopic fractionation values derived from our experiments), a proto-Earth with a $\delta^{15}N_{BE}$ value of −45‰ would result in a $\delta^{15}N_{mantle}$ value between −25 and +1‰ at the end of core formation depending on the fO_2, whereas a $\delta^{15}N_{BE}$ value of −15‰ would result in a $\delta^{15}N_{mantle}$ value between +5 and +31‰ (Fig. 4). The modeled trend is linear at ΔIW −3 but logarithmic at IW, such that the difference between the 2 trends

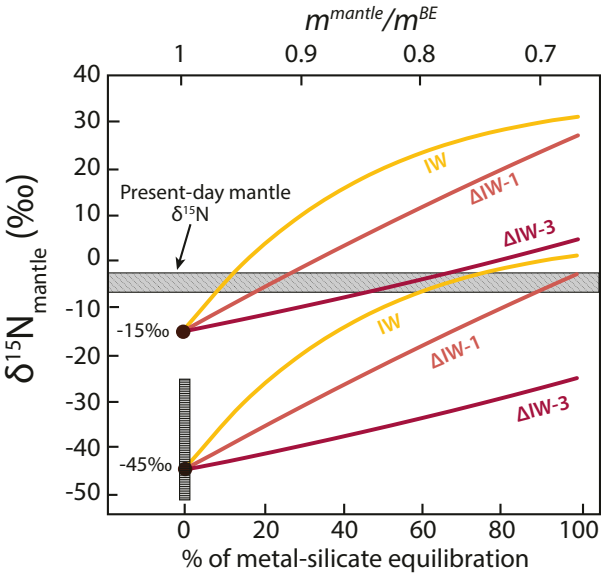


Fig. 4. Modeled $\delta^{15}N$ values of the silicate proto-mantle during core formation as a function of core–mantle equilibration and fO_2 conditions of the magma ocean. We explored 2 different $\delta^{15}N_{BE}$ values: the lowest (−45‰) and highest (−15‰) $\delta^{15}N$ values measured in enstatite chondrites (13). The respective values used for $D_N^{metal-silicate}$ and $\Delta^{15}N^{metal-silicate}$ were 7 and −49‰ at IW, 3.02 and −89‰ at ΔIW −1, and 0.2 and −257‰ at ΔIW −3.1 (Table 1). The present-day $\delta^{15}N$ value of the mantle is −5 ± 2‰ (gray bar; the thickness of the bar represents the 2σ SD), based on a compilation from diamonds and MORBs (3). This model assumes that $\Delta^{15}N^{metal-silicate}$ was not affected by Rayleigh distillation during the experiments, and thus only considers that the mantle's $\delta^{15}N$ value was modified by core–mantle fractionation without accounting for the effect of degassing. After 30% core–mantle (metal–silicate) equilibration, the modeled fO_2 variations account for a difference in the mantle $\delta^{15}N$ value of up to 27‰. The vertical bar between −51 and −25‰ represents the plausible range of $\delta^{15}N$ values of Earth's building blocks necessary to produce the present-day $\delta^{15}N_{mantle}$ value of −5 ± 2‰ at fO_2 conditions between ΔIW −3 and −0.5, assuming that core formation is the only process that fractionated N isotopes during the Earth's early history. At ΔIW −3.1, assuming a $\delta^{15}N_{BE}$ value of −25‰ for Earth's building blocks, complete metal–silicate equilibration is required to reach the present-day $\delta^{15}N_{mantle}$ value. In contrast, at IW, conditions under which N is siderophile, the present-day $\delta^{15}N_{mantle}$ value is attained at 60% metal–silicate equilibration from any source of N with a $\delta^{15}N_{BE} \geq -45$‰.

increases to a maximum of ~27‰ at ~60% metal–silicate equilibration, and then decreases to ~20‰ at 100% metal–silicate equilibration (Fig. 4). This simple model demonstrates that the present-day mantle's $\delta^{15}N$ value of −5‰ could have been produced by core–mantle differentiation, assuming that enstatite chondrites are Earth's primary building blocks and the source of terrestrial N (or if $\delta^{15}N_{BE}$ was between −51 and −25‰; Fig. 4). Nevertheless, the outcome of this model is mainly controlled by the value of $\delta^{15}N_{BE}$ (Fig. 4) and therefore the source of Earth's N, which remains a matter of debate (5, 76).

On the Origin(s) and Evolution of Terrestrial N

Because the N-isotopic signatures of solar system objects and reservoirs are highly variable (77), N isotopes are key tracers of the source of terrestrial volatiles. Among chondrites, only enstatite chondrites have negative $\delta^{15}N$ values [−45 to −15‰ (13)]. This fact led Javoy et al. (5) to suggest that enstatite chondrites are the source of Earth's N. An enstatite chondrite-like $\delta^{15}N$ value of the proto-Earth is consistent with the scenario presented by Li et al. (16) and herein: N segregation into the core during proto-Earth differentiation could have increased the $\delta^{15}N$ value of the silicate

mantle from very negative values (as low as −45‰) to −5‰. In addition, the range of $\delta^{15}N$ values in Archean diamonds is similar to that of present-day diamonds and MORBs (11), suggesting that the mantle acquired its $\delta^{15}N$ value of −5‰ before the Archean (16). This would support the idea of a very negative proto-Earth $\delta^{15}N$ signature, similar to that of enstatite chondrites, and the subsequent enrichment of the mantle in ^{15}N by an early process, for instance core formation (16), possibly combined with magma ocean degassing and/or N recycling (7).

Nitrogen degassing (as N_2 or NH_3; Fig. 3*A*) from the magma ocean to the primitive atmosphere could also have increased the $\delta^{15}N_{mantle}$ value from an enstatite chondrite N-isotopic signature to the present-day value. Considering the highest reported $\delta^{15}N$ value for enstatite chondrites (−15‰), only 30% of magma ocean degassing is required to increase $\delta^{15}N_{mantle}$ by 10‰ to the present-day value of −5‰ assuming a Graham's law relationship (Fig. 3*A*). On the other hand, from an enstatite chondrite $\delta^{15}N$ value of −45‰, more than 75% of the initial N of the Earth needs to be degassed to increase $\delta^{15}N_{mantle}$ by 40‰ to the present-day value (Fig. 3*A*). Considering the low solubility of N_2 at low pressure under reduced conditions [<0.2 ppm at 1 atm between ΔIW −2 and IW (56)], large fractions of the proto-Earth's initial N content could have been degassed from a reduced magma ocean (e.g., refs. 20 and 35). However, these considerations are dependent on N solubility variations with fO_2 and fH_2 (which control the stabilization of NH complexes and thus N solubility) in mafic to ultramafic melts, for which data are sparse. In comparison, N recycling via subduction is insufficient to increase $\delta^{15}N_{mantle}$ by more than 5‰, even if subduction was initiated 4 Ga (78). As both magma ocean degassing and core formation may have increased the $\delta^{15}N$ value of the magma ocean, the source of terrestrial N might have had a N-isotopic signature significantly more negative than −45‰.

The very low $\delta^{15}N$ values of some Archean diamonds [−25 to −39‰, compared with −12 to +6‰ in most other Archean diamonds (12, 79)] have been suggested to represent relics of primordial N that have been preserved in an undegassed reservoir. The existence of such a primitive, undegassed mantle reservoir has been proposed to explain the low $^4He/^3He$ and $^{21}Ne/^{22}Ne$ [i.e., low $(U+Th)/^3He$ and $(U+Th)/^{22}Ne$] values of ocean island basalts (OIBs) [see review by Moreira (80)], as well as the preservation of a chondritic Xe component in the deep mantle (81). However, OIBs, typically associated with mantle plumes, exhibit high $\delta^{15}N$ values (around +2‰) akin to surficial N-isotopic compositions (7), suggesting that at least some of the N in OIBs is derived from recycled surficial N. The low $\delta^{15}N$ signature of the inferred undegassed reservoir responsible for Archean diamonds must have somehow been maintained during metal–silicate fractionation and core formation. The stable isotopic (i.e., $\delta^{13}C$) signature of diamonds can vary widely as a result of the redox state of the C–O–H–N fluids/melts from which they form (82, 83). Therefore, the extremely low $\delta^{15}N$ values of some Archean diamonds (12, 79) may similarly reflect fO_2 heterogeneities in the Archean mantle, although the effects of fO_2 on N speciation and isotopic fractionation in diamonds remain unknown (82).

Another possible origin of terrestrial N arises from the combined study of N isotopes and noble gases among solar system bodies. Based on the solar-like Ne isotopic composition of the mantle, Marty (76) discussed the possibility that the mantle has preserved some solar N. This scenario implies that precursor grains accreted during Earth's formation were first irradiated by the solar wind and preserved their solar volatile isotopic signature during Earth's accretion and differentiation [$\delta^{15}N_{IFSW} \leq -240$‰; IFSW: implantation-fractionated solar wind (84, 85)]. Alternatively, a primordial solar atmosphere could have been captured by Earth's gravity and dissolved into the early magma ocean [$\delta^{15}N_{solar} = -383$‰ (e.g., ref. 86)]. Assuming a solar-like source of N for the proto-Earth, the mantle's N must have been significantly enriched in ^{15}N by N-isotopic fractionation during core–mantle differentiation, during magma ocean degassing (as N_2 and/or NH_3; Fig. 3*A*), and/or by the delivery of carbonaceous chondrites [$\delta^{15}N_{CC} = +15$ to +55‰ (14)] during late accretion and the addition of the late veneer.

Conclusions

We studied metal–silicate N-isotopic fractionation over a fO_2 range consistent with the inferred conditions of Earth's core formation. Our results reveal large N-isotopic fractionations over fO_2 conditions spanning 3 orders of magnitude. Such large fractionations can be explained by the vastly different N bonds formed in metal and silicate phases. The particularity of N, compared with other isotope tracers of core formation, is that it forms N_2 molecules or NH complexes in silicate melts, whereas it bonds as Fe–N in metal alloys. The strong dependence of N-isotopic fractionation on fO_2 conditions is a consequence of the increased solubility of NH complexes in silicate melts under increasingly reducing conditions. We also demonstrated that the NH/N_2 ratio and the N-isotopic fractionation depend on melt composition. Planetary magma oceans are expected to be mafic (close to our Fe-rich basalts) to ultramafic. Ultramafic melts (SiO_2-poor and MgO-rich) are difficult to quench from *HP–HT* to ambient conditions. Therefore, to advance our understanding of the effect of melt composition on N speciation and isotopic fractionation for extrapolation to such ultramafic melts at core-forming reduced conditions, experimental studies need to be performed using silicate melts spanning a large range of polymerization degrees.

Metal–silicate N partitioning coefficients increase significantly with increasing *P–T* conditions (22) because N solubility in metal blobs increases (15). How *P–T* conditions affect N_2 and NH solubility in silicate melts, and thereby metal–silicate N-isotopic fractionation, remains to be experimentally constrained over a wide range of *P–T* conditions. Although isotopic fractionations decrease with increasing temperature [$\Delta^{15}N \propto 1/T^2$ (20, 21)], an increase of pressure over tens of gigapascals should increase isotopic fractionations by increasing bond stiffness (51). However, how pressure affects bond stiffness in silicate glasses versus in metal alloys remains to be studied. At *P–T* conditions more representative of core–mantle equilibration in the terrestrial magma ocean [0 to 40 GPa and 2,000 to 3,000 K (87)], the magnitude of N-isotopic fractionation is expected to be smaller than determined in this study since the effect of *T* should dominate that of *P*. Thanks to our analytical developments, the N-content and -isotopic ratios of small phases (<15 μm in diameter) can now be measured in high-pressure (>10-GPa) experimental samples, which will allow the determination of N-isotopic fractionations at *P–T* conditions more representative of core–magma ocean equilibration conditions.

We have highlighted the fundamental effect of fO_2 on the evolution of the mantle's $\delta^{15}N$ value during core formation. We showed that fO_2 variations of 3 log units can produce a $\delta^{15}N$ variation of >20‰ in the silicate mantle after only 30% metal–silicate equilibration (Fig. 4). The magnitude of the N-isotopic fractionation observed here during metal–silicate segregation, larger fractionations under more reducing conditions, suggests that large N-isotopic fractionations could have also occurred during other high-temperature stages of Earth's formation, such as accretion and magma ocean crystallization and/or degassing.

ACKNOWLEDGMENTS. We thank Etienne Deloule, Nordine Bouden, and Laurent Zimmermann for their assistance and support during SIMS and noble gas mass spectrometry analyses. We also thank Mathieu Roskosz, Laurent Tissandier, Guillaume Paris, and Guillaume Caro for fruitful discussions, and Robert Dennen for English editing. We appreciate the insightful comments by 2 anonymous reviewers, which helped us to improve the

manuscript. This work was supported by the European Research Council under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement 715028). M.L. was supported by the French Government Laboratory of Excellence Initiative ANR-10-LABX-0006 (ClerVolc Contribution 355). This is Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques–CNRS Contribution 2713.

1. B. Johnson, C. Goldblatt, The nitrogen budget of Earth. *Earth Sci. Rev.* **148**, 150–173 (2015).
2. M. Javoy, F. Pineau, D. Demaiffe, Nitrogen and carbon isotopic composition in the diamonds of Mbuji Mayi (Zaire). *Earth Planet. Sci. Lett.* **68**, 399–412 (1984).
3. P. Cartigny, B. Marty, Nitrogen isotopes and mantle geodynamics: The emergence of life and the atmosphere–crust–mantle connection. *Elements* **9**, 359–366 (2013).
4. C. Thomazo, D. Papineau, Biogeochemical cycling of nitrogen on the early Earth. *Elements* **9**, 345–351 (2013).
5. M. Javoy, F. Pineau, H. Delorme, Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chem. Geol.* **57**, 41–62 (1986).
6. P. Cartigny, J. W. Harris, M. Javoy, Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: A study of δ^{13}C–N concentrations in diamonds. *Earth Planet. Sci. Lett.* **185**, 85–98 (2001).
7. B. Marty, N. Dauphas, The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to present. *Earth Planet. Sci. Lett.* **206**, 397–410 (2003).
8. V. Beaumont, F. Robert, Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: A record of the evolution of atmosphere chemistry? *Precambrian Res.* **96**, 63–82 (1999).
9. G. Paris *et al.*, Nitrogen isotope record of a perturbed paleoecosystem in the aftermath of the end-Triassic crisis, Doniford section, SW England. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **11**, Q08021 (2010).
10. P. Cartigny, M. Ader, A comment on "The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to Present" by B. Marty and N. Dauphas [Earth Planet. Sci. Lett. 206 (2003) 397–410]. *Earth Planet. Sci. Lett.* **216**, 425–432 (2003).
11. M. Javoy, The birth of the Earth's atmosphere: The behaviour and fate of its major elements. *Chem. Geol.* **147**, 11–25 (1998).
12. M. Palot, P. Cartigny, J. W. Harris, F. V. Kaminsky, T. Stachel, Evidence for deep mantle convection and primordial heterogeneity from nitrogen and carbon stable isotopes in diamond. *Earth Planet. Sci. Lett.* **357**, 179–193 (2012).
13. M. M. Grady, I. P. Wright, L. P. Carr, C. T. Pillinger, Compositional differences in enstatite chondrites based on carbon and nitrogen stable isotope measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2799–2813 (1986).
14. J. F. Kerridge, Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: Abundances and isotopic compositions in bulk samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1707–1714 (1985).
15. M. Roskosz, M. A. Bouhifd, A. P. Jephcoat, B. Marty, B. O. Mysen, Nitrogen solubility in molten metal and silicate at high pressure and temperature. *Geochim. Cosmochim. Acta* **121**, 15–28 (2013).
16. Y. Li, B. Marty, S. Shcheka, L. Zimmermann, H. Keppler, Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. *Geochem. Perspect. Lett.* **2**, 138–147 (2016).
17. C. Dalou, M. M. Hirschmann, A. von der Handt, J. Mosenfelder, L. S. Armstrong, Nitrogen and carbon fractionation during core–mantle differentiation at shallow depth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **458**, 141–151 (2017).
18. A. A. Kadik *et al.*, Formation of N–C–O–H molecules and complexes in the basalt-basaltic andesite melts at 1.5 GPa and 1400°C in the presence of liquid iron alloys. *Geochem. Int.* **55**, 151–162 (2017).
19. I. M. Speelmanns, M. W. Schmidt, C. Liebske, Nitrogen solubility in core materials. *Geophys. Res. Lett.* **45**, 7434–7443 (2018).
20. I. M. Speelmanns, M. W. Schmidt, C. Liebske, The almost lithophile character of nitrogen during core formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* **510**, 186–197 (2019).
21. D. S. Grewal, R. Dasgupta, C. Sun, K. Tsuno, G. Costin, Delivery of carbon, nitrogen, and sulfur to the silicate Earth by a giant impact. *Sci. Adv.* **5**, eaau3669 (2019).
22. D. S. Grewal *et al.*, The fate of nitrogen during core-mantle separation on Earth. *Geochim. Cosmochim. Acta* **251**, 87–115 (2019).
23. E. A. Schauble, Applying stable isotope fractionation theory to new systems. *Rev. Mineral. Geochem.* **55**, 65–111 (2004).
24. D. C. Rubie *et al.*, Heterogeneous accretion, composition and core–mantle differentiation of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **301**, 31–42 (2011).
25. J. Badro, J. P. Brodholt, H. Piet, J. Siebert, F. J. Ryerson, Core formation and core composition from coupled geochemical and geophysical constraints. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 12310–12314 (2015).
26. D. C. Rubie *et al.*, Accretion and differentiation of the terrestrial planets with implications for the compositions of early-formed Solar System bodies and accretion of water. *Icarus* **248**, 89–108 (2015).
27. J. Wade, B. J. Wood, The oxidation state and mass of the Moon-forming impactor. *Earth Planet. Sci. Lett.* **442**, 186–193 (2016).
28. C. Cartier, T. Hammouda, M. Boyet, M. A. Bouhifd, J. L. Devidal, Redox control of the fractionation of niobium and tantalum during planetary accretion and core formation. *Nat. Geosci.* **7**, 573–576 (2014).
29. B. O. Mysen, M. L. Fogel, Nitrogen and hydrogen isotope compositions and solubility in silicate melts in equilibrium with reduced (N+H)-bearing fluids at high pressure and temperature: Effects of melt structure. *Am. Mineral.* **95**, 987–999 (2010).
30. J. Bigeleisen, M. G. Mayer, Calculation of equilibrium constants for isotopic exchange reactions. *J. Chem. Phys.* **15**, 261–267 (1947).
31. H. C. Urey, The thermodynamic properties of isotopic substances. *J. Chem. Soc.* **1947**, 562–581 (1947).
32. M. M. Hirschmann, Magma ocean influence on early atmosphere mass and composition. *Earth Planet. Sci. Lett.* **341**, 48–57 (2012).
33. L. S. Armstrong, M. M. Hirschmann, B. D. Stanley, E. G. Falksen, S. D. Jacobsen, Speciation and solubility of reduced C–O–H–N volatiles in mafic melt: Implications for volcanism, atmospheric evolution, and deep volatile cycles in the terrestrial planets. *Geochim. Cosmochim. Acta* **171**, 283–302 (2015).
34. H. L. Zhang, P. A. Solheid, R. A. Lange, A. von der Handt, M. M. Hirschmann, Accurate determination of $Fe^{3+}/\sum Fe$ of andesitic glass by Mössbauer spectroscopy. *Am. Mineral.* **100**, 1967–1977 (2015).
35. M. M. Hirschmann, Constraints on the early delivery and fractionation of Earth's major volatiles from C/H, C/N, and C/S ratios. *Am. Mineral.* **101**, 540–553 (2016).
36. E. Leonova, J. Grins, M. Shariatgorji, L. L. Ilag, M. Edén, Solid-state NMR investigations of Si-29 and N-15 enriched silicon nitride. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **36**, 11–18 (2009).
37. A. V. Sobolev *et al.*, Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature* **531**, 628–632 (2016).
38. A. A. Kadik *et al.*, Solution behavior of reduced N–H–O volatiles in FeO–Na_2O–SiO_2–Al_2O_3 melt equilibrated with molten Fe alloy at high pressure and temperature. *Phys. Earth Planet. Inter.* **214**, 14–24 (2013).
39. A. von der Handt, C. Dalou, Quantitative EPMA of nitrogen in silicate glasses. *Microsc. Microanal.* **22** (suppl. 3), 1810–1811 (2016).
40. E. Füri, E. Deloule, C. Dalou, Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* **493**, 327–337 (2018).
41. J. Mosenfelder *et al.*, Nitrogen incorporation in silicates and metals: Results from SIMS, EPMA, FTIR, and laser-extraction mass spectrometry. *Am. Mineral.* **104**, 31–46 (2019).
42. N. Sugiura, Ion probe measurements of carbon and nitrogen in iron meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 393–409 (1998).
43. N. Sugiura, S. Zashu, M. Weisberg, M. Prinz, A nitrogen isotope study of bencubbinites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 987–996 (2000).
44. E. Médard, C. A. McCammon, J. A. Barr, T. L. Grove, Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H_2O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules. *Am. Mineral.* **93**, 1838–1844 (2008).
45. C. Wagner, *Thermodynamics of Alloys* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1962).
46. J. Wade, B. J. Wood, Core formation and the oxidation state of the Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **236**, 78–95 (2005).
47. B. J. Wood, J. Wade, A. Norris, MetalAct Website (2017) http://norris.org.au/expet/metalact/. Accessed 19 February 2019.
48. H. S. C. O'Neill, S. M. Eggins, The effect of melt composition on trace element partitioning: An experimental investigation of the activity coefficients of FeO, NiO, CoO, MoO_2 and MoO_3 in silicate melts. *Chem. Geol.* **186**, 151–181 (2002).
49. B. D. Stanley, M. M. Hirschmann, A. C. Withers, Solubility of COH volatiles in graphite-saturated martian basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* **129**, 54–76 (2014).
50. H. L. Zhang, M. M. Hirschmann, E. Cottrell, M. Newville, A. Lanzirotti, Structural environment of iron and accurate determination of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios in andesitic glasses by XANES and Mössbauer spectroscopy. *Chem. Geol.* **428**, 48–58 (2016).
51. E. D. Young *et al.*, High-temperature equilibrium isotope fractionation of non-traditional stable isotopes: Experiments, theory, and applications. *Chem. Geol.* **395**, 176–195 (2015).
52. A. A. Kadik *et al.*, Influence of oxygen fugacity on the solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na_2O–SiO_2–Al_2O_3 melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400 °C. *Geochem. Int.* **49**, 429–438 (2011).
53. A. A. Kadik *et al.*, Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO–Na_2O–Al_2O_3–SiO_2 melt and liquid iron alloy: Influence of oxygen fugacity. *Geochem. Int.* **53**, 849–868 (2015).
54. C. Dalou, C. Le Losq, M. M. Hirschmann, S. D. Jacobsen, E. Füri, Evolution of COHN volatile species in the magma ocean during core formation. *AGU Fall Meeting Abstr.* V31E-01 (2017). http://adsabs.harvard.edu/abs/2017AGUFM.V31E..01D. Accessed 12 December 2018.
55. M. Roskosz, B. O. Mysen, G. D. Cody, Dual speciation of nitrogen in silicate melts at high pressure and temperature: An experimental study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 2902–2918 (2006).
56. G. Libourel, B. Marty, F. Humbert, Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4123–4135 (2003).
57. E. Soignard, P. F. McMillan, Raman spectroscopy of γ-Si_3N_4 and γ-Ge_3N_4 nitride spinel phases formed at high pressure and high temperature: Evidence for defect formation in nitride spinels. *Chem. Mater.* **16**, 3533–3542 (2004).
58. C. Kendall, E. A. Caldwell, "Fundamentals of isotope geochemistry" in *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, C. Kendall, J. J. McDonnell, Eds. (Elsevier, Amsterdam, 1998), pp. 51–86.
59. C. Dalou, C. Le Losq, B. O. Mysen, In situ study of the fractionation of hydrogen isotopes between aluminosilicate melts and coexisting aqueous fluids at high pressure and high temperature–Implications for the δD in magmatic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **426**, 158–166 (2015).
60. J. Wu *et al.*, Origin of Earth's water: Chondritic inheritance plus nebular ingassing and storage of hydrogen in the core. *J. Geophys. Res. Planets* **123**, 2671–2712 (2018).
61. M. Roskosz *et al.*, Kinetic D/H fractionation during hydration and dehydration of silicate glasses, melts and nominally anhydrous minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **233**, 14–32 (2018).
62. B. O. Mysen, T. Tomita, E. Ohtani, A. Suzuki, Speciation of and D/H partitioning between fluids and melts in silicate-DOHCN systems determined *in-situ* at upper mantle temperatures, pressures, and redox conditions. *Am. Mineral.* **99**, 578–588 (2014).

63. B. Mysen, Experimentally-determined carbon isotope fractionation in and between methane-bearing melt and fluid to upper mantle temperatures and pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **445**, 28–35 (2016).
64. B. Mysen, Experimental *in-situ* carbon solution mechanisms and isotope fractionation in and between (C–O–H)-saturated silicate melt and silicate-saturated (C–O–H) fluid to upper mantle temperatures and pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.* **459**, 352–361 (2017).
65. B. Bourdon, M. Roskosz, R. C. Hin, Isotope tracers of core formation. *Earth Sci. Rev.* **181**, 61–81 (2018).
66. O. Namur, B. Charlier, F. Holtz, C. Cartier, C. McCammon, Sulfur solubility in reduced mafic silicate melts: Implications for the speciation and distribution of sulfur on Mercury. *Earth Planet. Sci. Lett.* **448**, 102–114 (2016).
67. J. Labidi *et al*., Experimentally determined sulfur isotope fractionation between metal and silicate and implications for planetary differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **175**, 181–194 (2016).
68. W. R. Fenner, H. A. Hyatt, J. M. Kellam, S. P. S. Porto, Raman cross section of some simple gases. *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 73–77 (1973).
69. B. O. Mysen, S. Yamashita, N. Chertkova, Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature-amine groups and hydrogen fugacity. *Am. Mineral.* **93**, 1760–1770 (2008).
70. L. Lei, W. Yin, X. Jiang, S. Lin, D. He, Synthetic route to metal nitrides: High-pressure solid-state metathesis reaction. *Inorg. Chem.* **52**, 13356–13362 (2013).
71. B. Mysen, Silicate solution, cation properties, and mass transfer by aqueous fluid in the Earth's interior. *Prog. Earth Planet. Sci.* **5**, 1–18 (2018).
72. Y. Wang, S. X. Cody, D. Foustoukos, B. O. Mysen, G. D. Cody, Very large differences in intramolecular DH partitioning in hydrated silicate melts synthesized at upper mantle pressures and temperatures. *Am. Mineral.* **100**, 1182–1189 (2015).
73. C. Le Losq, B. O. Mysen, G. D. Cody, Intramolecular fractionation of hydrogen isotopes in silicate quenched melts. *Geochem. Perspect. Lett.* **2**, 87–94 (2016).
74. A. Morbidelli *et al*., Source regions and timescales for the delivery of water to the Earth. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 1309–1320 (2000).
75. E. A. Bergin, G. A. Blake, F. Ciesla, M. M. Hirschmann, J. Li, Tracing the ingredients for a habitable earth from interstellar space through planet formation. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **112**, 8965–8970 (2015).
76. B. Marty, The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.* **313**, 56–66 (2012).
77. E. Füri, B. Marty, Nitrogen isotope variations in the Solar System. *Nat. Geosci.* **8**, 515–522 (2015).
78. A. Mallik, Y. Li, M. Wiedenbeck, Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere–mantle system assessed by recycling in subduction zones. *Earth Planet. Sci. Lett.* **482**, 556–566 (2018).
79. P. Cartigny, S. Boyd, J. Harris, M. Javoy, Nitrogen isotopes in peridotitic diamonds from Fuxian, China: The mantle signature. *Terra. Nova* **9**, 175–179 (1997).
80. M. Moreira, Noble gas constraints on the origin and evolution of Earth's volatiles. *Geochem. Perspect.* **2**, 229–230 (2013).
81. A. Caracausi, G. Avice, P. G. Burnard, E. Füri, B. Marty, Chondritic xenon in the Earth's mantle. *Nature* **533**, 82–85 (2016).
82. P. Cartigny, M. Palot, E. Thomassot, J. W. Harris, Diamond formation: A stable isotope perspective. *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* **42**, 699–732 (2014).
83. H. Bureau, L. Remusat, I. Esteve, D. L. Pinti, P. Cartigny The growth of lithospheric diamonds. *Sci. Adv.* **4**, eaat1602 (2018).
84. K. Hashizume, M. Chaussidon, B. Marty, F. Robert, Solar wind record on the moon: Deciphering presolar from planetary nitrogen. *Science* **290**, 1142–1145 (2000).
85. S. Péron, M. Moreira, A. Agranier, Origin of light noble gases (He, Ne, and Ar) on Earth: A review. *Geochem. Geophys. Geosyst.* **19**, 979–996 (2018).
86. B. Marty, M. Chaussidon, R. C. Wiens, A. J. G. Jurewicz, D. S. Burnett, A ^{15}N-poor isotopic composition for the solar system as shown by Genesis solar wind samples. *Science* **332**, 1533–1536 (2011).
87. D. Andrault *et al*., Solidus and liquidus profiles of chondritic mantle: Implication for melting of the Earth across its history. *Earth Planet Sci. Lett.* **304**, 251–259 (2011).

SI text

1. Experimental and analytical procedure

Starting compositions

We synthesized a series of Fe-rich haplo-basalt (HB) glasses based on the natural Adirondack-class Humphrey basalt from Gusev Crater, Mars (1) as well as a haplo-MORB (B14) and a haplo-andesite (A05) based on the compositions of Armstrong et al. (2) and Zhang et al. (3), respectively. We mixed pre-dried spectroscopically pure SiO_2, Al_2O_3, MgO, $CaCO_3$, Na_2CO_3, and K_2CO_3 reagents. The mixtures were decarbonated by slow heating (3 °C/min), then fused in air for 2 h at 1400 °C in platinum crucibles in a 1 atm furnace. Melts were quenched to glass in water, then crushed and ground in PULVERISETTE agate jars to produce a fine 1–2 µm powder. After decarbonation of the glass powder, Fe was added as Fe_2O_3 powder. The Fe-bearing mixtures were then reduced in a Nabertherm furnace at 900 °C and log $fO_2 = -14$ for 48 h. Finally, nitrogen was introduced as Si_3N_4 powder to yield charges of 0.2 and 0.8 wt% N in the starting material. By varying the amount of Si_3N_4 added to the starting compositions, we were able to change (but not control) the sample fO_2, since Si_3N_4 has a strong reducing effect (1). $Si_3{}^{14}N_4$ was synthetized by Si nitridation using flowing N_2 in a Nabertherm 1 atm furnace. Except for the haplo-MORB sample, starting mixes were spiked in ^{15}N using $Si_3{}^{15}N_4$ synthetized by Leonova et al. (4). The starting materials were loaded into graphite capsules, chosen to ensure reducing conditions and to provide a source of C in the experiments.

Experimental procedure

Experiments were designed to equilibrate graphite-saturated basaltic melts with Fe-C-N alloys over a range of redox conditions (ΔIW –0.5 to ΔIW –3) to determine metal-silicate N fractionation. Experiments were performed in a 3/4-inch piston cylinder at 1 GPa and 1400 °C for 6 h at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). Run temperature was controlled to within ~1 °C of the set point using W95Re5/W74Re26 thermocouples. Power output was monitored during the runs to ensure no temperature drift. Before decompression, the power to the furnace was cut and the experiment was quenched rapidly (~50 °C/s).

Samples were mounted in epoxy resin and polished individually to limit ^{15}N contamination between samples. They were then removed from the resin and pressed into high-purity indium metal mounts (as recommended for water analysis) and carbon coated for electron microprobe analysis. Raman analyses were performed before carbon coating to avoid interference from carbon vibrational bands.

Electron probe microanalysis (EPMA)

Major element compositions were analyzed with a CAMECA SX5 at CAMPARIS Centre at Sorbonne Université (Paris, France). For silicate glass analyses, we used an accelerating voltage of 10 kV and a 10 nA beam defocused to 10 µm. Diopside glass (Si, Ca, Mg),

orthoclase (Al, K), albite (Na), and pure Fe were used as standards. For metal alloys, we used a 10 kV accelerating voltage and a focused 40 nA beam. Pure Fe and Pt were used as metal standards. The major element compositions of silicate glasses are presented in Table S1, and those of metal alloys in Table S2.

Table S1. Major element compositions (wt%) of glasses determined by EPMA.

Sample	n_{EPMA}	SiO_2	Al_2O_3	MgO	CaO	K_2O	FeO	Na_2O	Total
HB01	7	68.7 ± 0.3	8.3 ± 0.4	8.2 ± 0.5	2.4 ± 0.2	0.53 ± 0.06	1.6 ± 0.2	5.3 ± 0.2	95.0 ± 1.2
HB05	4	46.4 ± 0.2	9.1 ± 0.2	10.0 ± 0.3	6.1 ± 0.1	0.74 ± 0.03	22.1 ± 0.6	3.7 ± 0.2	98.2 ± 1.0
HB15	7	61.4 ± 0.4	6.7 ± 0.1	8.0 ± 0.3	3.2 ± 0.1	0.27 ± 0.02	10.5 ± 0.4	5.9 ± 0.3	96.0 ± 1.8
HB3	8	64.8 ± 1.0	3.8 ± 0.2	9.5 ± 0.7	1.84 ± 0.07	0.35 ± 0.08	6.9 ± 0.4	3.9 ± 0.9	91.1 ± 0.9*
HB4	10	60.3 ± 0.9	5.5 ± 0.3	6.9 ± 0.3	3.1 ± 0.1	0.39 ± 0.03	9.2 ± 0.3	4.7 ± 1.0	90.2 ± 0.7*
A05	7	66.7 ± 1.1	13.7 ± 0.7	2.0 ± 0.1	5.9 ± 0.2	1.4 ± 0.1	4.6 ± 0.3	5.4 ± 0.4	99.7 ± 0.6
B14	9	52.4 ± 0.9	15.7 ± 0.2	9.2 ± 0.3	11.5 ± 0.1	0.06 ± 0.03	7.5 ± 0.6	2.2 ± 0.2	98.5 ± 1.0

*Low totals may be due to graphite microinclusions in the samples.
n_{EPMA} indicates the number of EPMA analyses on each sample.
Reported uncertainties are 1σ standard deviations.

Table S2. Fe and Pt contents of metal alloys determined by EPMA, and their N and C contents determined by SIMS.

Sample	n_{EPMA}	Fe [wt%]	Pt [wt%]	n_{SIMS}	C [wt%]	N [ppm]
HB01	5	93.7 ± 0.7	0.07 ± 0.08	2	0.110 ± 0.001	28 ± 3
HB05	5	93.6 ± 1.2	0.7 ± 0.4	4	6.06 ± 0.01	1571 ± 1287
HB15	2	89.6 ± 0.1	bdl	3	2.66 ± 0.06	682 ± 267
HB3	5	92.2 ± 3.2	0.2 ± 0.4	4	5.74 ± 0.01	1493 ± 149
HB4	11	97.1 ± 1.5	0.1 ± 0.6	6	5.73 ± 0.02	1488 ± 14
A05	6	93.4 ± 0.2	0.6 ± 0.8	3	2.552 ± 0.001	669 ± 125
B14	7	94.6 ± 1.2	bdl	3	7.42 ± 0.01	1012 ± 20

bdl: below detection limit.
n_{EPMA} and n_{SIMS} indicate the number of EPMA and SIMS analyses, respectively.
Reported uncertainties are 1σ standard deviations for Fe and Pt contents and 2σ standard deviations for C and N contents.

Raman spectroscopy

For silicate glasses, Raman spectrosocopy measurements were carried out using a LabRAM HR microspectrometer (Horiba Jobin Yvon) at GeoRessources (Nancy, France) using the 457.9 nm radiations of an Ar+ laser (Stabilite 2017, Spectra-Physics) with 100–155 mW output. The laser intensity was reduced with neutral density filters to avoid thermal degradation of the samples and focused to a ~2 µm spot size with 8–23 mW on sample through a 50× long-working-distance Olympus objective with a 0.5 numerical aperture. Scattered light was collected through a confocal aperture into a focal length of 800 mm. The spectrometer was equipped with an 1800 grooves·mm^{-1} grating. Acquisition time was 10 s, with 60 acquisitions collected per spectrum. Raman intensities were corrected from the instrument response curve by calibration of the spectrometer toward a white lamp (5). To observe molecular N_2 vibrations, spectra were acquired in the 2200–2400 cm^{-1} spectral

window. C-H, N-H, and O-H vibrations were observed in the 2800–3700 cm^{-1} spectral window.

For metal alloys, we used a LabRAM microspectrometer (Horiba Jobin Yvon) at GeoRessources. Sample excitation was accomplished using the 514.5 nm line of an Ar+ laser with 100–155 mW output. To avoid melting the metal, the laser intensity was reduced with neutral density filters to between 9 and 15 mW. Measurements were performed using an 1800 grooves·mm^{-1} grating centered at 950 cm^{-1}. Ten acquisitions of 10 s were collected.

Baseline corrections were performed using the IGOR software package (Wavemetrics Inc.). A linear baseline was used for the 2200–2400 cm^{-1} part of the Raman signal of silicate glasses, whereas a spline correction was fitted for the 2800–3700 cm^{-1} baseline of silicate glasses and the 200–900 cm^{-1} part of the Raman signal in metal alloys.

Secondary ion mass spectrometry (SIMS)

In-situ measurements of N concentrations and isotopic ratios were performed at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France) using the CAMECA 1280 HR2 and 1270 ion microprobes for silicate glasses and metal blobs, respectively. Sample mounts were coated with gold and left in the instrument airlock for at least 24 h to ensure thorough removal of any adsorbed water before introduction into the sample chamber, although any hydride species are well-resolved from the peaks of interest (6). Furthermore, to minimize any surface contamination, the surface of the glasses and metals were pre-sputtered for 180 s over an area of 10 μm × 10 μm prior to signal acquisition. For all abundance and isotopic analyses, the beam was rastered over an area of 5 μm × 5 μm (**Fig. S1**), and a dynamical transfer operating system was used to compensate the primary rastering by recentering the beam in the secondary optic of the ion probe. Prior to data acquisition, the secondary ion beam was automatically centered in *x* and *y* on the field aperture and the contrast aperture, followed by a mass-centering routine in order to compensate for any magnetic field drift.

Nitrogen isotopes in silicate glasses (Table S3) were measured on the CAMECA 1280 HR2 ion microprobe by spot analyses of $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ molecular ions at masses 30 and 31, respectively, at a nominal mass resolution $m/\Delta m$ = 14,000 using a 10 kV Cs^+ primary ion beam, a ~10 nA current, and a normal-incidence electron gun for charge compensation (6). The $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ ions were measured for 25 cycles in peak-jumping mode on an electron multiplier for 4 and 20 s, respectively, together with $^{27}Al^-$ (4 s), $^{30}Si^-$ (4 s), and $^{16}O_2^-$ (4 s) on a faraday cup. A suite of 12 reference glasses with known ^{14}N contents (6) was used to determine the nitrogen concentration of the samples based on the $^{14}N^{16}O^-$ count rate normalized by the $^{16}O_2^-$ signal (**Fig. S2a**). Based on repeated isotope ratio measurements in 5 out of the 12 reference glasses (with N content ≥ 136 ppm) with $\delta^{15}N$ = –4 ± 1‰ (6), the instrumental mass fractionation (IMF) for glass analyses was determined to be α_{inst} = 1.0259 ± 0.0074 (2σ). Thus, the measured $^{15}N/^{14}N$ ratios of the experimental glasses were subsequently corrected for IMF according to $(^{15}N/^{14}N)_{corr} = (^{15}N/^{14}N)_{measured} / \alpha_{inst}$.

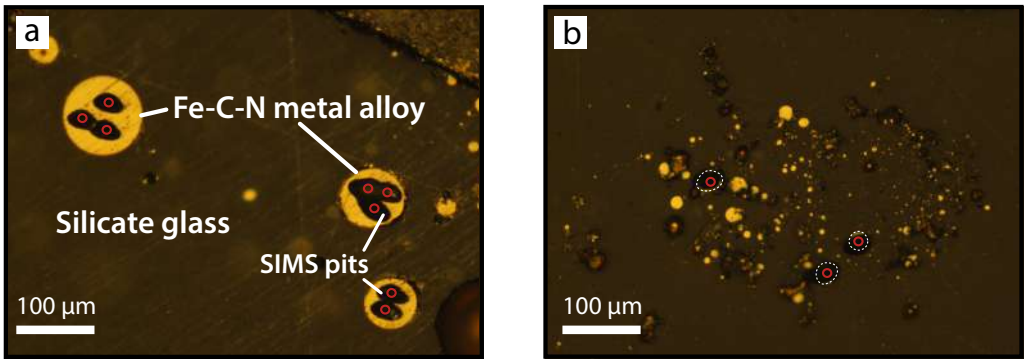


Fig. S1. Reflected-light microscope images of (a) sample HB3 and (b) sample A05 showing the variable sizes of metal alloy blobs among different samples. Red circles (~5 µm) indicate the location of ion probe spots for metal C-N measurements. The surrounding black spots are the area where the gold coating was removed due to primary ion beam sputtering. The white dotted circles in (b) represent the initial shapes of the metal blobs.

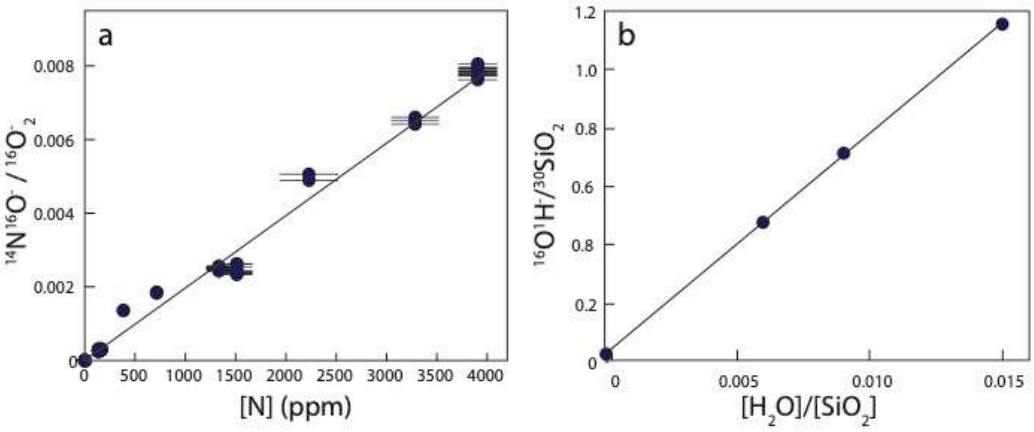


Fig. S2. Calibration lines for N and OH abundance analyses in silicate glasses. (a) The relationship between the secondary ion intensity ratio $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ and the known ^{14}N content of the reference glasses (r^2 = 0.95). (b) The measured and reference values of H_2O and SiO_2 concentrations in the four glass reference materials provide excellent consistency (r^2 = 0.99).

Nitrogen and carbon concentrations, as well as $^{15}N/^{14}N$ and $^{13}C/^{12}C$, in the metal blobs were measured with the CAMECA 1270 ion microprobe using a 10 kV Cs^+ primary ion beam, a ~2.4 nA current, and a normal-incidence electron gun for charge compensation. The size of the primary beam was set to ~5 µm to analyze metal blobs 10–65 µm in diameter (Fig. S1). Nitrogen isotopes (Table S3) were measured as $^{12}C^{14}N^-$ and $^{12}C^{15}N^-$ at masses 26 and 27, respectively, with a mass resolution of 8,000. Twelve cycles were collected for each analysis, following the mass sequence $^{12}C_2^-$ (8 s), $^{12}C^{13}C^-$ (16 s), $^{12}C^{14}N^-$ (8 s), $^{13}C^{14}N^-$ (8 s), $^{12}C^{15}N^-$ (8 s), $^{28}Si^-$ (8 s), and $^{56}Fe^-$ (8 s). With the exception of $^{12}C^{13}C$, signals were measured on a faraday cup in most cases. For samples HB3 and HB4, $^{13}C^{14}N$ was measured on the electron multiplier. Because the metal blobs of sample HB01 contained only 28 ppm N, $^{12}C^{14}N$, $^{12}C^{15}N$, and $^{13}C^{14}N$ were measured on the electron multiplier. Carbon and nitrogen elemental abundances were determined using the ^{12}C signal and the $^{12}C^{14}N/^{12}C$ ratio, respectively.

Carbon concentrations were calibrated using a set of four certified NBS stainless steel reference materials (NBS661, NBS662, NBS663, and NBS664), containing between 0.16 and 0.87 wt% C (**Fig. S3a**). Nitrogen concentrations were determined using the certified standard NBS662 ($^{12}C^{14}N/^{12}C \geq 0.03$) and sample B14 (**Fig. S3b**), for which the N content and $\delta^{15}N$ value were independently measured by noble gas static mass spectrometry (see below). NBS661, NBS663, and NBS664 were not used for N analyses because the uncertainties on their $^{12}C^{14}N/^{12}C$ ratios were greater than or equal to the measured values, likely due to a highly heterogeneous nitrogen distribution in these stainless steel samples. Although only two metallic calibrants were used to derive the N content in metals, the calibration is reliable since partition coefficients calculated from these values are consistent with literature data (~150 data points, Fig. 1 in the main text).

Table S3. $^{15}N/^{14}N$ ratios (corrected for IMF) determined by SIMS in silicate glasses and metal blobs.

Sample	n_{SIMS} silicate	$^{15}N/^{14}N^{silicate}$	n_{SIMS} metal	$^{15}N/^{14}N^{metal}$
HB01	3	0.091 ± 0.001	2	0.070 ± 0.006
HB05	3	0.685 ± 0.011	4	0.652 ± 0.007
HB15	3	8.197 ± 0.140	3	7.298 ± 0.364
HB3	3	0.828 ± 0.001	4	0.724 ± 0.004
HB4	3	0.864 ± 0.002	6	0.790 ± 0.005
A05	3	0.672 ± 0.001	3	0.656 ± 0.001
Reference material				
B14*	–	nd	3	0.003725 ± 0.000049

*B14 served as a calibrant for N analyses in metal; its $^{15}N/^{14}N^{silicate}$ was not determined (nd).
The reproducibility on B14 SIMS measurements is 1.3%.
n_{SIMS} indicates the number of SIMS analyses.
Reported uncertainties are 2σ standard deviations.

Sample B14 was also analyzed by noble gas mass spectrometry. Thus, we were able to directly measure the N isotopic compositions (relative to the atmosphere) of its metal blobs ($\delta^{15}N^{metal} = -12 \pm 1‰$). Based on these independent isotope ratio measurements of B14, the IMF of the ion probe during metal analysis was determined to be $\alpha_{inst} = 1.0251 \pm 0.0859$ (2σ). Thus, the measured $^{15}N/^{14}N$ ratios of all the metal phases in the Fe-rich basalt and andesite samples were subsequently corrected for IMF according to $(^{15}N/^{14}N)_{corr} = (^{15}N/^{14}N)_{measured} / \alpha_{inst}$.

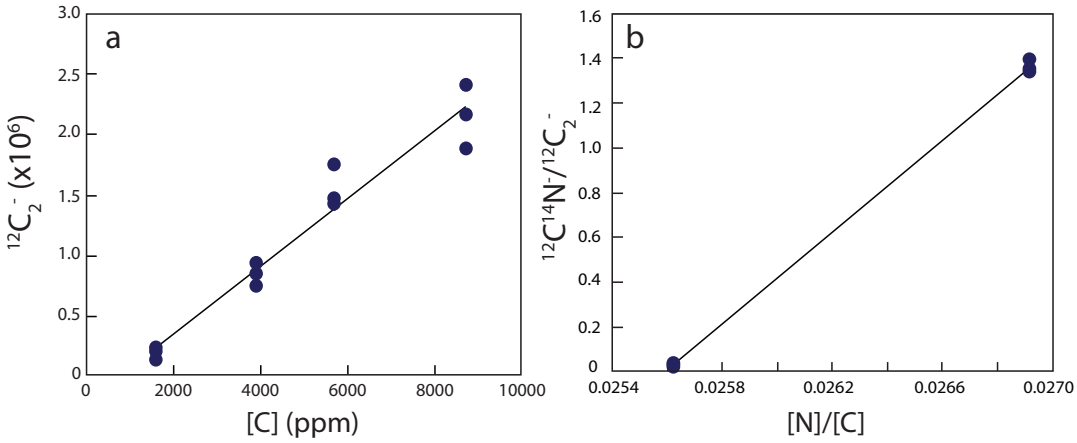


Fig. S3. Calibration lines for C and N abundance analyses in metal alloys. (a) The relationship between the secondary ion intensity ratio $^{12}C_2^-$ and the known C content of the NBS stainless steel reference materials (r^2 = 0.95). (b) The relationship between the secondary ion intensity ratio $^{12}C^{14}N^-/^{12}C^-$ and the known N/C ratio of NBS662 and sample B14 (r^2 = 0.99).

Hydrogen abundances in silicate glasses were measured with the CAMECA 1280 HR2 ion microprobe. A liquid-nitrogen cold trap was used to reduce the H_2O background and maintain a pressure below 2×10^{-9} Torr in the analytical chamber. A 10 kV Cs^+ primary ion beam was used for the analyses. Prior to analysis, a 180-s high-current (1 nA) presputtering was rastered over an area of 20 µm × 20 µm to remove the gold coating and reach the sputtering steady state. The samples were then sputtered with a current of 350 pA rastered over an area of 10 µm × 10 µm and a normal-incidence electron gun was used for charge compensation. A small field aperture (1000 µm) and a high magnification (40 µm maximum area) were used to restrict the analytical areas to 5 µm × 5 µm and eliminate hydrogen contamination from the crater edges. The $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$, and $^{29}Si^-$ ions were collected sequentially by changing the magnetic field and counted with a monocollection electron multiplier. The mass resolution was set to 7,000 to avoid interferences of $^{17}O^-$ on $^{16}OH^-$ and $^{28}SiH^-$ on $^{29}Si^-$. The H_2O concentrations of the experimental glasses were determined using the calibrated relationship between the secondary ion intensity ratios $^{16}OH^-/^{29}Si^-$ and the known H_2O abundances of four glass standards (**Fig. S2b**): KL2-G [0.015 wt% H_2O (7)], VG-2 [0.28 wt% H_2O (8)], M48 [0.77 wt% H_2O (9)], and MC84-df [0.707 wt% H_2O (10)].

Noble gas mass spectrometry

Nitrogen abundances and isotopic ratios in sample B14 were determined by CO_2 laser extraction static mass spectrometry at the CRPG noble gas analytical facility (11). Samples were cleaned in an ultrasonic bath filled with acetone, then weighed and loaded into different pits of the laser chamber. Analyses were carried out on a 36-µg metal alloy blob and on a 21-µg fragment of silicate glass (free of visible graphite from the capsule or graphite inclusions, as observed under the microscope). The samples were heated individually with a continuous-mode infrared CO_2 laser mounted on an *x-y* stage. Samples were reheated after melting to verify that their N was completely extracted during the first heating step. After gas

purification (11), nitrogen isotopic data were collected on a Noblesse HR noble gas mass spectrometer. The Noblesse HR at CRPG is equipped with three Faraday cups and four ion counter collectors, thus allowing nitrogen isotopes to be measured in multi-collection mode; this method provides more precise and reproducible data than those obtained previously in mono-collection mode on the VG5400 noble gas mass spectrometer by Li et al. (12). The analytical procedure consisted of first measuring the $^{12}C^{16}O$ signal, followed by the $^{12}C^{16}O$ + $^{14}N^{14}N$ and $^{13}C^{16}O$ + $^{14}N^{15}N$ signals using two Faraday cups (R = 10^{11} Ω). After data acquisition, which consisted of 25 cycles, the $^{14}N^{14}N$ and $^{15}N^{14}N$ intensities were corrected for the CO contribution. Calibrated air aliquots were used to determine the analytical sensitivity (1.7×10^{-4} A/Torr) and the reproducibility of abundance (±1.9%, 1σ) and isotope ratio measurements (±0.06%, 1σ).

2. Relationship between fO_2, melt structure, and N isotopic fractionation

The precipitation of Fe metal in various proportions, depending on fO_2, causes a change in melt structure (Figs. S4a and S5). As previously noted by Dalou et al. (1) and Armstrong et al. (2), silicate glasses, for example, become more Si-rich and Fe-poor relative to the starting compositions owing to oxidation of added Si_3N_4 and reduction of FeO in the melt with decreasing fO_2. These changes in the mole fractions of Si and Fe with decreasing fO_2 result in an increase in melt polymerization (i.e., a decrease of NBO/T, the ratio of non-bridging oxygens to tetrahedrally coordinated cations).

Melt polymerization does not directly affect N isotopic fractionation. If the increase in melt polymerization was the dominant control, the N isotopic fractionations in samples HB3 and A05, which had a similar Fe fraction and NBO/T after the experiment, should have had similar $\Delta^{15}N$ or $\Delta^{15}N^*$ values. However, they show distinct $\Delta^{15}N$ values of –135 ± 1‰ and –25 ± 1‰, respectively. Similarly, as the melts become more polymerized, their $\Delta^{15}N$ or $\Delta^{15}N^*$ values should decrease. In both cases, this is not what we observe (Fig. S4b).

In the main text, we argue that the dependence of N isotopic fractionation on fO_2 can be related to variable NH/N_2 ratios in the glasses. The NH/N_2 ratios in the glasses seem to depend on the initial degree of melt polymerization (for reasons that remain to be explored) and on the fO_2 conditions (Fig. S5).

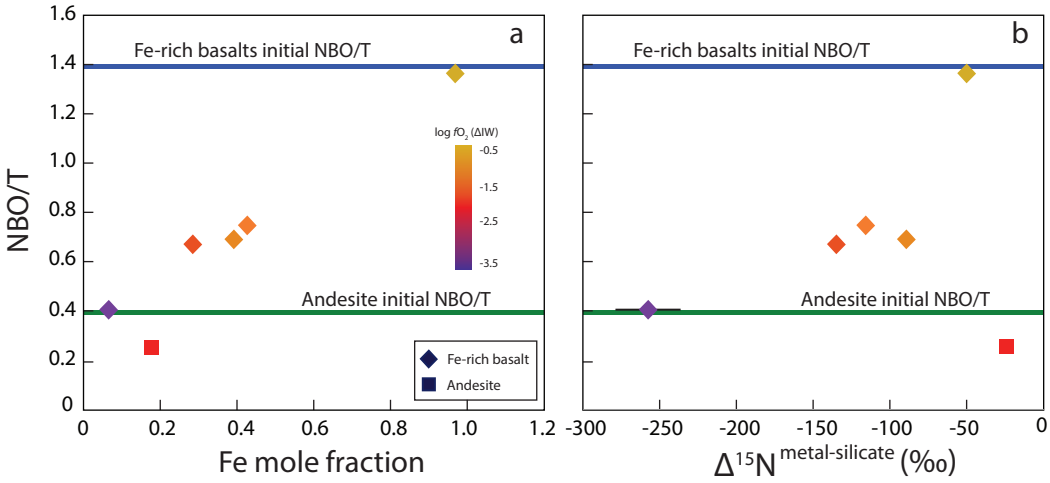


Fig. S4. NBO/T ratios (lower values being more polymerized) of the glasses as a function of fO_2 (color scale) and (a) Fe mole fraction and (b) $\Delta^{15}N^{metal\text{-}silicate}$.

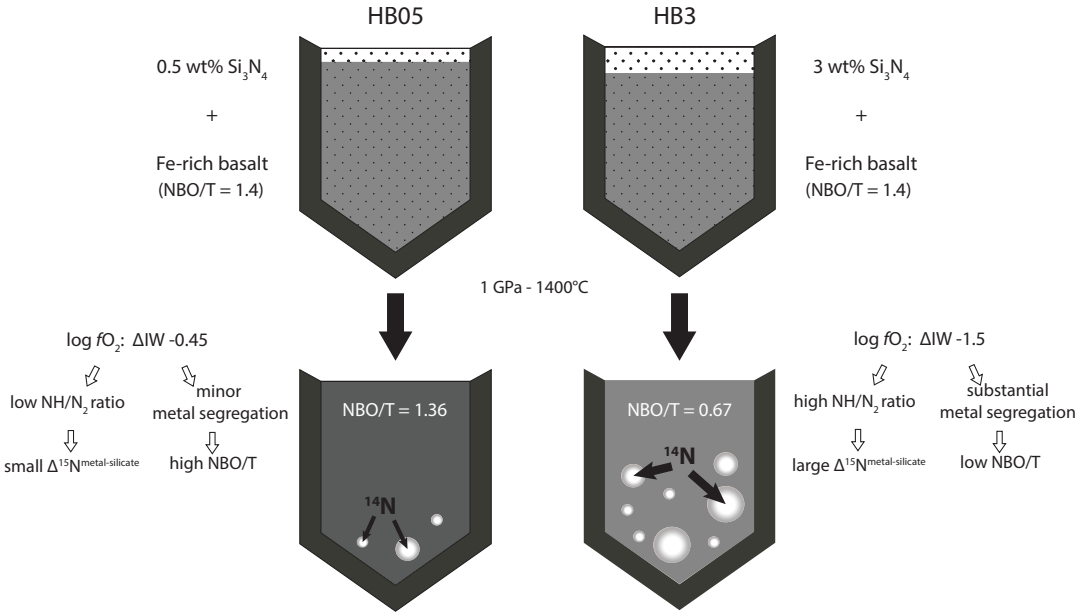


Fig. S5. Schematic representation of the experimental procedure and the direct and indirect effects of fO_2 on metal segregation , the NBO/T and NH/N_2 ratios of the silicate glasses, as well as on the N isotope fractionation between the metal and silicate phases.

References

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

2. Armstrong LS, Hirschmann MM, Stanley BD, Falksen EG, Jacobsen SD (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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 171:283-302.
3. Zhang HL, Hirschmann MM, Cottrell E, Newville M, Lanzirotti A (2016) Structural environment of iron and accurate determination of Fe3+/ΣFe ratios in andesitic glasses by XANES and Mössbauer spectroscopy. *Chemical Geology* 428:48-58.
4. Leonova E, Grins J, Shariatgorji M, Ilag LL, Edén M (2009) Solid-state NMR investigations of Si-29 and N-15 enriched silicon nitride. Solid state nuclear magnetic resonance, 36(1), 11-18.
5. Dubessy J, Caumon M-C, Rull F, Sharma S (2012) Instrumentation in Raman spectroscopy: elementary theory and practice, in: Dubessy, J., Caumon, M.-C., Rull, F. (Eds.), Raman Spectroscopy Applied to Earth Sciences and Cultural Heritage, EMU Notes in Mineralogy. The European Mineralogical Union and the Mineralogical Society of Great Britain & Ireland, London, pp. 83–165.
6. Füri E, Deloule E, Dalou C (2018) Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* 493:327–337.
7. Jochum, K.P. et al. (2006) MPI-DING reference glasses for in situ microanalysis: New reference values for element concentrations and isotope ratios. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 7.
8. Sobolev AV, Asafov EV, Gurenko AA, Arndt NT, Batanova VG, Portnyagin MV, Garbe-Schönberg D, Krasheninnikov SP (2016) Komatiites reveal a hydrous Archaean deep-mantle reservoir. *Nature* 531-628–632.
9. Shishkina TA, Botcharnikov RE, Holtz F, Almeev RR, Portnyagin MV (2010) Solubility of H_2O- and CO_2-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500MPa. *Chemical Geology* 277:115–125.
10. Hauri E (2002) SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: Isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology* 183:115–141.
11. Humbert F, Libourel G, France-Lanord C, Zimmermann L, Marty B (2000) CO_2-laser extraction-static mass spectrometry analysis of ultra-low concentrations of nitrogen in silicates. *Geostandards Newsletter* 24(2):255-260.
12. Li YF, Marty B, Shcheka S, Zimmermann L, Keppler H (2016) Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. Geochemical Perspectives 2

ANNEXE B : « Nitrogen isotope fractionation during magma ocean degassing: tracing the composition of early Earth's atmosphere », article publié dans le journal Geochemical Perspectives Letters en 2022.

Nitrogen isotope fractionation during magma ocean degassing: tracing the composition of early Earth's atmosphere

C. Dalou[1*], C. Deligny[1], E. Füri[1]

1.Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France
* Corresponding author (email: celia.dalou@univ-lorraine.fr)

This is a post-peer-review, pre-copyedit version of an article published in *Geochemical Perspectives Letters*. The final authenticated version is available online at:
https://www.geochemicalperspectivesletters.org/article2204/

Abstract

The evolution of the nitrogen concentration and isotopic composition during the degassing of Earth's magma ocean, and thus in the primitive atmosphere, is key to understanding how habitable conditions developed on Earth. To constrain nitrogen degassing from the magma ocean, we determined the variations of the N content at N_2 gas saturation, N speciation, and N isotopic composition of a magma ocean analogue (basaltic komatiite) at oxygen fugacities (fO_2) from IW−4.2 to IW (where IW is the logarithmic difference between experimental fO_2 and that at Fe-FeO equilibrium). We performed a series of N degassing experiments in a piston cylinder at 1.5 GPa and 1550 °C in pure forsterite capsules. N concentrations in the mafic silicate melts decreased from 13,481 ± 735ppm under the most reducing conditions to 798 ± 4ppm at IW, controlled by N speciation (as determined by Raman spectroscopy), which changed from nitride (±N-H complexes) to molecular N_2 with increasing fO_2. Nitrogen occurs solely as N_2 in the degassed gas, regardless of fO_2. Nitrogen isotopic compositions (as determined by secondary ion mass spectroscopy) became significantly lighter in the degassed melt (quenched glass), down to −41 ± 13 ‰ relative to the initial composition (measured in an undegassed sample), following open system degassing trends (variable with fO_2 conditions), indicative of Rayleigh fractionation. These findings imply that an atmosphere in equilibrium with a reduced magma ocean would be N-depleted, whereas with increasing magma ocean fO_2 conditions, the primitive atmosphere would have become more enriched in N_2 gas.

Introduction

The accretion of reduced building blocks during Earth's formation released enough energy to at least partially melt the Earth, forming one or more magma oceans (Elkins-Tanton, 2012). The evolving nitrogen abundance in the degassing magma ocean, and thus in Earth's early atmosphere, was fundamental to the development of habitable conditions and the maintenance of the terrestrial atmosphere and biosphere (Goldblatt *et al.*, 2009). Yet, the composition of Earth's early atmosphere remains debated: it is thought to have been either *i)* neutral to oxidising and composed of H_2O, CO_2, and N_2 if it resembled modern volcanic gases (Kasting *et al.*, 1993), or *ii)* reducing and CH_4- and NH_3-rich if it degassed from the reduced materials that formed the Earth (Zahnle *et al.*, 2020), based on geochemical evidence that magma ocean degassing contributed to the formation of the Hadean atmosphere (see review by Gaillard *et al.*, 2021). Therefore, reconstructing nitrogen degassing during Earth's magma ocean stage(s) is critical to constraining the composition of the early atmosphere.

Nitrogen is often considered to be an inert molecule (N_2) and expected to behave somewhat like noble gases. However, recent works have shown that nitrogen is not always chemically inert and occurs as various species (N^{3-}, NH_3, NH_2^-, NH^{2-} and N_2) in silicate melts (Mikhail and Sverjensky, 2014; Dalou *et al.*, 2019a; Mosenfelder *et al.*, 2019; Boulliung *et al.*, 2020; Grewal *et al.*, 2020) and fluids (Li and Keppler, 2014). The speciation and solubility of nitrogen primarily depend on oxygen fugacity (Libourel *et al.*, 2003; Boulliung *et al.*, 2020; Bernadou *et al.*, 2021), which increased during the evolution of Earth's magma ocean (Frost *et al.*, 2008). Thus, the rate of nitrogen degassing and the reactions involved must have evolved similarly over geological time.

Nitrogen isotopic compositions, conventionally normalised to the present atmospheric value and reported as

$$\delta^{15}\mathrm{N}\ [‰] = \left[\left(\frac{^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N}_{\mathrm{sample}}}{^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N}_{\mathrm{atm\ N_2}}}\right) - 1\right] \cdot 1{,}000,$$

are useful for reconstructing Earth's N degassing history. For instance, the range of ^{15}N values observed in Archean diamonds corresponds to that in present day diamonds and mid-ocean ridge basalts (MORBs), implying that the mantle ^{15}N value has not evolved since the Archean (Cartigny and Marty, 2013). This is consistent with the observation that diffusion controlled N_2 degassing from the present day mantle, which is expected to preferentially segregate ^{14}N into the atmosphere following Graham's law (*i.e.* the rate of diffusion/effusion of a gas is inversely proportional to the square root of its molecular weight; Javoy *et al.*, 1986), is limited to isotopic fractionations of 1–1.5 ‰ (Marty and Dauphas, 2003). However, Rayleigh models of equilibrium MORB degassing (Javoy *et al.*, 1986; Cartigny *et al.*, 2001) only consider the reaction . This reaction has been experimentally determined at oxygen fugacity conditions (fO_2) > IW (Libourel *et al.*, 2003; Boulliung *et al.*, 2020), which applies to present day conditions of upper mantle degassing. However, because the integrated fO_2 during core formation was closer to IW–2 (Frost *et al.*, 2008), this reaction does not hold for the more reduced N species present in the magma ocean. Larger N isotopic fractionations are expected under reducing conditions at which N does not behave inertly.

Therefore, quantifying N isotopic fractionations under conditions at which N dissolves in magmas as nitride or N-H complexes is prerequisite to quantitatively modelling the evolution of N concentrations and isotopic compositions during the formation of the Hadean atmosphere.

Degassing Experiments and Results

To establish the effect of fO_2 on the N degassing rate and identify N degassing reactions that may have occurred in the Earth's magma ocean, we determined the N concentration, speciation, and isotopic fractionation of a basaltic komatiite (used as magma ocean analogue melt) during degassing at 1.5 GPa and 1550 °C in pure forsterite capsules. Degassing experiments were performed using a series of Fe-free primitive basalts in which we explored fO_2 conditions ranging from IW to IW−4.2 (Table 1). These fO_2 conditions were not determined in the Fe-free experiments, but only estimated afterwards from the IW reaction in equivalent Fe-bearing runs (see **Supplementary Information**). The initial $^{15}N/^{14}N$ ratio of the starting material was 0.946 ± 0.003, as determined in sample V133-PB4N2Si (Table 1), in which the initial N content was equal, within errors, to that measured after the experiment. Nitrogen was saturated in five experiments, as evidenced by bubbles in the quenched glass and/or surrounding forsterite (Fig. 1, Table 1).

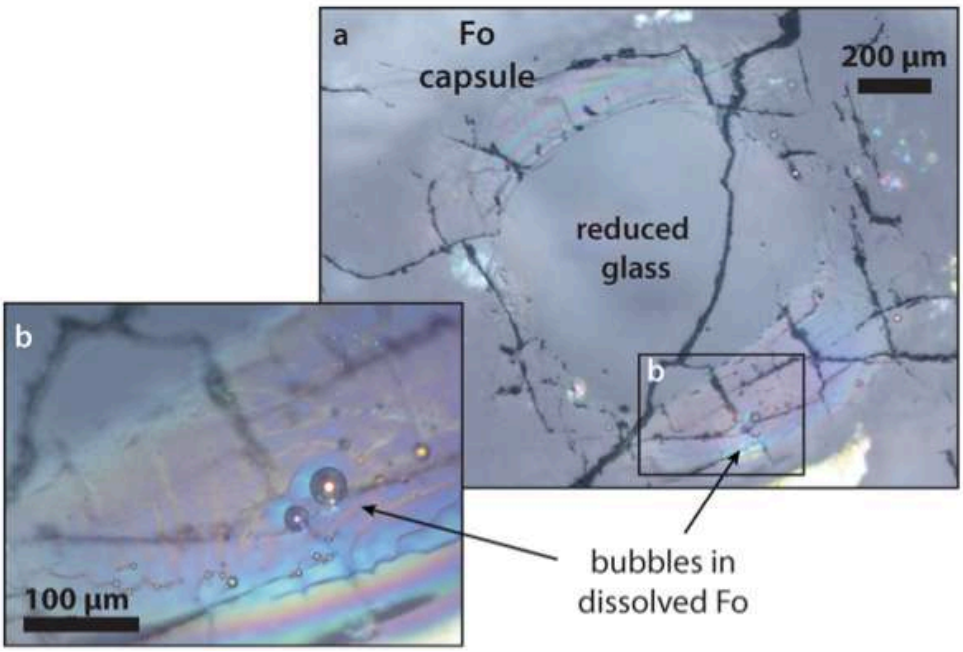


Figure 1 Optical microscope photograph of sample V125-PB8N, which contains 13,342 ± 841ppm N and lost 15 % of its initial N content by degassing. The reduced glasses contain aligned microscopic bubbles, likely produced during quenching. Large bubbles, produced by degassing at high pressure and high temperature, are located within a rim of dissolved forsterite (Fo) at the border between the glass and the forsterite capsule. The dissolved forsterite contains negligible amounts of N (2 ± 2ppm).

The major element compositions of the silicate glasses were measured by electron microprobe (Table S-1). Nitrogen concentrations and $^{15}N/^{14}N$ ratios were determined by secondary ion mass spectrometry (SIMS) using the CAMECA IMS 1280-HR2 at the CRPG (Table 1). On each sample, four to six spot analyses of $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ were performed (see **Supplementary Information**). Measured N concentrations were homogeneous (*i.e.* with standard deviations below 10 %). N concentrations at 1.5 GPa and 1550 °C decreased from 13,481 ± 735ppm (at IW–4.2) to 798 ± 4ppm (at IW; Fig. 2a). In N saturated samples (as attested by the presence of bubbles), N concentrations decreased from 13,481 ± 735ppm (at IW–4.2) to 3,084 ± 377ppm (at IW–1). This decrease of N solubility with increasing fO_2 is consistent with observations in silicate melts at 1 atm (Libourel *et al.*, 2003; Boulliung *et al.*, 2020) and modelled at pressures up to 1 GPa (Bernadou *et al.*, 2021). Yet, the N solubilities observed herein are up to three orders of magnitude higher than those in a similar melt composition and at similar temperatures at 1 atm (Boulliung *et al.*, 2020) and one order of magnitude higher than those at 0.08 GPa (Bernardou *et al.*, 2021), consistent with the effect of pressure on N solubility described by Bernardou *et al.* (2021). The variation of N solubilities with fO_2 is directly related to changes of N speciation in the silicate melts, which were determined by Raman spectroscopy (see **Supplementary Information**). Around IW–4 and below, N is very soluble because it is dissolved as nitride, forming Si-N bonds with the silicate network; indeed, in very N-rich samples (>1 wt. % N), Si-N vibrations around 800 cm^{-1} were observed (Fig. 2b). In less reduced samples (fO_2 > IW–4), N is mostly dissolved as N-H complexes (Fig. 2c), and above IW–2, N is also dissolved as molecular N_2 (Fig. 2d). Consistent with previous studies (Mosenfelder *et al.*, 2019; Grewal *et al.*, 2020), N speciation in the silicate glasses controls N solubility variations with fO_2 conditions. Depending on initial N content and fO_2, the fraction of N degassed varied from 7 to 53 %. Samples V152-PB0.5N and V149-PB1N did not show any evidence of degassing, *i.e.* no bubbles were observed in the glass or the forsterite rim, but lost 12 and 32 % of their initial N, respectively, likely due to diffusion through cracks formed in the forsterite capsule during compression.

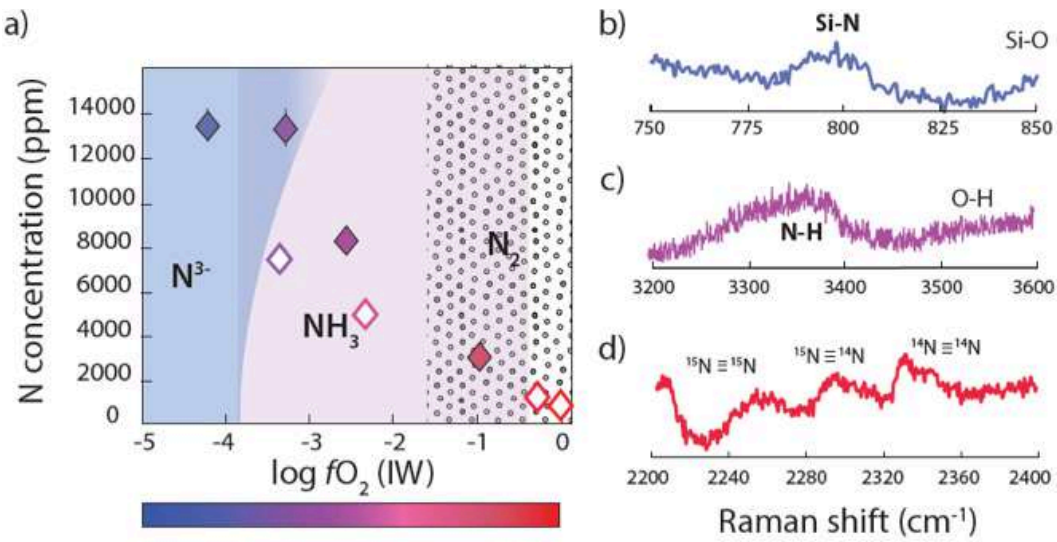


Figure 2 (a) N concentrations measured by SIMS in reduced glasses synthesised at variable fO_2 conditions, as represented by the colour scale. Open symbols represent samples that did not reach saturation. Raman spectra show **(b)** Si-N vibrations in sample V125-PB8N and also observed in sample V150-PB8N6Si, **(c)** N-H vibrations in sample V148-PB4N and also observed in all samples between IW−4 and IW−1 (pink shaded area in **(a)**), and **(d)** N_2 vibrations in sample V141-PB1N, corrected for air contamination, and also observed in samples V152-PB05N and V129-PB2N.

The use of ^{15}N spiked samples permits us to obtain precise $^{15}N/^{14}N$ ratios in the silicate (with low uncertainties of 0.1 ‰ on average). With increasing fraction of degassed N, $^{15}N/^{14}N$ ratios decreased from 0.946 ± 0.003 in the undegassed sample to 0.907 ± 0.011 in the most degassed sample (53 % of initial N lost). The $^{15}N/^{14}N$ ratios were normalised to the initial $^{15}N/^{14}N$ ratio of the undegassed glass V133-PB4N2Si (0.946 ± 0.003) and expressed as $^{15}N_{norm}$ as:

$$\delta^{15}N_{norm}\,[‰] = \left[\left(\frac{^{15}N/^{14}N_{melt}}{^{15}N/^{14}N_{initial}}\right) - 1\right] \cdot 1{,}000. \qquad \text{Eq. 1}$$

These normalised values are not calculated relative to the atmospheric N isotopic composition ($^{15}N/^{14}N_{air}$ = 0.003676) and cannot be directly compared to the $\delta^{15}N$ values of natural samples.

Table 1 Experimental results on nitrogen contents and isotope fractionation in silicate glasses.

Exp ID	Estimated fO_2 (ΔIW)	Initial N content (ppm)	Measured N content (ppm)	F (remaining N fraction)	Measured $^{15}N/^{14}N$ ratios	Calculated $\delta^{15}N$ normalised (‰)	Bubbles present
V152-PB05N	0	910	798 ± 4	0.88 ± 0.01	0.871 ± 0.005	-79 ± 8	
V149-PB1N	-0.3	1945	1316 ± 16	0.68 ± 0.01	0.845 ± 0.028	-107 ± 34	
V129-PB2N	-1	5075	3084 ± 377	0.61 ± 0.07	0.916 ± 0.003	-32 ± 6	✓
V148-PB4N	-2.3	10435	4914 ± 102	0.47 ± 0.01	0.907 ± 0.011	-41 ± 13	✓
V133-PB4N2Si	-2.6	8371	8335 ± 194	1	0.946 ± 0.003	0 ± 6	✓
V125-PB8N	-3.3	16076	13342 ± 841	0.83 ± 0.05	0.925 ± 0.004	-5 ± 7	✓
V151-PB6N3Si	-3.4	11353	7534 ± 526	0.66 ± 0.05	0.926 ± 0.007	-21 ± 10	✓
V150-PB8N6Si	-4.2	14609	13481 ± 735	0.93 ± 0.05	0.941 ± 0.006	-5 ± 9	✓

Degassing Models of N Isotopic Fractionation under Reduced Conditions

The normalised N isotopic composition of the glasses decreases from 0 ‰ in the undegassed glass to −41 ± 13 ‰ in the most degassed glass (Fig. 3). Although this ^{15}N variation is opposite to that observed during MORB degassing (Cartigny *et al.*, 2001), it is consistent with glasses becoming isotopically lighter with increased degassing as observed for H, C, and S in natural settings (**Supplementary Information**).

An open system degassing model, in which the exsolved vapour is immediately removed from contact with the melt during degassing, is suitable with the presence of gas bubbles within the dissolved forsterite rims (Fig. 1):

$$\delta^{15}N_{glass} = \delta^{15}N_{initial} + (F-1)1{,}000 \ln \alpha, \qquad \text{Eq. 2}$$

where $^{15}N_{initial}$ is the "normalised initial" isotopic composition of the melt (here 0 ‰; sample V133-PB4N2Si), *F* is the fraction of N remaining in the melt, and is the isotopic fractionation factor. In this case, open system degassing occurs in a finite N budget, conforming to a Rayleigh process (Equation 2).

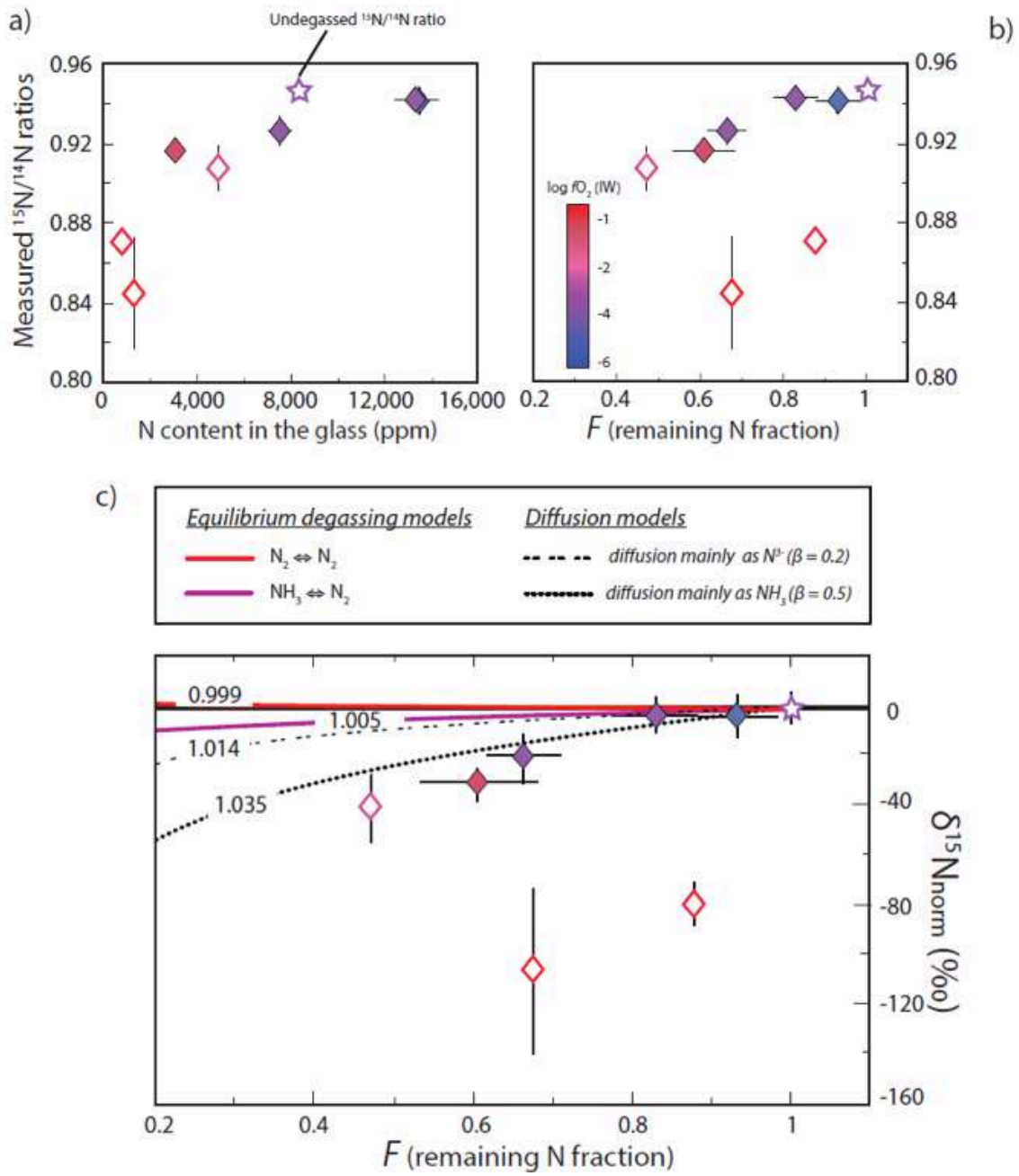


Figure 3 (a) $^{15}N/^{14}N$ ratios as a function of N content in glass, and **(b)** $^{15}N/^{14}N$ ratios, and **(c)** ^{15}N values normalised to the initial value (see text) in reduced glasses as a function of *F*, the fraction of N remaining. *F* was calculated by dividing the measured N content in the glass by the estimated N content added to the starting material. Because all starting compositions were prepared from the same initial N-rich powder by variable mixes with a N-free powder, the initial $^{15}N/^{14}N$ ratios were the same in all starting materials. The degassing models are described in the text.

In bubbles for which the gas pressure was sufficient to obtain a Raman signal above the noise, N was observed only as N_2, even in very reduced samples in which N was dissolved as N-H complexes (V148-PB4N) and/or nitrides (V125-PB8N). Therefore, we propose that at IW to IW−1, the N degassing reaction is:

$$N_{2(magma)} \leftrightarrow N_{2(gas)} \qquad \text{Eq. 3.}$$

Had the least reduced samples (V152-PB0.5N and V149-PB1N) not been affected by diffusion through cracks, they would be expected to degas following Equation 3, since N_2 is the only N species dissolved in those melts. In contrast, under more reduced conditions, N degassed as (*e.g.*, Dalou *et al.*, 2019a):

$$2NH_{3(magma)} \leftrightarrow N_{2(gas)} + 3H_{2(gas)}, \qquad \text{Eq. 4}$$

$$2SiN_{(magma)} + 4OH^{-}_{(magma)} \leftrightarrow 2SiO_{2(magma)} + N_{2(gas)} + 2H_{2(gas)}. \qquad \text{Eq. 5}$$

The fugacities of the relevant N species cannot be calculated at present due to a lack of thermodynamic data (see **Supplementary Information**).

To understand how N speciation can affect gas-melt N isotopic fractionation, we derived the basic equation for equilibrium isotopic fractionation for stable isotopes (Young *et al.*, 2015):

$$\Delta^{15}N^{\text{gas-melt}} = \frac{1{,}000}{24} \cdot \left(\frac{h}{k_b T}\right)^2 \left(\frac{\Delta m}{m_{14} m_{15}}\right) \left[\left(\nu_N^{\text{gas}2} - \nu_N^{\text{melt}2}\right)\left(\mu_N^{\text{gas}} - \mu_N^{\text{melt}}\right)\right], \qquad \text{Eq. 6}$$

$$\alpha = \exp\left(\Delta^{15}N^{\text{gas-melt}}/1{,}000\right), \qquad \text{Eq. 7}$$

where *h* is Planck's constant ($J.K^{-1}$), k_b is the Boltzmann constant ($J.Hz^{-1}$), *T* is temperature (K), ν^{gas} and ν^{melt} denote the Raman vibration modes (Hz) of N species in the gas and silicate phases, respectively, and μ_N is the reduced mass of the N-bearing molecule. Using this expression, we calculated that the N isotopic fractionation factor at 1550 °C is 0.999 for degassing by Equation 3, and, under more reduced conditions, 1.005 for Equation 4, both in agreement with Hanschmann (1981), and 0.998 for Equation 5.

These equilibrium fractionation factors cannot explain the variation of $^{15}N_{norm}$ values observed in the degassed samples; the high isotopic fractionation undergone by these degassed melts rather suggests a kinetic process. Indeed, such large kinetic nitrogen isotopic effects have also been observed in mantle-derived samples (Yokochi *et al.,* 2009). However, kinetic fractionation *via* evaporation results in increasingly heavy isotopic values (Saal and Hauri, 2021), opposite to our observations (Fig. 3c). The observed large isotopic fractionation may thus be explained by a variable diffusion process depending on N speciation, and therefore on fO_2 conditions. The magnitude of diffusive N isotopic fractionation during degassing is similar to that observed in natural high pressure-high temperature peridotitic systems (>25 ‰; Yokochi *et al.,* 2009; see **Supplementary Information**). Such a fractionation effect can be estimated from the ratio of the diffusion coefficients (*D*) of ^{14}N and ^{15}N, expressed as a function of their mass (*m*): , where is an empirical parameter with values between 0 and 0.5 that positively correlates with the diffusivity of the ion in silicate melts (Van Orman and Krawczynski, 2015). Hence, N_2 and NH_3, which diffuse rapidly through silicate melts relative to Si, have a large isotopic effect (high), whereas N^{3-}, which is bonded to Si, diffuses slowly (Boulliung *et al.,* 2021) and has a smaller isotopic effect (low). Good fits to our data are = 0.2 for N diffusing as N^{3-} and = 0.5 for N as NH_3 (Fig. 3c). A simple diffusion process cannot explain the extremely large fractionation in undegassed samples (V152-PB0.5N and V149-PB1N), unless the diffusion of ^{14}N and ^{15}N is decoupled, with ^{15}N favouring the stiffest bonds (N_2) and diffusing significantly faster than ^{14}N, favouring weaker N-H bonds in NH_3. It is possible that N_2 diffusion in these melts is faster than degassing and controls the isotopic fractionation mechanism in these undegassed samples.

Evolution of the N Composition of Earth's Primitive atmosphere

Figure 3 shows that fO_2 conditions determine N solubility and, therefore, the fraction of N degassed and the isotopic fractionation trends. Our results suggest that the upper layer of Earth's magma ocean degassed N as N_2, regardless of fO_2 conditions, but that the intensity of N_2 degassing increased as the magma ocean became less reduced. This is in agreement with the recent model of Sossi *et al.* (2020), which predicts that Earth's prebiotic atmosphere was dominated by CO_2 and N_2 gases.

Whether N was dissolved in the magma ocean as nitride, ammonia, or both, N loss depleted the surface or upper parts of the magma ocean in ^{15}N relative to the atmosphere. This could have produced the currently observed isotopic differences between the ^{15}N-depleted mantle (^{15}N = –5 ± 2 ‰ in diamonds and MORBs) and the ^{15}N-enriched surface (^{15}N = +6 ‰ in sediments and ^{15}N = 0 ‰, by definition, in the atmosphere) (Cartigny and Marty, 2013). Other explanations of the N isotopic distribution among terrestrial reservoirs include *i)* recycling (subduction) of surficial materials, and *ii)* core–mantle differentiation (Li *et al.*, 2016; Dalou *et al.*, 2019b) However, Labidi *et al*. (2020) recently showed that N recycling is inefficient.

How core–mantle differentiation would have affected the upper layer of the magma ocean and thus the present–day depleted mantle, would have depended on the depth of the magma ocean and the efficiency of post-magma ocean convection to homogenise the ^{15}N value of the mantle; thus, this process remains disputable.

Acknowledgements

We thank Johan Villeneuve for his assistance and support during SIMS analyses, Jean-Luc Devidal for performing microprobe analyses on silicate glasses, and Marie-Camille Caumon for her help with Raman spectroscopy analyses. We are grateful to Robert Dennen for English editing. We thank reviewers Paolo Sossi and Sami Mikhail for their comments that greatly improved the manuscript, and editor Helen Williams for handling the manuscript. This work was supported by the European Research Council under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (Grant Agreement no. 715028). This is CRPG contribution 2812.

References

Bernadou, F., Gaillard, F., Füri, E., Marrocchi, Y., Slodczyk, A. (2021) Nitrogen solubility in basaltic silicate melt-Implications for degassing processes. *Chemical Geology* 573, 120192.

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

Boulliung, J., Dalou, C., Tissandier, L., Füri, E., Marrocchi, Y. (2021) Nitrogen diffusion in silicate melts under reducing conditions. *American Mineralogist* 106, 662-666.

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

Cartigny, P., Jendrzejewski, N., Pineau, F., Petit, E., Javoy, M. (2001) Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 194, 241-257.

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

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

Elkins-Tanton, L.T. (2012) Magma oceans in the inner solar system. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 40, 113-139.

Frost, D.J., Mann, U., Asahara, Y., Rubie, D.C. (2008) The redox state of the mantle during and just after core formation. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 366, 4315-4337.

Gaillard, F., Bouhifd, M.A., Füri, 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 Science Reviews* 217, 1-54.

Goldblatt, C., Claire, M.W., Lenton, T.M., Matthews, A.J., Watson, A.J., Zahnle, K.J. (2009) Nitrogen-enhanced greenhouse warming on early Earth. *Nature Geosciences* 2, 891-896.

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

Hanschmann, G. (1981) Quantum chemical calculations of isotope effects in nitrogen-containing molecules. *ZFI-Mitteilungen* 41, 19-39.

Javoy, M., Pineau, F., Delorme, H. (1986) Carbon and nitrogen isotopes in the mantle. *Chemical Geology* 57, 41-62.

Kasting, J.F. (1993) Earth's early atmosphere. *Science* 259, 920-926.

Labidi, J., Barry, P.H., Bekaert, D.V., Broadley, M.W., Marty, B., Giunta, T.,Warr, O.,Sherwood Lollar, B., Fisher, T.B., Avice, G., Caracausi, A., Ballentine, C.J., Halldórsson, S.A., Stefánsson, A., Kurz, M.D., Kohl, I.E., Young, E.D. (2020) Hydrothermal $^{15}N^{15}N$ abundances constrain the origins of mantle nitrogen. *Nature* 580, 367-371.

Li, Y., Keppler, H. (2014) Nitrogen speciation in mantle and crustal fluids*. Geochimica et Cosmochimica Acta* 129, 13-32.

Li, Y.F., Marty, B., Shcheka, S., Zimmermann, L., Keppler, H. (2016) Nitrogen isotope fractionation during terrestrial core-mantle separation. *Geochemical Perspectives Letters* 2, 138-147.

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

Marty, B., Dauphas, N. (2003) The nitrogen record of crust–mantle interaction and mantle convection from Archean to present. *Earth and Planetary Sciences Letters* 206, 397-410.
Mikhail, S., Sverjensky, D.A. (2014) Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth's nitrogen-rich atmosphere. *Nature Geosciences* 7, 816-819.

Mosenfelder, J.L., Von Der Handt, A., Füri, 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. *American Mineralogist* 104, 31-46.

Van Orman, J.A., Krawczynski, M.J. (2015) Theoretical constraints on the isotope effect for diffusion in minerals. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 164, 365-381.

Saal, A.E., Hauri, E.H. (2021). Large sulfur isotope fractionation in lunar volcanic glasses reveals the magmatic differentiation and degassing of the Moon. *Science Advances* 7, eabe4641.

Sossi, P.A., Burnham, A.D., Badro, J., Lanzirotti, A., Newville, M., O'Neill, H.S.C. (2020) Redox state of Earth's magma ocean and its Venus-like early atmosphere. *Science Advances* 6, eabd1387.

Yokochi, R., Marty, B., Chazot, G., Burnard, P. (2009) Nitrogen in peridotite xenoliths: Lithophile behavior and magmatic isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4843-4861.

Young, E.D., Manning, C.E., Schauble, E.A., Shahar, A., Macris, C.A., Lazar, C., Jordan, M. (2015) High-temperature equilibrium isotope fractionation of non-traditional stable isotopes: Experiments, theory, and applications. *Chemical Geology* 395, 176-195.

Zahnle, K.J., Lupu, R., Catling, D.C., Wogan, N. (2020) Creation and evolution of impact-generated reduced atmospheres of early Earth. *Planetary Science Journal* 1, 11.

Supplementary Information

The Supplementary Information includes:

- 1. Methods
- 2. Supplementary Discussion
- Tables S-1 to S-2
- Figures S-1 and S-3
- Supplementary Information References

1. Methods

Synthesis of starting material

Two series of mafic glasses were prepared:
-a series of Fe-free glasses, noted PB, for the degassing experiments presented in the main text was designed to equilibrate magma-ocean-like melts with a N-rich gas; and to avoid N partitioning into Fe metal blobs at low fO_2 conditions (Dalou *et al.*, 2017; Speelmanns *et al.*, 2019; Grewal *et al.*, 2019).
-a series of Fe-bearing glasses, noted PBF, was designed to equilibrate magma-ocean-like melts and a Fe-N or Fe-Si-N alloy (± N-rich gas) under reducing conditions to allow the calculation of fO_2 conditions.

These mafic glasses were synthesised based on the magma ocean composition proposed by Fichtner *et al.* (2021). The starting composition was chosen to account for MgO dissolution from the forsterite capsule at 1550 °C, which here increased the MgO concentration of the melt from 9.7 to up to 22 wt. % (Table S-1). Using this composition, we obtained well-quenched MgO-rich glasses that were relatively depolymerised (*i.e.* NBO/T ≥ 1, where NBO/T is the ratio of non-bridging oxygens to tetrahedral cations).

The starting powders were prepared by mixing pre-dried, spectroscopically pure SiO_2, Al_2O_3, MgO, $CaCO_3$, Na_2CO_3, and K_2CO_3 reagents. The mixtures were decarbonated by slow heating (3 °C/min), then fused in air for 2 h at 1350 °C in platinum crucibles in a 1 atm furnace. Melts were quenched to glass in water, then crushed and hand ground in an agate mortar for 45 min. After decarbonating the glass powders, Fe was added to the PBF series as FeO powder, whereas the PB series remained Fe free. Nitrogen was added to both series using 0.5–8 wt. % Si_3N_4, noted '0.5N' to '8N' in the sample names. Both $Si_3{}^{14}N_4$ and $Si_3{}^{15}N_4$ powders (prepared as described in Dalou *et al.*, 2019) were used to yield an initial $^{15}N/^{14}N$ ratio of 0.946 ± 0.003. By varying the amount of Si_3N_4 added to the starting compositions and adding additional Si powder (2, 3 and 6 wt. %, noted '2Si', '3Si', and '6Si' in the sample names), we were able to change (but not control) the sample fO_2 because Si_3N_4 and Si have a strong reducing effect (Dalou *et al.*, 2017). The starting materials were loaded into pure forsterite capsules to ensure reducing conditions and prevent N loss. Glasses were originally anhydrous but were likely contaminated by atmospheric hydrogen, since N-H vibrations were observed in the experimental run products.

Experimental procedure

Experiments were performed in a 1/2-inch piston cylinder at 1.5 GPa and 1550 °C at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques (CRPG, Nancy, France). Run temperatures were controlled to within ~1 °C of the set point using $W_{95}Re_5/W_{74}Re_{26}$ thermocouples. The duration of the experiments was 6 h, which is sufficient to reach compositional equilibrium (Dalou *et al.*, 2017). Before decompression, the power to the furnace was cut and the experiment was quenched rapidly (~175 °C/s). During this stage of decompression, the forsterite capsules suffered cracking, which divided them into three to six lamallae 0.2–0.8 mm thick.

Hence, the final run product from each experiment consisted of various lamallae of glass embedded in forsterite, which were individually mounted in epoxy and polished with ethanol. For each experiment, the best sample was selected: the sample with the largest bubbles was selected for Raman spectroscopy (PB series) and that with the largest metal blobs for electron probe microanalysis (EPMA, all glasses). The selected lamellae were then removed from the resin, pressed into high-purity indium metal mounts, and gold coated for SIMS analysis. After re-polishing to remove any coating to avoid interference from Au vibrational bands, mounts from the PB series were analysed by Raman spectroscopy, and then all glasses were carbon coated for EPMA.

SIMS analyses

In-situ SIMS analyses of N concentrations and isotopic ratios in the silicate glasses were performed at the CRPG using the CAMECA 1280-HR2. Nitrogen (^{14}N + ^{15}N) contents and isotopic ratios (**Table 1**) were measured by analysing the secondary molecular ions $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ at masses 30 and 31, respectively, at a nominal mass resolution of 14,000. A 10 kV Cs^+ primary ion beam was used with a ~10 nA current, resulting in a beam diameter of 15–20 µm, and a normal-incidence electron gun was used for charge compensation. To minimise surface contamination, glass surfaces were pre-sputtered for 180 s over a 10 ? 10 ?m area prior to signal acquisition. Further details on the SIMS N analysis procedure are available in Füri *et al.* (2018). The $^{14}N^{16}O^-$ and $^{15}N^{16}O^-$ ions were measured for 30 cycles in peak-jumping mode on an electron multiplier for 6 s, together with $^{27}Al^-$ (3 s), $^{30}Si^-$ (3 s), and $^{16}O_2^-$ (3 s) on a faraday cup. We used a suite of eight reference glasses with known N concentrations and isotopic compositions to determine the N contents in the silicate glasses based on the $^{14}N^{16}O^-$ count rate normalised by the $^{16}O_2^-$ signal (Füri *et al.*, 2018). This method has been shown to yield N contents in excellent agreement with static mass spectrometry analyses for glasses of variable composition and containing ≤1 to 6,000 ppm N (Boulliung *et al.*, 2020). Based on repeated isotopic ratio measurements of five reference glasses containing ≥136 ppm N ($^{15}N_{true}$ = −4 ± 1 ‰), the instrumental mass fractionation (IMF) for glass analyses was determined to be $_{inst}$ = 1.0120 ± 0.0015 (2; **Fig. S-1**). Thus, the measured $^{15}N/^{14}N$ ratios of the experimental glasses were corrected for IMF as $(^{15}N/^{14}N)_{corr} = (^{15}N/^{14}N)_{measured} / _{inst}$.

Raman spectroscopy analyses

Raman spectroscopy was performed using a LabRAM HR microspectrometer (Horiba Jobin Yvon) at GeoRessources (Nancy, France) using the 457.9 nm radiations of an Ar^+ laser (Stabilite 2017, Spectra-Physics) with 154 mW output. The laser intensity was focused to a ~2 µm spot-size with 7 mW on-sample through a 50 long-working-distance Olympus objective with a 0.5 numerical aperture. The spectrometer was equipped with a 1,800 grooves/mm grating. Acquisition times were 10 s, with 20 acquisitions collected per spectrum. To observe Si-N vibrations, molecular N_2 vibrations, and N-H vibrations in the degassed silicate glasses, spectra were acquired in the 700–1200, 2000–2400, and 3060–3560 cm^{-1} spectral windows, respectively. No baseline corrections were applied to the spectra presented in Figure 3.

To analyse gas bubble contents, the laser was focused into the largest bubbles (>30 µm in diameter) and spectra were acquired for 15 s with 30 acquisitions, centred on the 2200 and 3160 cm^{-1} spectral windows. In these bubbles, the N triple bond vibration of molecular N_2, and the C-H vibration in CH_4 were observed at 2331 and 2917 cm^{-1}, respectively (**Fig. S-2**). We note the absence of N-H vibrations in the range 3200–3450 cm^{-1}.

EPMA

Major element compositions of glasses and metal blobs (in Fe-bearing samples) were determined using a CAMECA SXFive-Tactics at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). For glass analyses, we used an accelerating voltage of 15 kV and a 8 nA beam defocused to 10 µm. Wollastonite (Si, Ca), basaltic glass VG2 (Al), Fe_2O_3 (Fe), MgO (Mg), and albite (Na) were used as standards. For metal alloys, we used a 15 kV accelerating voltage and a 15 nA focused beam. Along with Fe, the Pt and Si concentrations in the metal phases of all samples were measured, and pure Fe, Si, and Pt were used as metal standards. Aluminium was analysed to check for silicate contamination during metal analyses, using VG2 as a standard. The major element compositions of silicate glasses determined by EPMA are presented in **Table S-1** and those of metal blobs in **Table S-2**.

Oxygen fugacity calculation

Oxygen fugacities, expressed as log fO_2 (IW), were estimated from the equilibrium reaction for Fe-bearing samples. Following this equilibrium, fO_2 was calculated using the relationship between the mole fractions of FeO in silicate melt () and Fe in liquid metal (), their associated activity coefficients (and , respectively), and the equilibrium constant (*K*) of the reaction (Médard *et al.*, 2008) as described in Dalou *et al.* (2017):

$$\log_{10} fO_2 = \frac{2}{\ln(10)}\left[\ln\left(\frac{X_{FeO}^{melt}}{X_{Fe}^{alloy}}\right) - \ln\left(\gamma_{Fe}^{alloy}\right) + \ln\left(\gamma_{FeO}^{melt}\right) - \ln K\right] \qquad \text{Eq. S-1}$$

γ_{Fe}^{alloy} was derived via the MetalAct metal activity calculator (Wade and Wood, 2005) for each sample and was assumed to be 1.2 (Dalou *et al.*, 2017, 2019). We used the method of Stanley *et al.* (2014) and Zhang *et al.* (2016) to directly compare the resulting fO_2 to the IW buffer, which is referenced to solid Fe metal. The fO_2 conditions of the PBF series could only be determined in 5 samples (**Fig. S-3a** and **Table S-2**), in which the metal blobs were >5 µm in diameter (**Fig. S-3b**); the fO_2 values of these samples range from IW −2.3 to IW −4.2. The fO_2 conditions in samples PBF05N and PBF2N, in which metal blobs were too small to be analysed, were roughly estimated by extrapolation of the trend in **Figure S-3a**.

Because each PB sample has an equivalent PBF sample in terms of initial Si_3N_4 and Si metal concentrations (*e.g.*, PB4N2Si and PBF4N2Si), we assumed that the fO_2 determined for each PBF sample corresponds to that of its equivalent in the PB series. Although this is a very rough approximation (±0.5 log units), this indirect method of estimating fO_2 in the degassed Fe-free glasses enabled us to discuss the effect of fO_2 conditions on N solubility in the main text.

P(N_2) calculation

Determining the partial pressure of nitrogen $P(N_2)$ or nitrogen fugacity fN_2 in the gas phase (*i.e.*, bubbles) of the samples from this study could provide more quantitative information on the effect of the gas composition on the solubility and isotopic fractionation of N. Indeed, it could be used to calculate the equilibrium constant *K* of the different N degassing reactions. Bernadou *et al.* (2021) calculated $P(N_2)$ in the fluid phase of their experiments by quantifying the partial pressure of other species within the fluid phase: H_2O, CO_2, CO, and H_2. They determined the pressure of H_2O and CO_2 by converting the measured IR band intensities into concentrations following Shishkina *et al.* (2010), and then into partial pressures using the numerical model of Iacono-Marziano *et al.* (2012). The partial pressures of CO and H_2 were determined using the activities of C (graphite) and water and fO_2 by using the equilibrium reaction presented in Bernadou *et al*. (2021). They then calculated $P(N_2)$ by subtracting the fugacities of the other species from the "total pressure" of the experiment and converted $P(N_2)$ to fN_2 by applying different coefficients depending on the pressure conditions of their experiments.

Unfortunately, we cannot apply this method to our experiments because only two bubbles in two experiments performed at the same pressure and temperature conditions were analysed by Raman spectroscopy. As previously mentioned, N_2 and CH_4 were detected in the bubbles by Raman spectroscopy, but, unlike IR band intensities, Raman band intensities cannot be converted into concentrations, which are necessary to follow the methods of Bernadou *et al.* (2021) or Hirschmann *et al*. (2012) for H_2. Moreover, because N_2 is not the only gas species in the bubbles, its pressure cannot be considered as equivalent to the confining pressure. Even considering the mixed gases species in the bubbles, Zhang and Duan (2009) do not provide the equations of state to calculate the fugacities of N_2 and CH_4 at pressure conditions relevant to our study (>1 GPa).

Therefore, calculating $P(N_2)$ in the samples from this study would require numerous assumptions and generate meaningless values.

2. Supplementary discussion

H, C, and S isotopic variations observed during basaltic magma degassing

Studies of degassed basalts, whether terrestrial mid-ocean ridge basalts (Pineau and Javoy, 1994; Cartigny *et al.*, 2001), ocean island basalts (Gerlach and Taylor, 1990; Aubaud *et al.*, 2006), arc basalts (De Hoog *et al.*, 2001; Hauri, 2002), or lunar basalts (Saal and Hauri, 2021) have shown H, C, and S isotopic variations consistent with our observations for N isotopes during degassing.

In natural degassed basaltic glasses, H and C become isotopically lighter with increased degassing (*e.g.*, Taylor *et al.*, 1986; Gerlach and Taylor, 1990; Pineau and Javoy, 1994; Cartigny *et al.*, 2001; Hauri, 2002). For instance, melt inclusions from a single Hawaiian volcano display D values from –61 ± 4 ‰ to –165 ± 4 ‰ (Hauri, 2002). Whereas the heavier D values (> –70 ‰) can be explained by a kinetic isotopic fractionation due to H diffusion from the melt inclusions, the most negative values (–103 ± 4 ‰ to –165 ± 4 ‰) negatively correlate with their water contents. This variation of D values was modelled by the shallow open-system degassing of H_2O vapour with a vapour-melt hydrogen isotopic fractionation factor of 1.024 (Hauri, 2002). Thus, increased equilibrium degassing of H produces isotopically lighter silicate melts. This applies for the degassing of H as H_2O under present-day volcanic degassing conditions. Under more reduced conditions, such a lunar or martian magmatic degassing, H degasses as H_2 or CH_4, producing isotopically heavier silicate melts as degassing increases (Taylor *et al.*, 1986).

Evidently, the degrees of such fractionations are expected to be smaller for C and S than for H due to the smaller relative mass differences between their isotopes. However, large C isotopic fractionations produced by C degassing have also been observed in degassed MORBs. For instance, ^{13}C values range between –11.4 and –4.3 ‰ in MORBs from the South Indian Ridge and positively correlate with sample vesicularity, confirming the influence of degassing on C isotopic fractionation (Cartigny *et al.*, 2001). In melt inclusions from Koolau volcano, Hawaii, Hauri (2002) also observed large ^{13}C variations (–12 to –21 ‰), again explained by C degassing. In both cases, these wide ranges of ^{13}C values were explained by open-system (Rayleigh) rather than closed-system degassing. Yet, in the South Indian Ridge MORBs, the observed N isotopic fractionation during degassing is opposite to that of C isotopes, *i.e.* $\delta^{15}N$ values increase from –5.9 to +2.1 ‰ in the residual melt with increased degassing (Cartigny *et al.*, 2001). The opposite fractionation trends of C and N isotopes during degassing can be explained by their equilibrium degassing reactions. Carbon degasses as:

$$CO_3^{2-}{}_{\text{(silicate melt)}} \rightarrow CO_{2\,\text{(gas)}} + O^{2-}{}_{\text{(silicate melt)}}, \text{ or} \qquad \text{Eq. S-2}$$

$$CH_{4\,\text{(silicate melt)}} + 2O_{2\,\text{(silicate melt)}} \rightarrow CO_{2\,\text{(gas)}} + 2H_2O_{\text{(vapour)}}, \qquad \text{Eq. S-3}$$

depending on whether it dissolves as carbonate or its more reduced form. Both degassing reactions produce a gas-melt isotopic fractionation factor >1 as determined by Javoy *et al.* (1976), and thus isotopically lighter silicate melts with increased C degassing. In contrast, in MORBs and OIBs, N is dissolved under its molecular form and degasses as:

$$N_{2\,(silicate\ melt)} \rightarrow N_{2\,(gas)}, \qquad \text{Eq. S-4}$$

which, as modelled in Figure 3, produces a gas-melt isotopic fractionation factor of 0.999, and thus isotopically heavier silicate melts with increased degassing. Under the more reduced conditions investigated in this study to simulate magma ocean degassing, this N degassing reaction no longer holds, as shown by Equations 4 and 5.
Sulfur degassing is more complex because sulfur is dissolved and degassed as multiple gaseous species depending on fO_2 conditions. Under reducing conditions comparable to those investigated herein, S dissolves into silicate melts as S^{2-} (Jugo *et al.*, 2010) and can degas as H_2S, COS, and S_2 in various proportions depending on pressure, temperature, and fO_2 conditions (Renggli *et al.*, 2017). Simplifying the issue by taking an average gas-melt sulfur isotopic fractionation factor of 1.003, Saal and Hauri (2021) successfully modelled the large variation of ^{34}S values measured in lunar volcanic glasses (+1.3 to –14 ‰) as equilibrium open-system degassing. Therefore, increased degassing of sulfur under reduced conditions decreases the ^{34}S values of silicate melts. However, at higher fO_2 conditions, S is dissolved as SO_4^{2-} in the silicate melt and degasses either as SO_2 or H_2S, and the ^{34}S values of the silicate melt increase with increasing degassing (de Moor *et al.*, 2013).

Large kinetic nitrogen isotopic effects observed in natural mantle samples

Large variations have been observed among the nitrogen isotopic compositions of diverse mantle samples including diamonds (*e.g.*, Mikhail *et al*., 2014) and xenoliths (Yokochi *et al*., 2009; Banerjee *et al*. 2015; Yamamoto *et al*., 2020). For instance, Yokochi *et al*. (2009) reported large isotopic disequilibria up to 25.4 ‰ between ferromagnesian minerals (olivine and pyroxene with positive ^{15}N values) and phlogopite (with ^{15}N as low as –17.3 ‰) in single peridotite xenoliths. Furthermore, both peridotitic and eclogitic diamonds show ^{15}N values varying from <–40 ‰ to >+20 ‰ (Mikhail *et al.*, 2014). Whereas some of these variations can be explained by source variability, others cannot, particularly ^{15}N heterogeneities observed in single diamond samples (≤33 ‰; Mikhail *et al.*, 2014). Very interestingly, ^{15}N variations in both xenoliths and diamonds are of the same order of magnitude as those measured in the degassed glasses from this study and are, therefore, too large to be explained by equilibrium N isotopic fractionations. Whereas Mikhail *et al*. (2014) could not conclude with certainty that kinetic isotopic fractionation was the only cause for the large range of ^{15}N values they measured, Yokochi *et al*. (2009) presented evidence for kinetic isotopic fractionation during the substitution of NH_4^+ for N_2 in phlogopite during N uptake from the host magma.

Therefore, as discussed in the main text, large kinetic N isotopic fractionations (≥25 ‰) resulting from a diffusive process at magmatic temperatures can be observed in natural settings and reproduced experimentally at high pressure and high temperature.

Supplementary Tables

Table S-1 Major element contents (wt. %) of silicate glasses; bdl, below detection limit.

Exp ID	SiO_2	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Total
Fe-free degassed glasses								
V152-PB05N	52.9 ± 0.3	7.8 ± 0.1	bdl	19.9 ± 0.3	6.8 ± 0.1	7.7 ± 0.1	3.4 ± 0.1	98.4 ± 0.3
V149-PB1N	52.5 ± 0.2	7.8 ± 0.2	bdl	20.5 ± 0.4	7.1 ± 0.1	7.2 ± 0.1	3.3 ± 0.1	98.3 ± 0.3
V129-PB2N	53.0 ± 0.2	7.9 ± 0.1	bdl	20.0 ± 0.4	6.7 ± 0.1	7.6 ± 0.1	3.5 ± 0.1	98.6 ± 0.4
V148-PB4N	54.2 ± 0.2	7.0 ± 0.1	bdl	21.3 ± 0.3	6.6 ± 0.2	7.2 ± 0.1	3.1 ± 0.1	99.3 ± 0.5
V133-PB4N2Si	57.9 ± 0.3	8.7 ± 0.1	bdl	17.0 ± 0.1	6.2 ± 0.1	7.6 ± 0.1	3.4 ± 0.1	100.8 ± 0.5
V125-PB8N	52.2 ± 0.2	7.4 ± 0.1	bdl	19.7 ± 0.2	6.6 ± 0.1	7.2 ± 0.1	3.1 ± 0.1	101.2 ± 0.2
V151-PB6N3Si	58.1 ± 0.4	6.3 ± 0.1	bdl	21.9 ± 0.3	5.5 ± 0.1	6.3 ± 0.1	2.6 ± 0.1	99.7 ± 0.3
V150-PB8N6Si	61.6 ± 0.6	5.7 ± 0.2	bdl	19.8 ± 0.6	6.0 ± 0.1	5.5 ± 0.1	2.6 ± 0.1	101.2 ± 0.4
Fe-bearing glasses								
V153-PBF05N	47.2 ± 0.3	8.3 ± 0.2	2.8 ± 0.1	19.6 ± 0.6	6.8 ± 0.1	7.5 ± 0.2	3.4 ± 0.1	95.7 ± 0.4
V142-PBF2N	50.2 ± 0.4	7.7 ± 0.1	4.5 ± 0.1	18.4 ± 0.2	7.1 ± 0.1	7.3 ± 0.1	3.4 ± 0.1	98.7 ± 0.4
V141-PBF4N	50.9 ± 0.3	8.0 ± 0.1	2.0 ± 0.1	18.6 ± 0.3	7.5 ± 0.1	6.5 ± 0.1	3.3 ± 0.1	96.7 ± 0.4
V145-PBF4N2Si	53.4 ± 0.2	7.2 ± 0.1	1.8 ± 0.1	19.6 ± 0.4	6.4 ± 0.1	6.5 ± 0.1	3.2 ± 0.1	98.1 ± 0.5
V147-PBF8N	54.9 ± 0.4	7.0 ± 0.2	0.9 ± 0.1	20.2 ± 0.4	6.2 ± 0.1	7.0 ± 0.2	3.2 ± 0.1	99.3 ± 0.4
V154-PBF6N3Si	58.0 ± 0.5	6.9 ± 0.1	0.8 ± 0.4	19.4 ± 0.3	5.9 ± 0.1	6.3 ± 0.1	3.0 ± 0.1	100.3 ± 0.5
V155-PBF8N6Si	62.8 ± 0.5	5.9 ± 0.2	0.2 ± 0.2	19.6 ± 0.3	5.0 ± 0.1	5.5 ± 0.1	2.7 ± 0.1	101.6 ± 0.7

Table S-2 Fe, Pt, and Si contents (wt. %) of metal blobs and estimated fO_2 conditions.

Exp ID	Fe	Pt	Si	fO_2 (IW)
V141- PBF4N	92.0 ± 0.3	0.03 ± 0.03	0.04 ± 0.02	−2.3
V145-PBF4N2Si	94.0 ± 0.2	0.16 ± 0.04	0.007 ± 0.004	−2.6
V147-PBF8N	94.2 ± 0.4	0.30 ± 0.06	0.04 ± 0.01	−3.3
V154-PBF6N3Si	92.9 ± 0.3	0.4 ± 0.2	0.007 ± 0.002	−3.4
V155-PBF8N6Si	77.1 ± 0.9	1.8 ± 1.8	20.9 ± 1.1	−4.2

Supplementary Figures

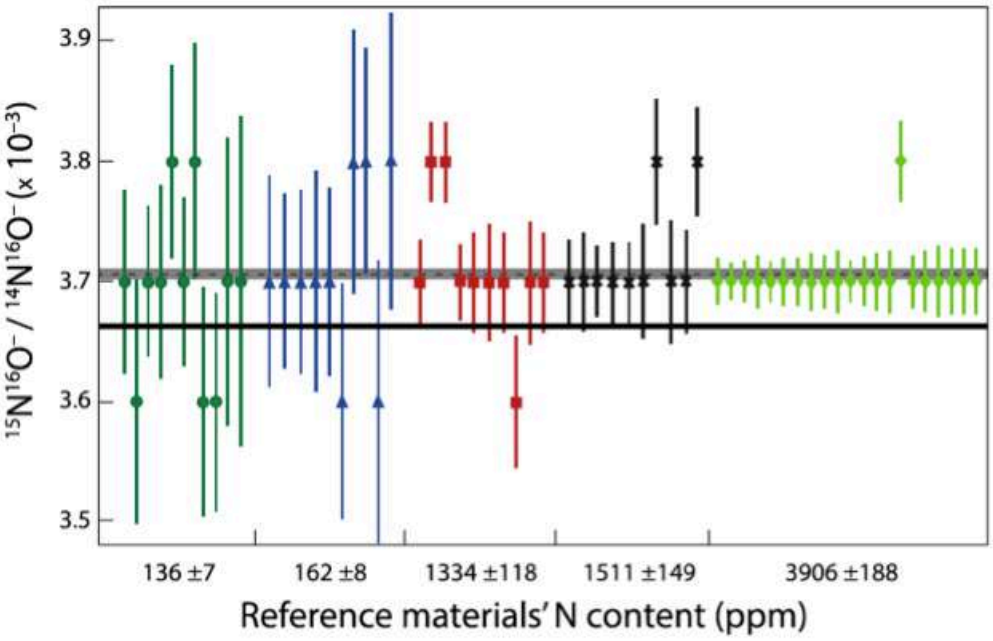


Figure S-1 Measured $^{15}N^{16}O^-/^{14}N^{16}O^-$ ratios in five reference glasses used to calculate IMF. Each symbol corresponds to a reference glass whose N content was previously measured by static mass spectrometry (Füri *et al.*, 2018). The dashed line is the average of all standard analyses calculated using IsoplotR (Vermeesch, 2018) with 2 uncertainties (shown by the grey shaded bar). The true $^{15}N/^{14}N$ value of these reference glasses is shown by the black line (0.003662). The ratio of the average to the true value (*i.e.* the dashed and solid lines, respectively) is $_{inst}$.

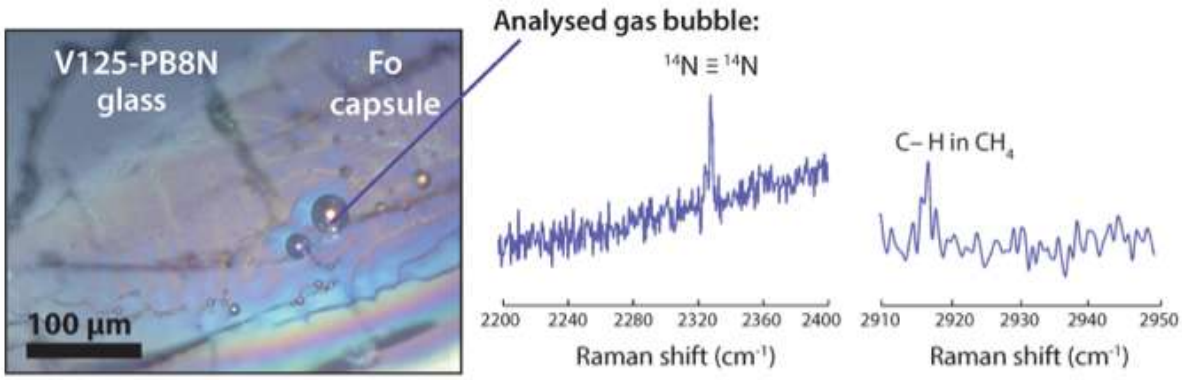


Figure S-2 Raman spectra obtained in bubbles of sample V125-PB8N.

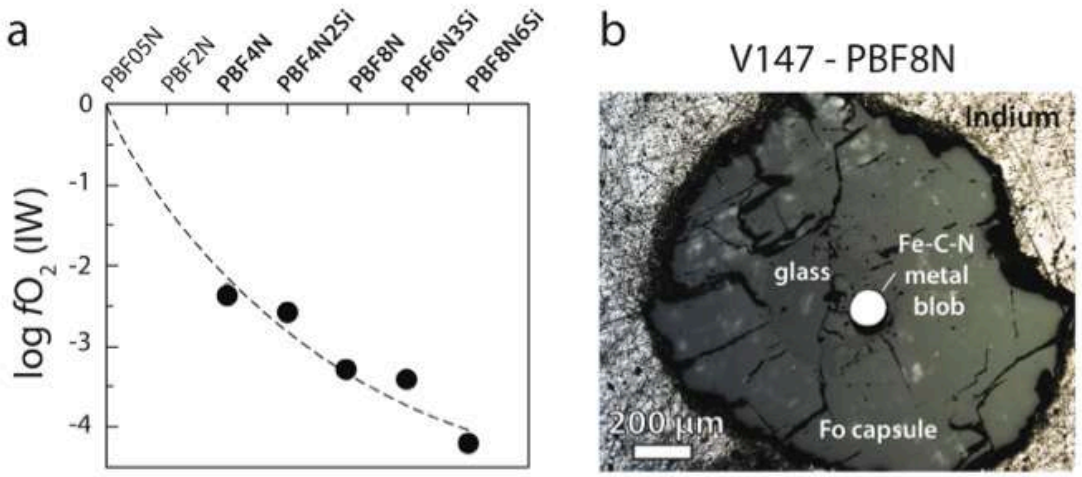


Figure S-3 **(a)** fO_2 conditions (relative to the IW buffer) calculated for samples containing sufficiently large metal blobs **(b)**. The fO_2 conditions of samples in which metal blobs were too small to be analysed (<5 µm) were estimated by extrapolation of the trend, *i.e.*, log fO_2 as a function of the amount of reducing agent (Si_3N_4 and Si metal) added (dashed line, log function).

Supplementary Information References

Aubaud, C., Pineau, F., Hékinian, R., Javoy, M. (2006) Carbon and hydrogen isotope constraints on degassing of CO_2 and H_2O in submarine lavas from the Pitcairn hotspot (South Pacific). *Geophysical Research Letters* 33, L02308.

Bernadou, F., Gaillard, F., Füri, E., Marrocchi, Y., Slodczyk, A. (2021) Nitrogen solubility in basaltic silicate melt-Implications for degassing processes. *Chemical Geology* 573, 120192.

Banerjee, S., Kyser, T.K., Mitchell, R. (2015) Nitrogen isotopic compositions and concentrations in MARID xenoliths. *Chemical Geology* 391, 83-89.

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

Cartigny, P., Harris, J.W., Javoy, M. (2001) Diamond genesis, mantle fractionations and mantle nitrogen content: a study of $\delta^{13}C$–N concentrations in diamonds. *Earth and Planetary Science Letters* 185, 85-98.

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

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

De Hoog, J.C., Taylor, B.E., Van Bergen, M.J. (2009) Hydrogen-isotope systematics in degassing basaltic magma and application to Indonesian arc basalts. *Chemical Geology* 266, 256-266.

De Moor, J.M., Fischer, T.P., Sharp, Z.D., King, P.L., Wilke, M., Botcharnikov, R.E., Cottrell, E., Zelenski, M., Marty, B., Klimm, K., Rivard, C., Ayalew, D., Ramirez, C., Kelley, K.A. (2013) Sulfur degassing at Erta Ale (Ethiopia) and Masaya (Nicaragua) volcanoes: Implications for degassing processes and oxygen fugacities of basaltic systems. *Geochemistry, Geophysics, Geosystems* 14, 4076-4108.

Fichtner, C.E., Schmidt, M.W., Liebske, C., Bouvier, A.S., Baumgartner, L.P. (2021) Carbon partitioning between metal and silicate melts during Earth accretion. *Earth and Planetary Science Letters* 554, 116659.

Füri, E., Deloule, E., Dalou, C. (2018) Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. *Chemical Geology* 493, 327-337.
Hauri, E. (2002) SIMS analysis of volatiles in silicate glasses, 2: isotopes and abundances in Hawaiian melt inclusions. *Chemical Geology* 183, 115-141.

Hirschmann, M.M., Withers, A.C., Ardia, P., Foley, N.T. (2012) Solubility of molecular hydrogen in silicate melts and consequences for volatile evolution of terrestrial planets. *Earth and Planetary Science Letters* 345, 38-48.

Gerlach, T.M., Taylor, B.E. (1990) Carbon isotope constraints on degassing of carbon dioxide from Kilauea Volcano. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 54, 2051-2058.

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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 251, 87-115.

Iacono-Marziano, G., Morizet, Y., Le Trong, E., Gaillard, F. (2012) New experimental data and semi-empirical parameterization of H_2O–CO_2 solubility in mafic melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 97, 1-23.

Javoy, M., Pineau, F., Iiyama, I. (1978) Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO_2 and carbon dissolved in tholeiitic magma. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 67, 35-39.

Jugo, P.J., Wilke, M., Botcharnikov, R.E. (2010) Sulfur K-edge XANES analysis of natural and synthetic basaltic glasses: Implications for S speciation and S content as function of oxygen fugacity. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 5926-5938.

Médard, E., McCammon, C.A., Barr, J.A., Grove, T.L. (2008) Oxygen fugacity, temperature reproducibility, and H_2O contents of nominally anhydrous piston-cylinder experiments using graphite capsules. *American Mineralogist* 93, 1838-1844.

Mikhail, S., Verchovsky, A.B., Howell, D., Hutchison, M.T., Southworth, R., Thomson, A.R., Warbuton, A.P., Jones, A.P., Milledge, H.J. (2014) Constraining the internal variability of the stable isotopes of carbon and nitrogen within mantle diamonds. *Chemical Geology* 366, 14-23.

Pineau, F., Javoy, M. (1994) Strong degassing at ridge crests: The behaviour of dissolved carbon and water in basalt glasses at 14 N, Mid-Atlantic Ridge. *Earth and Planetary Science Letters* 123, 179-198.

Renggli, C.J., King, P L., Henley, R.W., Norman, M.D. (2017) Volcanic gas composition, metal dispersion and deposition during explosive volcanic eruptions on the Moon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 206, 296-311.

Saal, A.E., Hauri, E.H. (2021) Large sulfur isotope fractionation in lunar volcanic glasses reveals the magmatic differentiation and degassing of the Moon. *Science Advances* 7, eabe4641.

Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, M.V. (2010) Solubility of H_2O-and CO_2-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. *Chemical Geology* 277, 115-125.

Speelmanns, I.M., Schmidt, M.W., Liebske, C. (2019) The almost lithophile character of nitrogen during core formation. *Earth and Planetary Science Letters* 510, 186-197.

Stanley, B.D., Hirschmann, M.M., Withers, A.C. (2014) Solubility of C-O-H volatiles in graphite-saturated martian basalts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 129, 54-76.

Taylor, B.E. (1986) Magmatic volatiles: isotopic variation of C, H, and S. In: Valley, J.W., Taylor, H.P., O'Neil, J.R. (Ed.) *Stable isotopes in high temperature geological processes*, Reviews in Mineralogy and Geochemistry 16, 185-226.

Vermeesch, P. (2018) IsoplotR: A free and open toolbox for geochronology. *Geoscience Frontiers* 9, 1479-1493.

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

Yamamoto, J., Takahata, N., Sano, Y., Yanagita, M., Arai, S., Prikhod'ko, V.S. (2020) Nitrogen and noble gas isotopic compositions of mantle xenoliths from Far Eastern Russia: Implications for nitrogen isotopic characteristics of mantle wedge fluid. *Earth and Planetary Science Letters* 534, 116109.

Yokochi, R., Marty, B., Chazot, G., Burnard, P. (2009) Nitrogen in peridotite xenoliths: Lithophile behavior and magmatic isotope fractionation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4843-4861.

Zhang, C., Duan, Z. (2009) A model for C–O–H fluid in the Earth's mantle. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 2089-2102.

Zhang, H.L., Hirschmann, M.M., Cottrell, E., Newville, M., Lanzirotti, A. (2016) Structural environment of iron and accurate determination of $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratios in andesitic glasses by XANES and Mössbauer spectroscopy. *Chemical Geology* 428, 48-58.

ANNEXE C : « In situ quantification of the nitrogen content of olivine-hosted melt inclusions from Klyuchevskoy volcano (Kamchatka): Implications for nitrogen recycling at subduction zones », article publié dans le journal Chemical Geology en 2021.

In situ quantification of the nitrogen content of olivine-hosted melt inclusions from Klyuchevskoy volcano (Kamchatka): Implications for nitrogen recycling at subduction zones

Evelyn Füri[a,*], Maxim Portnyagin[b,c], Nikita Mironov[c],
Cécile Deligny[a], Andrey Gurenko[a], Roman Botcharnikov[d], François Holtz[e]

[a] Université de Lorraine, CNRS, CRPG, F-54000 Nancy, France
[b] GEOMAR Helmholtz Centre for Ocean Research Kiel, Wischhofstr. 1-3, 24148 Kiel, Germany
[c] V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Kosygin 19, 119991, Moscow, Russia
[d] Institut für Geowissenschaften, Johannes Gutenberg Universität Mainz, J.-J.-Becher-Weg 21, 55128 Mainz, Germany
[e] Leibniz Universität Hannover, Institut für Mineralogie, Callinstr. 3, 30167 Hannover, Germany

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

This is a pre-print of an article published in *Chemical Geology*. The final authenticated version is available online at: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0009254121003995

Abstract

Assessing the N content of arc magmas and their mantle source remains a challenge because the volatile element composition of melts and gases can be modified during magma ascent, storage, and eruption. Given that melt inclusions (MIs) in Mg-rich olivine represent the best proxies for primary arc melts, we applied, for the first time, an *in situ* high-resolution secondary ion mass spectrometry (SIMS) method to determine the N concentration in olivine-hosted MIs from Klyuchevskoy volcano in Kamchatka. To reverse the effects of post-entrapment modification processes (i.e., exsolution of volatiles into a fluid bubble), the MIs were partially to completely homogenized at high temperatures (1150–1400C) and pressures ranging from 0.1 to 500 MPa under dry to H_2O-saturated conditions at variable oxygen fugacities (CCO to QFM+3.3). After the experiments, N concentrations in water-rich MI glasses correlate positively with H_2O and CO_2 contents as well as with N/CO_2 ratios, and negatively with the volume of the remaining fluid bubble. Glasses of completely homogenized (fluid bubble-free) MIs contain up to 25.7 ± 0.5 ppm N, whereas glasses of three unheated (natural, bubble-bearing) MIs have significantly lower N concentrations of ~1 ± 0.3 ppm. The N-CO_2-Nb characteristics of completely homogenized MIs indicate that melts feeding Klyuchevskoy volcano have high absolute concentrations of both N and CO_2, as well as large excess of these volatiles relative to Nb, compared to primary mid-ocean ridge melts. This implies that large amounts of N and CO_2 in Klyuchevskoy melts and their mantle source are derived from the subducting slab, and that these subducted volatiles are (partially) returned to the crust and atmosphere by arc-related magmatism.

Keywords: Nitrogen, SIMS, melt inclusions, subduction, volatile recycling, Klyuchevskoy volcano

1. Introduction

A quantitative understanding of nitrogen fluxes and pre-eruptive magmatic concentrations in subduction zones is key for constraining the N recycling efficiency between Earth's internal and external reservoirs. Biological uptake of N from the atmosphere/hydrosphere, followed by the gradual transfer of N – in organic matter or as lattice-bound ammonium (NH_4^+) in potassium-bearing minerals within seafloor sediments and altered oceanic crust – to sub-arc depths and beyond, depletes the surficial N reservoir (e.g., Zerkle and Mikhail, 2017), whereas mantle degassing (at volcanic arcs, mid-ocean-ridges, and oceanic islands) releases molecular N_2 from Earth's interior to the atmosphere (Sano et al., 2001). However, the fate of N at convergent plate margins is still debated because various factors, such as the pressure-temperature path, lithologies, and structure of the subducting slab as well as the oxygen fugacity (Jackson et al., 2021; Lee et al., 2017; Li and Keppler, 2014; Mallik et al., 2018; Mikhail et al., 2017; Mysen, 2019), influence the efficiency with which subducted N is returned to Earth's surface via arc volcanism or entrained into the mantle beyond the zone of arc magma generation (e.g., Bebout et al., 2016; Bebout and Fogel, 1992; Busigny et al., 2019, 2003; Halama et al., 2012, 2010; Li et al., 2007; Li and Bebout, 2005; Mallik et al., 2018; Mitchell et al., 2010; Zimmer et al., 2004). As a consequence, different estimates of degassed *versus* subducted N in arc settings range from near complete fore-arc or sub-arc slab devolatilization (e.g., Elkins et al., 2006; Fischer et al., 2002; Hilton et al., 2002; Snyder et al., 2003) to up to 80–92% transport of N beyond sub-arc depths into the (deep) mantle (Barry and Hilton, 2016; Busigny et al., 2011).

Most previous studies of the N source(s) and degassing flux at convergent margins relied on analyses of gas and/or water samples from arc volcanoes and associated hydrothermal systems (e.g., (Clor et al., 2005; Elkins et al., 2006; Fischer et al., 2015, 2002; Halldórsson et al., 2013; Lee et al., 2017; Mitchell et al., 2010; Sano et al., 2001, 1998; Taran, 2009; Zimmer et al., 2004). A major concern for identifying and quantifying various contributory sources for the volcanic N output is that the N abundance and isotope ratio of these samples may have been affected by the addition of an atmospheric component (either air or air-saturated water) prior to or during sampling (e.g., Hilton et al., 2002). Although the three-component model of Sano et al. (2001), for example, provides a means to resolve the provenance of N, i.e., to estimate the relative contributions from air, sediments, and the mantle to the total N content, this approach requires knowledge of the isotopic composition ($^{15}N/^{14}N$ ratio) and elemental abundance ratios (e.g, N_2/Ar) of the endmembers. Furthermore, it relies on the assumptions that there is no additional N input from the arc crust, and that isotopic and elemental ratios in the volcanic products are representative of the N source.

Nitrogen is assumed to predominantly exist as N_2 in arc melts and fluids (Li and Keppler, 2014; Mikhail et al., 2017; Mikhail and Sverjensky, 2015; Mysen, 2019) because of the relatively oxidizing conditions of the mantle wedge beneath arc systems (i.e., $\log fO_2$ = QFM 0 to +2, where QFM refers to the quartz-fayalite-magnetite solid oxygen buffer; e.g., Parkinson and Arculus, 1999).

Since N_2 solubility in silicate melts has been shown to be comparable to that of argon (Boulliung et al., 2020; Bernadou et al., 2021; Cartigny et al., 2001; Gaillard et al., 2021; Libourel et al., 2003), magmatic degassing is expected to result in limited fractionation of the N_2/Ar elemental ratio. Degassing-induced changes of the N isotope ratio are also usually considered to be negligible (e.g. Cartigny et al., 2001; Fischer et al., 2005). However, Li et al. (2009) experimentally demonstrated that ^{15}N-depleted N_2 can be generated by the partial thermal decomposition of NH_3. This process can modify the isotope ratio of the 'sedimentary' N component during slab devolatilization. Thus, these findings imply that the isotopic composition of volcanic N may not be representative of its source signature in all cases.

To circumvent the issues of atmospheric and shallow crustal contamination, the N characteristics of primary undegassed arc magmas may be investigated through analyses of melt inclusions (MIs) trapped in phenocrysts of volcanic rocks. These inclusions, which are small pockets of silicate melt entrapped during crystal growth, provide direct insight into pre-eruptive concentrations and isotope ratios of N (and other volatiles) in the parent melt (Wallace, 2005). Fischer et al. (2005) reported the first N isotope data for olivine separates from subduction zones, determined by in-vacuo crushing and static mass spectrometry analysis. This method is commonly used to extract and analyze noble gases from melt and/or fluid inclusions in mineral grains (e.g., Hilton et al., 2002), and it yields precise isotope ratios for arc magmas and their mantle source; nonetheless, since the proportion of 'melt' (i.e., the number and volume of MIs) in mineral separates is usually unknown, it allows determining N concentrations "per gram of olivine" only, and it does not provide a quantitative estimate of the N content of the trapped melt. Nitrogen concentrations in individual MIs can only be determined by *in situ* secondary ion mass spectrometry (SIMS) (Füri et al., 2018; Regier et al., 2016). Although the N content of terrestrial MIs is too low to obtain $^{15}N/^{14}N$ ratios by this method, it permits to couple N analyses with measurements of other volatiles (e.g., H_2O, CO_2) and/or major and trace elements (e.g., Nb). In this way, the N/CO_2 and N/Nb ratios of primary mantle melts can be assessed. However, given that SIMS measurements are carried out in the (residual) glass phase, post-entrapment modification processes in the MIs (e.g., crystallization, diffusive volatile loss through the host crystal, and/or bubble nucleation during cooling and decompression; e.g., Danyushevsky et al., 2002; Roedder, 1979; Schiano, 2003; Wallace, 2005) must be taken into account or reversed (e.g., by experimental homogenization at high temperature) to determine the volatile budget of the melt that was trapped in the host mineral prior to decompression (Mironov et al., 2015; Moore et al., 2015). This is of particular importance for CO_2 and N because the formation of a fluid bubble can substantially deplete the coexisting melt in dissolved CO_2 and N due to their low solubilities in silicate melt (e.g., Boulliung et al., 2020; Dixon, 1997; Dixon et al., 1995; Libourel et al., 2003; Moore et al., 2015; Wallace, 2005). Therefore, the CO_2 and N contents measured in the glass phase of bubble-bearing inclusions only provide minimum estimates of the volatile content of the parent melt. The volatile concentration in homogenized inclusions, in contrast, is expected to closely reflect that of the undegassed melt.

The goal of this study was to determine the pre-eruptive N content of primitive mafic melts from Klyuchevskoy volcano based on *in situ* analyses of olivine-hosted MIs by SIMS. To this end, we targeted MIs that were homogenized by heating in a pressure vessel under *P-T-f*O_2 conditions similar to those presumed to have existed when the MIs were trapped. The H_2O-CO_2 systematics of these MIs were previously investigated by Mironov et al. (2015). The experimental treatment resulted in H^+ diffusion through the olivine structure and re-hydration of the melt to its original H_2O content (Portnyagin et al., 2019), as well as dissolution of CO_2 and other volatiles (e.g., N) from the fluid bubble back into the melt. This approach allows us to compare the N-CO_2-Nb characteristics of the most primitive Klyuchevskoy melts with those of other mantle-derived melts, and, ultimately, to improve our understanding of the distribution of N in Earth's upper mantle.

2. Samples and methods

2.1. Samples from Klyuchevskoy volcano

Klyuchevskoy volcano, one of the largest and most active volcanoes in the world (with a summit elevation fluctuating between ~4750 and 4800 m above sea level due to frequent eruptions; e.g., Fedotov et al., 2010; Portnyagin and Ponomareva, 2012), is located on the Kamchatka Peninsula of eastern Russia where the Pacific plate is subducting beneath the Eurasian plate. It belongs to the Klyuchevskaya Group, a group of 12 volcanoes situated within the so-called Central Kamchatka Depression near the junction between the Kamchatka-Kuril and Aleutian island arcs in a complex geodynamic setting (e.g., Yogodzinski et al., 2001; Levin et al., 2002; Portnyagin et al., 2005; Portnyagin and Manea, 2008). Based on the unusually heavy oxygen isotope composition of olivine and pyroxene phenocrysts from Klyuchevskoy, Dorendorf et al. (2000) argued that the exceptional magma productivity is related to the addition of fluids derived from the subducting oceanic crust and the Hawaii-Emperor seamount chain to the mantle wedge. Furthermore, Portnyagin et al. (2005) suggested that influx of fertile Pacific mantle, resulting from the detachment of a fragment of the subducting slab, leads to enhanced melt production beneath Klyuchevskoy. Indeed, the 3-D seismic velocity structure of the mantle beneath Kamchatka, as derived from teleseismic tomography, can be explained by a gap in the Pacific Plate and lateral asthenospheric mantle flow around the slab edge (Jiang et al., 2009). High-resolution tomography also revealed that beneath Klyuchevskoy volcano, a near-vertical pipe-shaped conduit extends from 25 to 30 km depth to the summit which allows mantle-derived mafic melts to ascend to the surface (Koulakov et al., 2017).

Eruptive products of Klyuchevskoy mainly consist of lavas and pyroclastics ranging from high-Mg, low-Al basalts to low-Mg, high-Al basaltic andesites (e.g., Ariskin et al., 1995; Bergal-Kuvikas et al., 2017; Kersting and Arculus, 1994; Khubunaya et al., 1993).
For this study, olivine phenocrysts (Fo > 85) from a high-MgO lava flow and tephra layer associated with the ~3 ky old Bulochka cinder cone on the NE flank of Klyuchevskoy volcano were selected.

Olivine-hosted MIs are glassy in tephra samples and partially crystallized (i.e., with the presence of daughter pyroxene) in lava samples, and they all contain a fluid bubble and, occasionally, entrapped Cr-spinel (**Figure 1a**; **Table 1**; Mironov et al., 2015; Moore et al., 2018). The fluid bubbles are rich in CO_2 and contain S-bearing phases (native S, sulfides or sulfates) and/or carbonates, as determined by Raman spectroscopy (Moore et al., 2018). Fluid bubbles occupy, on average, 4 ± 2 vol.% within both glassy inclusions from tephra and inclusions heated dry from lavas (e.g. Moore et al., 2018); these rough estimates are based on 2D measurements of MIs (length, width, and thickness = width) and their bubbles (diameter). Importantly, previously studied MIs heated dry from Bulochka lavas and those used in re-hydration experiments show an excellent linear correlation between the volumes of MIs and their bubbles (with a narrow range of 3.9–6.4% for the relative bubble volume) (e.g., Mironov and Portnyagin, 2011). This implies that, in the studied samples, homogeneous melts were trapped as MIs without the addition of any extra fluid (e.g. Mironov et al., 2020). The inclusions were presumably entrapped in olivine at T = 1150–1230C, logfO_2 = QFM+0.8 to +1.8, and $P \geq 500$ MPa (see Mironov et al., 2015, for details). The trapping pressure (600–800 MPa) was estimated from the H_2O-CO_2 concentrations in homogenized MIs and by extrapolating the experimental H_2O-CO_2 solubility data for tholeiitic melts of Shishkina et al. (2010). Mironov et al. (2015) argued that these values agree well with independent estimates (P > 500 MPa) based on the density of CO_2-rich fluid inclusions (~0.8 g cm^{-3}) in high-Mg Klyuchevskoy olivine (Mironov and Portnyagin, 2011), as well as with petrological and modeling constraints for the crystallization conditions of magnesian Klyuchevskoy basalts (500–900 MPa in Kersting and Arculus (1994) and >700 MPa in Ariskin et al. (1995)).

2.2. Experimental methods

Homogenization experiments of olivine-hosted MIs were carried out at the Institute of Mineralogy, Leibniz University (Hanover, Germany), in vertically-oriented, internally-heated pressure vessels (IHPVs) equipped with a rapid quench device (see Mironov et al., 2015, for details). For the majority of the experiments, $Au_{80}Pd_{20}$ capsules (20 3 mm), which were welded shut on one end, were loaded sequentially with powdered synthetic matrix glass (similar in major element composition to the Bulochka lavas and tephras; **supplementary Table A.1**.), 7–8 olivine grains (0.5–1.25 mm in size), distilled H_2O, and powdered glass on top. The amount of H_2O added varied between 5 and 11.3 wt.% relative to the glass. A 20% NaCl aqueous solution was added to the experiment #C4-4.

The use of different H_2O-bearing matrices permitted to study their effect on the diffusion rate of hydrogen in olivine (Mironov et al., 2015; Portnyagin et al., 2019). Once the top of the capsules was welded shut, they were weighed, heated to 110C for 1 h, and weighed again to check for leaks (i.e., to ensure that there had been no loss of fluid during heating). Two capsules (experiments #C8-5 and #C9) were charged with loose olivine grains only, without any matrix glass or fluid. For experiment #C8-5, the top of the $Au_{80}Pd_{20}$ capsule remained open. For experiment #C9, the olivine grains were placed into a small graphite container, which was encapsulated in Pt. The Pt capsule was welded shut on both ends.

The $Au_{80}Pd_{20}$ capsules were kept in IHPVs at temperatures of 1150–1200C and pressures of 300–500 MPa for 24–28 h, and then they were rapidly quenched (~150C/s). For the different experiments, the nominal oxygen fugacity varied between the intrinsic fO_2 of the IHPV ($\log fO_2$ = QFM+3.3 at H_2O-saturated conditions) and more reducing conditions (QFM+0.6) when the IHPV was pressurized with a Ar-H_2 mixture. The experiment in the Pt capsule (#C9) was carried out at an oxygen fugacity equal to CCO (where CCO is the graphite-CO-CO_2 oxygen buffer) at atmospheric pressure and a temperature of 1400C for 1 h.

Hereafter, MIs targeted for nitrogen abundance analyses are divided into three groups: 1) '*unheated*' (natural) MIs in olivines that were extracted from tephra samples, 2) MIs in olivines from a lava flow that were '*heated dry*' (without any matrix glass or fluid), and 3) MIs from the same lava flow that were experimentally '*heated with H_2O*' (with hydrous matrix and H_2O or a 20% NaCl aqueous solution) at high pressure (**Figure 1**).

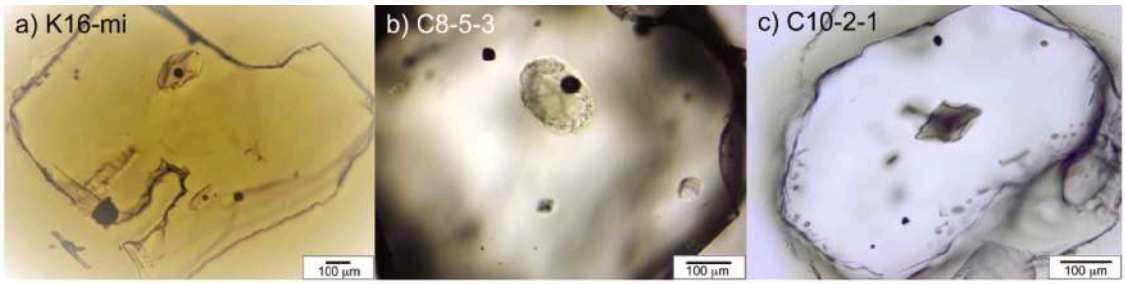


Figure 1: a) Unheated melt inclusion K16-mi, b) C8-5-3 heated dry at 300 MPa and 1200C, and c) C10-2-1 heated with H_2O at 500 MPa and 1150C.

2.3. Analytical methods

Individual olivine grains containing natural or experimentally treated MIs were mounted in epoxy. The grains were grinded and polished to expose MIs on the surface using sand papers and diamond pastes of various particle sizes, and finally polished with a 0.25 µm grain size Al_2O_3 suspension in water. The samples were then cleaned ultrasonically, removed from the epoxy mounts, and remounted in indium metal for further analyses.

For the study by Mironov et al. (2015), the MIs were analyzed for their CO_2 and H_2O content by SIMS (CAMECA IMS 1280 HR) at CRPG (Nancy, France). Subsequently, the inclusions were analyzed for major elements, S, and Cl by electron microprobe (JEOL JXA 8200) at GEOMAR (Kiel, Germany) and for trace elements (Ti, Nb, Ba, La, Th) by SIMS (CAMECA IMS 4f) at the Yaroslavl Branch of the Institute of Physics and Technology (Yaroslavl, Russia). Details on the analytical techniques and the compositions of MIs, matrix glass, and host rocks are provided by Mironov et al. (2015). The results are summarized in **supplementary Table A.1**., together with unpublished data for four additional MIs. Information directly relevant for this study, such as the size of MIs, the volume of the bubble relative to the total MI volume, and the CO_2 and H_2O concentrations in the glasses, is given in **Table 1**.

For this study, nitrogen (^{14}N) abundances were determined with the CAMECA IMS 1280 HR at CRPG. Spot-analyses of $^{14}N^{16}O^-$ secondary molecular ions were carried out in mono-collection mode on an electron multiplier at a nominal mass resolution *m/m* ≈ 14,000 using a 10 kV Cs^+ primary ion beam with a current of 10 nA and a spot diameter of ~20 m, following the analytical protocol of Füri et al. (2018). The $^{30}Si^-$ and $^{16}O_2^-$ count rates were determined on a Faraday cup (FC2) during each cycle to monitor the stability of secondary ion intensities. In addition, the $^{27}Al^-$ signal was monitored to distinguish MIs from their host olivine. Following pre-sputtering for 180 s with a beam raster of 10 10 m to minimize any surface contamination prior to signal acquisition, twenty cycles were collected for each analysis through the mass sequence $^{27}Al^-$ (3 s), $^{30}Si^-$ (3 s), $^{14}N^{16}O^-$ (6 s), $^{15}N^{16}O^-$ (20 s), and $^{16}O_2^-$ (3 s). Repeat analyses (*n* = 75) of eight synthetic basaltic glasses from Humbert (1998), containing between <1 and 3906 ± 188 ppm N, were used to calibrate the secondary ion intensity ratio $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ to the nitrogen contents. This approach has been demonstrated to yield nitrogen concentrations in silicate glasses of variable compositions that are in excellent agreement with results from static mass spectrometry analyses, even for nitrogen concentrations at the (sub-)ppm level (Boulliung et al., 2020). The method, however, does not allow us to determine which nitrogen species (e.g., N_2, N_xH_x) contribute(s) to the measured $^{14}N^{16}O^-$ signal.

Secondary ion intensities measured by SIMS are reported in **supplementary Table A. 2**. Duplicate analyses of large MIs (C4-2-1a and C10-2-1) yielded $^{14}N^{16}O^-/^{16}O_2^-$ ratios (and calculated N contents) that are in good agreement. All measured $^{15}N^{16}O^-$ signals were very low (≤4.6 cps), and, given the high water content of the inclusions, they were likely affected by the tail of the neighboring $^{29}SiH_2^-$ peak; therefore, $^{15}N^{16}O^-$ count rates are not reported, and nitrogen isotope ratios ($^{15}N/^{14}N$) could not be determined. We also note that host olivines (e.g., C4-2-1, C4-3-1, C10-2-1, C9-3, and K6), which can clearly be distinguished from glass inclusions based on their low $^{27}Al^-$ signals, contained no detectable nitrogen, i.e., $^{14}N^{16}O^-$ count rates (2–3 cps) were equal to or lower than those of the calibrant containing 0.022 ± 0.034 ppm N (3–4 cps, *n* = 12).

3. Results

Previous analyses revealed that the glass phase of unheated, glassy, bubble-bearing MIs from Bulochka tephra contains between 2.9 and 3.4 wt.% H_2O and 880 to 1200 ppm CO_2 (**Figure 2a,b**; **Table 1;** Mironov et al., 2015). Heating of initially re-crystallized and predominantly dry MIs from lavas in the presence of H_2O at a pressure of 300 MPa results in higher H_2O and CO_2 abundances (i.e., up to 5.2 wt.% and 3700 ppm CO_2) in the glass phase. Although the volume of the fluid bubble decreased as a result of the experimental treatment, most of these MIs still contain a residual bubble of variable size, suggesting that volatiles initially present in the fluid bubble were not completely re-dissolved into the melt. Complete homogenization (i.e., disappearance of the fluid bubble) was achieved for the most hydrated inclusions at a pressure of 500 MPa, resulting in the highest observed H_2O and CO_2 contents of 4.6–5.6 wt.% and 3800–4800 ppm, respectively, in the quenched glass.

Overall, the hydrous high-pressure experiments resulted in gradual shrinking of the fluid bubble up to its complete dissolution, and a concomitant increase in H_2O and CO_2 concentrations in the melt (Mironov et al., 2015). These observations are consistent with the notion that a large amount of volatiles partitioned into the fluid phase of bubble-bearing inclusions (and/or, in the case of H_2O, was lost by diffusion through the host crystal). Inclusions heated dry, in contrast, contain significantly less H_2O and CO_2 in the quenched glass, and the volume of the fluid bubble is larger than that of the MIs treated in the presence of H_2O. These observations suggest that MI heating without re-hydration has a distinct effect on the volatile characteristics of the melt.

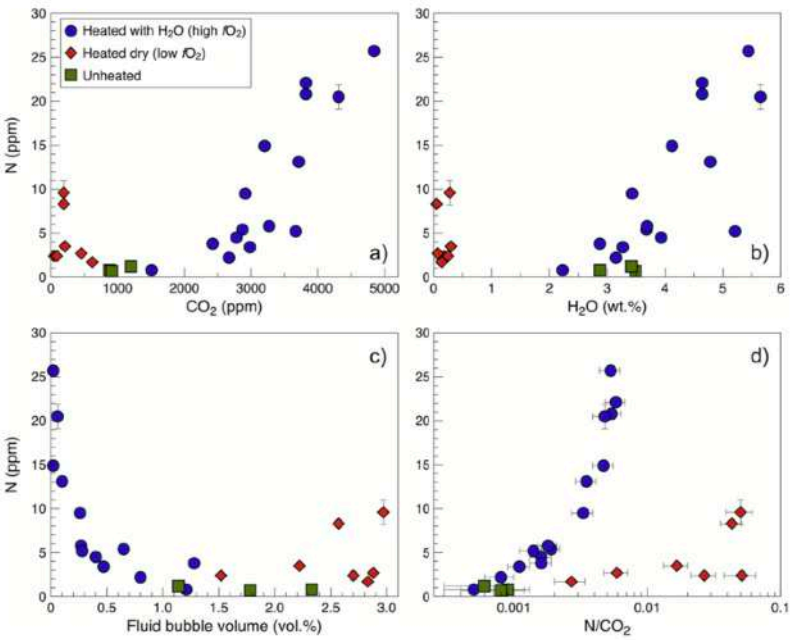


Figure 2: Nitrogen concentration in the glass phase of Klyuchevskoy MIs *versus* a) the CO_2 content of the glass phase, b) the H_2O content of the glass phase, c) the (residual) fluid bubble volume (relative to the total volume of the inclusion), and d) the N/CO_2 (ppm/ppm) ratio. Uncertainties of SIMS nitrogen concentration measurements are 2 and are, in most cases, smaller than symbol sizes.

The glass phase of unheated MIs from Bulochka tephra contains a small amount of nitrogen, i.e., 0.8 ± 0.3 to 1.2 ± 0.3 ppm N (**Figure 2**; **Table 1**). The N concentration in MIs heated dry (at logfO_2 = QFM+0.6 or CCO) varies between 1.7 ± 0.3 and 9.6 ± 1.4 ppm. Notably, these MIs were not completely homogenized (i.e., they still contain a bubble with a relative volume of 1.5 to 3 % after the experiments; **Figure 2c**); consequently, a significant fraction of N and CO_2 must have remained in the fluid phase. It is noteworthy that their dissolved N contents are higher than those of unheated inclusions with large fluid bubbles, and **Figure 2d** shows that the glasses of these inclusions are characterized by exceptionally high N/CO_2 ratios (as high as 0.05 ± 0.01).

Inclusions that were experimentally re-hydrated at P = 300 MPa and logfO_2 = QFM+3.3 contain 0.8 ± 0.3 to 14.9 ± 0.5 ppm N in the quenched glass. The highest N abundances of up to 25.7 ± 0.5 ppm were observed in the most hydrated MIs that were completely homogenized at 500 MPa. Nitrogen concentrations of MIs heated with H_2O clearly correlate with CO_2 and H_2O abundances in the glass phase (**Figure 2a and b**). In parallel, the N content is related to the volume of the residual fluid bubble (**Figure 2c**), i.e., a reduction of the bubble volume results in increased dissolved N concentrations. Finally, **Figure 2d** shows that the N/CO_2 ratio progressively increases from a minimum value of ~0.0005 towards 0.005 ± 0.001 as a result of homogenization.

Experimental conditions and volatile (N, H_2O, CO_2) contents of olivine-hosted melt inclusions from Klyuchevskoy volcano.

Sample ID	Conditions	Phases in MI	D (μm)	FB (vol%)	N (ppm)	CO_2 (ppm)	H_2O (wt%)
C4–1-1	300 MPa, 1150 °C, 24 h, QFM + 3.3	g, f, sp	100	<0.1	14.9 ± 0.5	3202	4.12
C4–1-2	matrix glass +9.3% H_2O	g, f	107	0.7	5.4 ± 0.3	2869	3.68
C4–1-3		g, f	100	0.1	13.1 ± 0.5	3713	4.78
C4–2-1a	300 MPa, 1150 °C, 24 h, QFM + 3.3	g, f, sp., cpx	125	0.5	3.4 ± 0.3	2980	3.27
	matrix glass +5% H_2O				3.4 ± 0.3		
C4–2-1b		g, f, sp	90	0.3	5.8 ± 0.3	3269	3.69
C4–2-2		g, f, sp	79	0.4	4.5 ± 0.3	2781	3.93
C4–3-1	300 MPa, 1150 °C, 24 h, QFM + 3.3	g, f, sp	138	0.3	9.5 ± 0.4	2914	3.43
C4–3-2	matrix glass +11.3% H_2O	g, f	57	0.3	5.2 ± 0.3	3669	5.21
C4–4-2	300 MPa, 1150 °C, 24 h, QFM + 3.3	g, f, sp	112	1.3	3.8 ± 0.3	2425	2.87
C4–4-3	matrix glass +20% NaCl	g, f	153	1.2	0.8 ± 0.3	1510	2.23
C4–4-5		g, f	80	0.8	2.2 ± 0.3	2670	3.15
C8–5-1*	300 MPa, 1200 °C, 28 h, QFM + 0.6	g, f, s	80	2.7	2.4 ± 0.5	47	0.18
C8–5-3	no matrix	g, f, s	113	1.5	2.4 ± 0.3	90	0.25
C8–5-4a		g, f, s	89	2.2	3.5 ± 0.4	211	0.30
C8–5-4b*		g, f, s	84	3.0	9.6 ± 1.4	192	0.28
C9–1	1 atm, 1400 °C, 1 h, CCO	g, f, s	105	2.8	1.7 ± 0.3	621	0.14
C9–2	no matrix	g, f, s, sp	61	2.6	8.3 ± 0.4	193	0.05
C9–3		g, f, s	75	2.9	2.7 ± 0.3	456	0.07
C10–2-1	500 MPa, 1150 °C, 24 h, QFM + 0.6	g, s, sp	106	0	20.8 ± 0.5	3822	4.64
	matrix glass +5.6% H_2O				22.1 ± 0.4		
C10–2-3*		g, s, sp	70	<0.1	20.5 ± 1.4	4310	5.65
C10–2-5*		g, s, sp	88	<0.1	25.7 ± 0.5	4844	5.44
K6-mi1	Natural	g, f, sp	88	2.3	0.8 ± 0.3	879	2.87
K6-mi2		g, f, sp	288	1.8	0.7 ± 0.3	911	3.49
K16-mi		g, f, sp	178	1.1	1.2 ± 0.3	1198	3.42

Table 1: Experimental conditions and volatile (N, H_2O, CO_2) contents of olivine-hosted melt inclusions from Klyuchevskoy volcano. *Notes:* g – glass; f – fluid; sp – Cr-spinel; cpx – clinopyroxene; s – sulfide; D – average two-dimensional diameter of the melt inclusion; FB – volume of the residual fluid bubble relative to the total volume of the inclusion. N concentrations were determined in this study, whereas the size of MIs and their H_2O and CO_2 contents are from Mironov et al. (2015) (with the exception of the four MIs marked with asterisks). Uncertainties (2) of CO_2 and H_2O concentrations, determined by SIMS, are estimated to be 17% and 9%, respectively (**supplementary Table A.1**).

4. Discussion

4.1. Effects of the experimental treatment on N concentrations in melt inclusions

Previous experimental studies of olivine-hosted MIs from Klyuchevskoy volcano (Mironov et al., 2015; Portnyagin et al., 2019) revealed that homogenization at high *P* and high *T* in the presence of H_2O results in H^+ diffusion through the olivine structure and re-hydration of the melt. The rapid diffusion of hydrogen in Klyuchevskoy olivines is primarily controlled by metal (Mg, Fe) vacancies, as confirmed by FTIR spectroscopy, with a H diffusivity (D_H) on the order of 10^{-11} m^2 s^{-1} at 1200°C. As a consequence of H^+ diffusion through olivine and an increasing H_2O content in the trapped melt, the pressure inside MIs increases, thereby causing dissolution of CO_2 from the fluid bubble back into melt. Since the diffusivity of C in olivine has been shown to be very low (i.e., $<10^{-16}$ m^2 s^{-1} at $P \leq 3$ GPa and T = 1200–1450°C; Tingle et al., 1988), the C content of the melt is not expected to be modified by inward or outward diffusion through the host crystal during the experiments.

The results of this study reveal that the experimental treatment results in increasing N concentrations, as well as high N/CO_2 ratios, in the glass phase of MIs that were heated with a fluid and hydrous matrix in closed capsules. In contrast, glasses of the dry runs contain a significantly lower amount of H_2O and CO_2 than those of unheated (natural) MIs, and they record anomalously high N/CO_2 ratios (**Figure 2d**). These observations indicate that the experimental treatment can have a variable effect on the volatile element systematics of MIs. In either case, the data may imply that 1) MIs are enriched in N as a result of inward N diffusion through the host olivine, or, alternatively, 2) a significant amount of N was stored in the fluid bubble together with CO_2 prior to the experiments, and is re-dissolved into the melt at high *P* and high *T*. These two hypotheses are discussed below.

4.1.1. Inward diffusion of N

The open capsule of the dry experiment #C8-5 was exposed to a Ar-H_2 gas mixture in the IHPV; for this run series, an external source for N detected in the olivine-hosted MIs can be ruled out. In contrast, for the hydrous experiments in closed capsules, olivine grains were in contact with synthetic matrix glass and a fluid (H_2O or a 20% NaCl aqueous solution), whose N content is unknown. In addition, a small amount of air was likely trapped in the capsules of these run series and the dry run series #C9 during loading and welding. Since the olivines were in contact with sources variably enriched in N (gas, matrix, fluid) at high temperatures, the possibility of inward diffusion of N through the olivine structure must be explored.

Nitrogen (in-)diffusion in San Carlos olivine was recently studied by Watson et al. (2019) through experiments at T = 650–1400C and P = 0.001-1 GPa. The results revealed that the N diffusivity (D_N) in olivine varies between $10^{-19.2}$ m^2 s^{-1} and $10^{-18.4}$ m^2 s^{-1} at temperatures of 1150C and 1400C, respectively, and that the diffusing species is either molecular N_2 or monatomic N.

It is noteworthy that these experiments were carried out by N^+ ion implantation (~900 ppm) followed by heating to mobilize N, and they resulted in high near-surface ^{15}N concentrations between ~50 and 270 ppm in olivine, as determined by nuclear reaction analysis. In contrast, SIMS analysis shows that the N content of Klyuchevskoy olivines is below the detection limit (i.e., $^{14}N^{16}O^-$ count rates were comparable to those of the reference glass containing 0.022 ± 0.034 ppm N) following the homogenization experiments. Most importantly, since nitrogen diffusion is eight orders of magnitude slower than H^+ diffusion, the N contents of the studied MIs are unlikely to be affected by diffusion on timescales of 1–28 h.

Similar amounts of N (1.7–9.6 ppm; **Figure 2; Table 1**) are detected in the glass phase of MIs heated dry in the presence of trapped air (#C9) or in a N-poor Ar-H_2 atmosphere (#C8-5). Most importantly, the N contents of inclusions within olivine grains that were heated in contact with N-bearing matrix glass and a fluid range from very low to the highest values (0.8 to 25.7 ppm N), and they are clearly correlated with H_2O and CO_2 concentrations. These observations demonstrate that there is no direct relationship between the N concentrations in MI glasses and any N that may be present in the different matrices the host olivines interacted with (gas, matrix, fluid). Based on the available data, we therefore conclude that the elevated N abundances in MIs are unlikely to be the result of contamination by inward migration of N from the surrounding gas, matrix or fluid through olivine by either diffusion or transport along dislocations in the crystal structure.

4.1.2. Dissolution of N from the fluid bubble back into the melt

Given that inward diffusion of N can be ruled out as the cause of high N concentrations in homogenized olivine-hosted MIs from Klyuchevskoy volcano, the results of this study imply that a significant amount of N partitioned into the fluid phase during decompression and bubble growth within the inclusions after entrapment in olivine, and that N dissolved back into the melt as a result of the experimental treatment. Importantly, the strong negative correlation between the N content of the melt and the fluid bubble volume for MIs heated with H_2O (**Figure 2c**) indicates a closed-system behavior of the MIs, i.e., all N was initially stored inside the inclusions, within which it was partitioned between the melt and fluid bubble. According to this scenario, the observed significant increase of the N/CO_2 ratio in the melt with progressive MI re-hydration implies that the fluid-melt partition coefficient of N is higher than that of CO_2.

The volatile compositions of MIs heated dry deviate from the trend defined by inclusions heated with H_2O towards anomalously high N/CO_2 at a given N content (**Figure 2d**).

These distinct N-CO_2-H_2O systematics can be explained, in part, by different fO_2 (and *T,* for #C9) conditions compared to the hydrous runs; lower fO_2 has an important effect on N solubility in silicate melts (**Section 4.2;** Boulliung et al., 2020; Bernardou et al., 2021; Grewal et al., 2020; Libourel et al., 2003; Roskosz et al., 2006; Li et al. 2015).

The dry #C9 run series was carried out at 1 atm, nominally reducing conditions (logfO_2 = CCO), and at a higher temperature of 1400°C than the hydrous experiments, whereas the fO_2 and *T* conditions during the dry high-pressure experiment #C8-5 (QFM+0.6 and 1200 °C) were comparable to those run with hydrous matrix and H_2O (**Table 1**). However, the nominal oxygen fugacity logfO_2 = QFM+0.6 corresponds to the water-saturated system, and, hence, dehydration of MIs in this dry experiment may have shifted the actual redox conditions to more reducing. Depending on the amount of water remaining in the #C8-5 MIs, the logfO_2 within these inclusions may be lower than the nominal QFM+0.6 value by up to 2 logarithmic units. Furthermore, since the dry experiments in open $Au_{80}Pd_{20}$ (#C8-5) and Pt capsules (#C9) resulted in melt dehydration (**Figure 2b**) due to the contrast in water activity between the interior and exterior of the heated MIs, the internal pressure in the MIs decreased, assuming that the volume of MIs remained constant. Consequently, CO_2 partitioned into the expanding fluid bubble to compensate for the decreasing pressure and increasing CO_2 fugacity. This redistribution process reduced the CO_2 concentration in the melt phase. The process of CO_2 exsolution from the melt and growth of a large bubble containing a CO_2-dominated fluid, accompanied by reducing fO_2 in the melt, may have modified N speciation in the fluid as well as N solubility and dissolution mechanism(s) in the melt.

Overall, this study reveals that the widely used technique of MI heating without re-hydration can produce complex N-CO_2-H_2O interactions because the loss of water from the MIs might affect the speciation and behavior of all other volatiles and prevent complete homogenization. Since N in the seven MIs heated dry shows a peculiar behavior, which leads to increased N/CO_2 ratios in melts that are in contact with large fluid bubbles, the N-CO_2 characteristics of the glasses of dehydrated MIs are not representative of either those of the primary melt or partially degassed melts that existed in nature. In contrast, the highest N and CO_2 concentrations observed here in completely homogenized, re-hydrated MIs represent a good proxy for the volatile characteristics of the most primitive Klyuchevskoy melt. Since it cannot be excluded that some volatiles were lost from the melt by degassing prior to the entrapment of inclusions by the host mineral phase, these measured values may represent minimum primary (i.e., mantle-derived) melt N and CO_2 contents. Similarly, if degassing occurred prior to melt entrapment, the observed N/CO_2 ratios would be minimum values, assuming that the fluid-melt partition coefficient of N is higher than that of CO_2.

4.2. N partitioning between fluid and melt in Klyuchevskoy magmas

Experimental investigations revealed that N solubility in silicate melts is primarily controlled by the oxygen fugacity (fO_2); in addition, the chemical composition of the melt (i.e., the degree of melt polymerization), the hydrogen fugacity (fH_2), and the *P-T* conditions also affect N solubility (Boulliung et al., 2020; Bernadou et al., 2021; Dalou et al., 2019a, 2019b; Fogel, 1994; Grewal et al., 2020, 2019; Kadik et al., 2015, 2011; Li et al., 2015; Libourel et al., 2003; Mallik et al., 2018; Miyazaki et al., 2004; Mosenfelder et al., 2019; Mulfinger, 1966; Mysen and Fogel, 2010; Roskosz et al., 2013, 2006). At atmospheric pressure and under reducing conditions, N chemically bonds into the silicate network in high concentration (up to ~3000 and 6000 ppm N in andesitic or basaltic melts, respectively, at IW –8 and 1425°C; Boulliung et al., 2020). In contrast, under oxidizing conditions (IW ≥ –1), N is 'physically' incorporated in very low concentrations (≤1 ppm) in the form of N_2 molecules into cavities of the silicate melt network without the formation of covalent or ionic bonds (Boulliung et al., 2020; Libourel et al., 2003; Miyazaki et al., 2004); this dissolution mechanism is comparable to that of the noble gases (e.g., Paonita, 2005). Under either reducing or oxidizing conditions, N solubility in silicate melts increases with increasing pressure, at least for pressures up to 4–5 GPa (Roskosz et al., 2013, 2006).

Considering the *P-T-fO*$_2$ conditions of the mantle wedge beneath convergent margins, nitrogen is expected to predominantly dissolve as N_2 in sub-arc mantle melts, although some nitrogen can exist as various N–H complexes (Li et al., 2015; Mallik et al., 2018; Mikhail and Sverjensky, 2015; Mysen, 2019; Mysen et al., 2008). Accordingly, dissolved N_2 is a "passive" volatile element that strongly partitions into the fluid phase during magma decompression (Watson, 2017). During degassing, dissolved N_2 and CO_2 are then expected to be fractionated according to their relative solubilities, where $S_{N2} = 2.2 \pm 0.5 \times 10^{-9}$ mol g^{-1} bar^{-1} (Libourel et al., 2003) and $S_{CO2} = 9.3 \times 10^{-9}$ mol g^{-1} bar^{-1} (Burnard, 2001; Dixon, 1997; Dixon et al., 1995) as determined for nominally anhydrous tholeiitic melts at 1425°C and 1200°C, respectively, by gas-melt equilibration at atmospheric pressure. (We note here that slightly variable solubility values – in units of cm^3 STP g^{-1} bar^{-1}, ppm atm^{-1} or mol g^{-1} hPa^{-1} – are reported in the literature; e.g., Boulliung et al., 2020; Cartigny et al., 2001; Marty et al., 2020). Consequently, the N_2/CO_2 ratio in the residual melt is expected to decrease during (closed– or open–system) degassing en route to the surface (e.g., Burnard, 2001; Marty, 1995; Marty and Zimmermann, 1999), whereas the N_2/CO_2 ratio in the exsolving gas phase will be higher than that of the melt. In this respect, it is noteworthy that Taran (2009) measured a molar N_2/CO_2 ratio of ~0.03 (i.e., CO_2/N_2 = 32, corrected for atmospheric contamination) in volcanic gases at Klyuchevskoy volcano during eruption in 1994. This value is ~4 times higher than the ratio determined here for the primary melt based on MI data (i.e., molar $N_2/CO_2 \approx 0.008$, assuming that all N is dissolved as N_2), consistent with the notion that degassing of sub-arc melts will result in higher N_2/CO_2 ratios in the exsolving gas phase.

However, given that the N_2/CO_2 ratio of volcanic and hydrothermal gas discharges is controlled by the *P-T-fO*$_2$(-*f*H_2) conditions and the fractionation style and extent of degassing, as well as by additional processes such as the volatile input from the arc crust (Hilton et al., 2002) and calcite precipitation (Ray et al., 2009), relating the N_2/CO_2 ratio of volcanic gases to that of homogenized melt inclusions is not straightforward. Additional results from *in situ* N measurements of MIs, analyses of gases discharging from volcanoes and hydrothermal systems, and high *P* and *T* experiments will be key for improving our understanding of the behavior and fate of N at convergent plate margins.

4.3. N and CO_2 contents of primary Klyuchevskoy melts

Quantifying the N and CO_2 contents of undegassed mantle-derived melts is challenging because the low solubility of these volatiles in silicate melts (**Section 4.2**) results in extensive volatile loss from almost all magmas, and, possibly, degassing-induced N/CO_2 fractionation in the crust or shallow mantle. In addition, atmospheric (and crustal) contamination can modify the volatile characteristics of magmas en route to the surface (e.g., Cartigny et al., 2001). Whereas SIMS analyses of MIs provide reliable constraints on the CO_2 contents of MORB magmas and their mantle source (i.e., $CO_{2,DMM}$ = 137 ± 54 ppm; Le Voyer et al., 2017), N concentration estimates have so far relied on analyses of vesicles and glass by crushing and melting, respectively, of vesicular submarine basaltic glasses (e.g., Marty, 1995). Marty and Zimmermann (1999) measured the N concentrations in MORB glasses from different locations around the globe by static mass spectrometry and obtained values of ≤0.15 ppm N (**Figure 3**). Fischer and Marty (2005) then derived the N-CO_2 characteristics of primary undegassed MORB melts from the $N_2/^3He$ and $CO_2/^3He$ ratios of these MORB glasses, and by estimating the ^3He content of the upper mantle (1.79 10^{-15} mol/g) and the degree of partial melting (10%); thus, MORB melts are inferred to initially contain ~0.04 to 1.7 ppm N (**Figure 3**). Assuming a partial melting degree of ~10% and strong partitioning of N into the melt, this concentration range implies that the MORB mantle contains <0.17 ppm N, which is roughly comparable with more recent estimates of the N content of the MORB mantle, i.e., 0.09 ± 0.05 to 0.27 ± 0.16 ppm (Marty, 2012, and references therein) or 0.21–0.69 ppm (Bekaert et al., 2021). It is noteworthy that Johnson and Goldblatt (2015) argued for a higher N abundance of 1.2 ± 0.8 ppm in the MORB source based on a compilation of literature data for various terrestrial samples. This higher value appears consistent with that of Javoy and Pineau (1991) (~1 ppm), derived from the N content (~12 ppm) of the famous "popping" rock 2D43 (ABP0002-043-VG8482 in PetDB), which has been interpreted to be the best preserved sample of undegassed melt derived from the upper mantle (e.g., Cartigny et al., 2008; Javoy and Pineau, 1991; Moreira et al., 1998; Sarda and Graham, 1990). However, 2D43 is an E-MORB (i.e., with a high La/Sm_N ratio of 1.9; Le Voyer et al., 2014), and its high volatile content has been argued to be the result of bubble accumulation in a magma chamber (e.g., Chavrit et al., 2014; Moreira and Kurz, 2013; Jones et al., 2019). Although the N content of the MORB mantle is still debated, the MORB source appears to predominantly generate melts containing <2 ppm N (**Figure 3**).

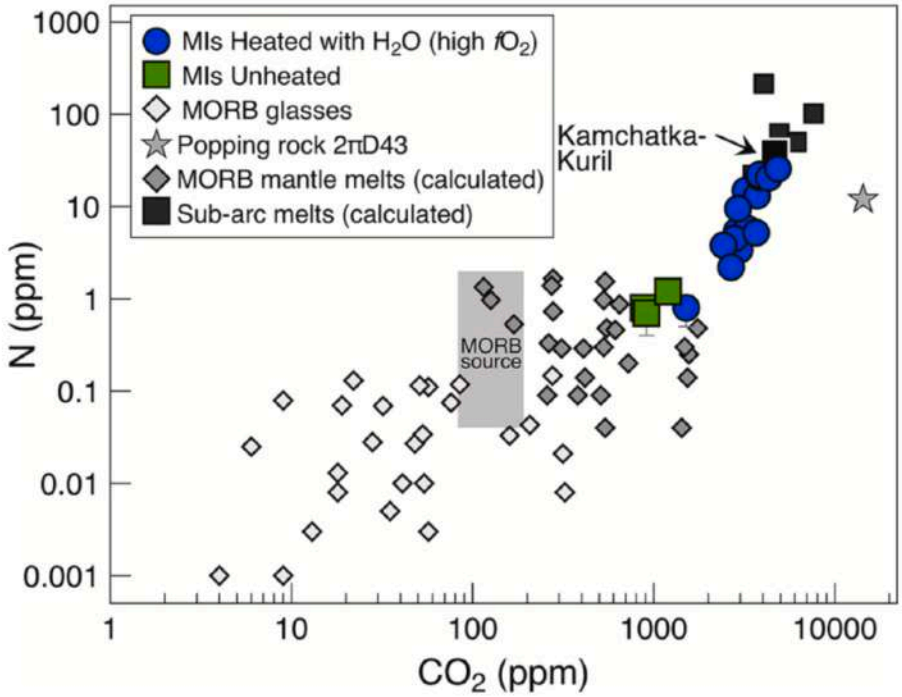


Figure 3: Measured N and CO_2 contents of Klyuchevskoy melt inclusions (heated with H_2O or unheated) from this study in comparison with measured N and CO_2 concentrations in MORB glasses from Marty and Zimmermann (1999) and popping rock 2D43 (Cartigny et al., 2008; Javoy and Pineau, 1991). Also shown are calculated N and CO_2 abundances in undegassed MORB mantle melts and sub-arc melts from Fischer and Marty (2005). The N-CO_2 characteristics of undegassed MORB and sub-arc mantle melts were derived from the $N_2/^3He$ and $CO_2/^3He$ ratios of MORB glasses and volcanic or hydrothermal gas discharges, respectively, and by assuming a similar ^3He content of the crystalline mantle below mid-ocean ridges and volcanic arcs (see Fischer and Marty (2005) for details). The grey rectangle indicates the CO_2 (137 ± 54 ppm; Le Voyer et al., 2017) and N content (0.09 ± 0.05 to 1.2 ± 0.8 ppm; Marty, 2012; Johnson and Goldblatt, 2015; Bekaert et al., 2021) of the MORB source.

The N and CO_2 abundances in sub-arc mantle melts are expected to be higher than in magmas derived from the MORB mantle, as a result of devolatilization of the subducting slab, and addition of N and CO_2 from oceanic sediments and/or altered oceanic crust into the mantle wedge (Fischer and Marty, 2005). However, CO_2 concentrations in the glass phase of most MIs from subduction-related settings are significantly lower (≤500 ppm) than those predicted for primary arc magmas (>3000 ppm; e.g., Wallace, 2005) because melts are partially degassed prior to trapping within minerals of relatively evolved composition and/or because most inclusions contain a fluid bubble, which can host a substantial fraction of the total CO_2 initially dissolved in the melt (e.g., Mironov et al., 2015; Moore et al., 2015, 2018). Homogenized MIs from Klyuchevskoy volcano are, therefore, unique in that they contain up to 4844 ± 823 ppm CO_2 (this study; Mironov et al., 2015).

These homogenized MIs also have exceptionally high CO_2/Nb ratios of ~3300 to 5500, significantly higher than the CO_2/Nb ratio of the MORB mantle (CO_2/Nb = 505 ± 168 to 810 ± 220; Cartigny et al., 2008; Hirschmann, 2018; Le Voyer et al., 2017, 2019; Rosenthal et al., 2015) and of popping rock 2D43 (CO_2/Nb = 556; Cartigny et al., 2008). These high CO_2/Nb ratios imply that >80% of the CO_2 in primary Klyuchevskoy melts and their mantle source is derived from the subducting slab (Mironov et al., 2015). In addition, the N/Nb ratio of completely homogenized inclusions – which is on the order of 20–25 (#C10-2; **supplementary Table A.1**) – differs substantially from that of the MORB mantle (N/Nb ≈ 0.24–9.5, assuming N = 0.05–2 ppm (Bekaert et al., 2021; Johnson and Goldblatt, 2015; Marty, 2012) and Nb = 0.21 ppm (Salters and Stracke, 2004) for the MORB mantle) and popping rock (N/Nb ≈ 0.5; Cartigny et al., 2008; Javoy and Pineau, 1991). Using these N/Nb estimates, we calculate that 52 to 99% of N in the Klyuchevskoy melts may be derived from the subducting slab.

Overall, the data from this study demonstrate that melts generated beneath Klyuchevskoy volcano have high absolute concentrations of N and CO_2 compared to most melts generated at mid-ocean ridges. In addition, Klyuchevskoy melts have highly elevated N/Nb and CO_2/Nb ratios compared to all MORB magmas and their mantle sources. These findings demonstrate that N is subducted (at least) to mantle depths relevant for magma genesis at the Kamchatka-Kuril arc. It is, however, noteworthy that Klyuchevskoy MIs, as well as the parent melt composition calculated for the Kuril-Kamchatka arc based on measured volatile fluxes (Fisher and Marty, 2005), plot at the lower end of the estimated N and CO_2 concentrations for arc melts globally in **Figure 3**. The relatively low N and CO_2 concentrations are consistent with a low influx of biogenic sediments at this convergent margin (Aiuppa et al., 2019; Plank and Langmuir, 1998). This implies that the N abundance in (homogenized) olivine-hosted MIs from other convergent margins, with a higher influx of organic N(-C)-bearing sediments, may significantly exceed that of Klyuchevskoy MIs.

5. Conclusions

SIMS is a powerful technique for probing the N content of the glass phase of individual MIs in mantle-derived samples. However, given the low N abundance in Earth's mantle, application of this method requires the availability of N-poor, homogeneous reference glasses. Moreover, MIs also commonly contain fluid bubbles that formed during cooling and decompression, and such bubbles may host a substantial portion of N that was initially dissolved in the melt. This post-entrapment modification process must be accounted for or reversed when determining the pre-degassed N budget based on analyses of MI glasses. Experimental homogenization and re-hydration of olivine-hosted MIs from a high-MgO lava flow of Klyuchevskoy volcano, coupled with a new high-resolution SIMS method, allowed us, for the first time, to determine the pre-eruptive concentration of N in an arc magma.

The results demonstrate that primary Klyuchevskoy melts have high N concentrations as well as high N/Nb (and CO_2/Nb) ratios compared to MORB mantle melts, thus indicating that a significant amount of N is subducted (at least) to sub-arc mantle depths beneath Kamchatka and recycled back to the crust and atmosphere by subduction-related magmatism. It is noteworthy that the MIs studied here were entrapped at high pressure in primitive olivine (Fo > 85). Since more commonly studied arc melts may be partially degassed prior to entrapment within more evolved minerals, such MIs may record lower N (and CO_2) abundances – unless the influx of organic N(-C)-bearing sediments significantly exceeds that of the Kamchatka-Kuril arc. Therefore, additional *in situ* N measurements of primitive MIs in other arc-related magmas, together with analyses of gases discharging from volcanoes and hydrothermal systems and high *P* and *T* experiments, are crucially needed for completing our understanding of the behavior and fate of N at subduction zones.

Declaration of interests

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

We thank Nordine Bouden for his help during the SIMS analyses. Comments from Long Li, Pierre Cartigny, and Tobias Fischer helped to improve the manuscript. EF and CD were supported by the European Research Council (ERC) under the European Union's Horizon 2020 research and innovation program (grant agreement no. 715028). MP, NM, and RB acknowledge support from the joint DFG-RFBR project BO2941/6-1 (DFG) and 20-55-12013 (RFBR), as well as HO1337/44-1 (DFG). This is CRPG contribution 2787.

Appendix A. Supplementary material

References

Aiuppa, A., Fischer, T.P., Plank, T., Bani, P., 2019. CO_2 flux emissions from the Earth's most actively degassing volcanoes, 2005-2015. Sci. Rep. 9, 5442. doi:10.1038/s41598-019-41901-y

Ariskin, A.A., Barmina, G.S., Ozerov, A.Y., Nielsen, R.L., 1995. Genesis of high-alumina basalts from Klyuchevskoi volcano. Petrology 5, 449–472 [Translated from Petrogiya 3, 496–521]

Barry, P.H., Hilton, D.R., 2016. Release of subducted sedimentary nitrogen throughout Earth's mantle. Geochemical Perspect. Lett. 2, 148–159. doi:10.7185/geochemlet.1615

Bebout, G.E., Fogel, M.L., 1992. Nitrogen-isotope compositions of metasedimentary rocks in the Catalina Schist, California: Implications for metamorphic devolatilization history. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 2839–2849. doi:10.1016/0016-7037(92)90363-N

Bebout, G.E., Lazzeri, K.E., Geiger, C.A., 2016. Pathways for nitrogen cycling in Earth's crust and upper mantle: A review and new results for microporous beryl and cordierite. Am. Mineral. 101, 7–24. doi:10.2138/am-2016-5363

Bekaert, D. V, Turner, S.J., Broadley, M.W., Barnes, J.D., Halldórsson, S.A., Labidi, J., Wade, J., Walowski, K.J., Barry, P.H., 2021. Subduction-Driven Volatile Recycling: A Global Mass Balance. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 49, 37–70. doi:10.1146/annurev-earth-071620-055024

Bergal-Kuvikas, O., Nakagawa, M., Kuritani, T., Muravyev, Y., Malik, N., Klimenko, E., Amma-Miyasaka, M., Matsumoto, A., Shimada, S., 2017. A petrological and geochemical study on time-series samples from Klyuchevskoy volcano, Kamchatka arc. Contrib. to Mineral. Petrol. 172, 35. doi: 10.1007/s00410-017-1347-z

Bernadou, F., Gaillard, F., Füri, E., Marrocchi, Y., Slodczyk, A. 2021. Nitrogen solubility in basaltic silicate melt - Implications for degassing processes. Chem. Geol., 573, 120192. doi:10.1016/j.chemgeo.2021.120192

Boulliung, J., Füri, E., Dalou, C., Tissandier, L., Zimmermann, L., Marrocchi, Y., 2020. Oxygen fugacity and melt composition controls on nitrogen solubility in silicate melts. Geochim. Cosmochim. Acta 284, 120–133. doi:10.1016/j.gca.2020.06.020

Burnard, P., 2001. Correction for volatile fractionation in ascending magmas: Noble gas abundances in primary mantle melts. Geochim. Cosmochim. Acta 65, 2605–2614. doi:10.1016/S0016-7037(01)00605-6

Busigny, V., Cartigny, P., Laverne, C., Teagle, D., Bonifacie, M., Agrinier, P., 2019. A re-assessment of the nitrogen geochemical behavior in upper oceanic crust from Hole 504B: Implications for subduction budget in Central America. Earth Planet. Sci. Lett. 525, 115735. doi:10.1016/j.epsl.2019.115735

Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P., 2011. Nitrogen isotopes in ophiolitic metagabbros: A re-evaluation of modern nitrogen fluxes in subduction zones and implication for the early Earth atmosphere. Geochim. Cosmochim. Acta 75, 7502–7521. doi:10.1016/j.gca.2011.09.049

Busigny, V., Cartigny, P., Philippot, P., Ader, M., Javoy, M., 2003. Massive recycling of nitrogen and other fluid-mobile elements (K, Rb, Cs, H) in a cold slab environment: evidence from HP to UHP oceanic metasediments of the Schistes Lustrés nappe (western Alps, Europe). Earth Planet. Sci. Lett. 215, 27-32. doi:10.1016/S0012-821X(03)00453-9

Cartigny, P., Jendrzejewski, N., Pineau, F., Petit, E., Javoy, M., 2001. Volatile (C, N, Ar) variability in MORB and the respective roles of mantle source heterogeneity and degassing: the case of the Southwest Indian Ridge. Earth Planet. Sci. Lett. 194, 241–257. doi:10.1016/S0012-821X(01)00540-4

Cartigny, P., Pineau, F., Aubaud, C., Javoy, M., 2008. Towards a consistent mantle carbon flux estimate: Insights from volatile systematics (H_2O/Ce, D, CO_2/Nb) in the North Atlantic mantle (14 N and 34 N). Earth Planet. Sci. Lett. 265, 672–685. doi: 10.1016/j.epsl.2007.11.011

Chavrit, D., Humler, E., Grasset, O., 2014. Mapping modern CO_2 fluxes and mantle carbon content all along the mid-ocean ridge system. Earth Planet. Sci. Lett. 387, 229–239. doi:10.1016/j.epsl.2013.11.036

Clor, L.E., Fischer, T.P., Hilton, D.R., Sharp, Z.D., Hartono, U., 2005. Volatile and N isotope chemistry of the Molucca Sea collision zone: Tracing source components along the Sangihe Arc, Indonesia. Geochem. Geophy. Geosy. 6, Q03J14. doi:10.1029/2004GC000825

Dalou, C., Hirschmann, M.M., Jacobsen, S.D., Le Losq, C., 2019a. Raman spectroscopy study of C-O-H-N speciation in reduced basaltic glasses: Implications for reduced planetary mantles. Geochim. Cosmochim. Acta 265, 32–47. doi:10.1016/j.gca.2019.08.029

Dalou C., Füri, E., Deligny, C., Piani, L., Caumon, M.-C., Laumonier, M., Boulliung, J. and Eden, M., 2019b. Redox control on nitrogen isotope fractionation during planetary core formation. PNAS 116(29), 14485–14495. doi:10.1073/pnas.1820719116

Danyushevsky, L.V., McNeill, A.W., Sobolev, A.V., 2002. Experimental and petrological studies of melt inclusions in phenocrysts from mantle-derived magmas: an overview of techniques, advantages and complications. Chem. Geol., 183, 5–24. doi:10.1016/S0009-2541(01)00369-2

Dixon, J.E., 1997. Degassing of alkalic basalts. Am. Mineral. 82, 368–378. doi:10.2138/am-1997-3-415

Dixon, J.E., Stolper, E.M., Holloway, J.R., 1995. An Experimental Study of Water and Carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids. Part I : Calibration and Solubility Models. J. Petrol. 36, 1607–1631. doi:10.1093/oxfordjournals.petrology.a037267

Dorendorf, F., Wiechert, U., Wörner, G., 2000. Hydrated sub-arc mantle: a source for the Kluchevskoy volcano, Kamchatka/ Russia. Earth Planet. Sci. Lett. 175, 69-86. doi:10.1016/S0012-821X(99)00288-5

Elkins, L.J., Fischer, T.P., Hilton, D.R., Sharp, Z.D., McKnight, S., Walker, J., 2006. Tracing nitrogen in volcanic and geothermal volatiles from the Nicaraguan volcanic front. Geochim. Cosmochim. Acta 70, 5215–5235. doi:10.1016/j.gca.2006.07.024

Fedotov, S.A., Zharinov, N.A., Gontovaya, L.I., 2010. The magmatic system of the Klyuchevskaya group of volcanoes inferred from data on its eruptions, earthquakes, deformation, and deep Structure. J. Volcanol. Seismol. 4, 1–33. doi:10.1134/S074204631001001X

Fischer, T.P., Hilton, D.R., Zimmer, M.M., Shaw, A.M., Sharp, Z.D., Walker, J.A., 2002. Subduction and Recycling of Nitrogen Along the Central American Margin. Science 297, 1154–1157. doi:10.1126/science.1073995

Fischer, T.P., Marty, B., 2005. Volatile abundances in the sub-arc mantle: insights from volcanic and hydrothermal gas discharges. J. Volcanol. Geotherm. Res. 140, 205–216. doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.07.022

Fischer, T.P., Ramírez, C., Mora-Amador, R.A., Hilton, D.R., Barnes, J.D., Sharp, Z.D., Le Brun, M., de Moor, J.M., Barry, P.H., Füri, E., Shaw, A.M., 2015. Temporal variations in fumarole gas chemistry at Poás volcano, Costa Rica. J. Volcanol. Geotherm. Res. 294. doi:10.1016/j.jvolgeores.2015.02.002

Fischer, T.P., Takahata, N., Sano, Y., Sumino, H., Hilton, D.R., 2005. Nitrogen isotopes of the mantle: Insights from mineral separates. Geophys. Res. Lett. 32, 1–5. doi:10.1029/2005GL022792

Fogel, R.A., 1994. Nitrogen solubility in aubrite and E chondrite melts. Lunar and Planetary Science Conference, vol. 25, 383–384.

Füri, E., Deloule, E., Dalou, C., 2018. Nitrogen abundance and isotope analysis of silicate glasses by secondary ionization mass spectrometry. Chem. Geol. 493, 327–337. doi:10.1016/j.chemgeo.2018.06.008

Gaillard, F., Bouhifd, M.A., Füri, 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, doi: 10.1007/s11214-021-00802-1

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. doi: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. doi:10.1016/j.gca.2019.02.009

Halama, R., Bebout, G.E., John, T., Scambelluri, M., 2012. Nitrogen recycling in subducted mantle rocks and implications for the global nitrogen cycle. Int. J. Earth Sci. 103, 2081–2099. doi:10.1007/s00531-012-0782-3

Halama, R., Bebout, G.E., John, T., Schenk, V., 2010. Nitrogen recycling in subducted oceanic lithosphere: The record in high- and ultrahigh-pressure metabasaltic rocks. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 1636–1652. doi:10.1016/j.gca.2009.12.003

Halldórsson, S.A., Hilton, D.R., Troll, V.R., Fischer, T.P., 2013. Resolving volatile sources along the western Sunda arc, Indonesia. Chem. Geol. 339, 263–282. doi:10.1016/j.chemgeo.2012.09.042

Hilton, D.R., Fischer, T.P., Marty, B., 2002. Noble gases and volatile recycling at subduction zones. In *Noble Gases in Geochemistry and Cosmochemistry*, vol. 47 (eds. D. Porcelli, C. Ballentine and R. Wieler), pp. 319–370. Rev. Mineral. Geochem. Mineral. Soc. Am., Washington, DC.

Hirschmann, M.M., 2018. Comparative deep Earth volatile cycles: The case for C recycling from exosphere/ mantle fractionation of major (H_2O, C, N) volatiles and from H_2O/Ce, CO_2/Ba, and CO_2/Nb exosphere ratios 502, 262–273. doi:10.1016/j.epsl.2018.08.023

Humbert, F., 1998. Solubilité de l'azote dans les silicates liquides - Influence de la fugacité d'oxygène et de la composition. Ph.D thesis, Université Henri Poincaré, Nancy.

Jackson, C.R.M., Cottrell, E., Andrews, B., 2021. Warm and oxidizing slabs limit ingassing efficiency of nitrogen to the mantle. Earth Planet. Sci. Lett. 553, 116615. doi:10.1016/j.epsl.2020.116615

Javoy, M., Pineau, F., 1991. The volatiles record of a "popping" rock from the Mid-Atlantic Ridge at 14°N: chemical and isotopic composition of gas trapped in the vesicles. Earth Planet. Sci. Lett. 107, 598–611. doi:10.1016/0012-821X(91)90104-P

Jiang, G., Zhao, D., Zhang, G., 2009. Seismic tomography of the Pacific slab edge under Kamchatka. Tectonophysics 465, 190–203. doi:10.1016/j.tecto.2008.11.019

Johnson, B., Goldblatt, C., 2015. The nitrogen budget of Earth. Earth-Science Rev. 148, 150–173. doi:10.1016/j.earscirev.2015.05.006

Jones, M.R., Wanless, V.D., Soule, S.A., Kurz, M.D., Mittelstaedt, E., Fornari, D.J., Curtice, J., Klein, F., Le Roux, V., Brodsky, H., Péron, S., Schwartz, D.M., 2019. New constraints on mantle carbon from Mid-Atlantic Ridge popping rocks. Earth Planet. Sci. Lett. 511, 67–75. doi:10.1016/j.epsl.2019.01.019

Kadik, A.A., Koltashev, V.V., Kryukova, E.B., V.G., P., Tsekhonya, T.I., Kononkova, N.N., 2015. Solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO-Na_2O-Al_2O_3-SiO_2 melt and liquid iron alloy: influence of oxygen fugacity. Geochemistry Int. 53, 849–868. doi:10.1134/S001670291510002X

Kadik, A.A., Kurovskaya, N.A., Ignat, Y.A., Kononkova, N.N., 2011. Influence of oxygen fugacity on the solubility of nitrogen, carbon, and hydrogen in FeO-Na_2O-SiO_2-Al_2O_3 melts in equilibrium with metallic iron at 1.5 GPa and 1400°C. Geochemistry Int. 49, 429–438. doi:10.1134/S001670291105003X

Kersting, A.B., Arculus, R.J., 1994. Klyuchevskoy Volcano, Kamchatka, Russia: The Role of High-Flux Recharged, Tapped, and Fractionated Magma Chamber(s) in the Genesis of High-Al_2O_3 from High-MgO Basalt. J. Petrol. 35, 1–41. doi:10.1093/petrology/35.1.1

Khubunaya, S.A., Bogoyavlenskii S.O., Novgorodtseva T.Y. Okrugina A.I., 1993. Mineralogical features of magnesian basalts as a reflection of fractionation in the magmatic chamber of Klyuchevskoi volcano. Vulkanol. Seismol. 3, 46–68.

Koulakov, I., Abkadyrov, I., Al Arifi, N., Deev, E., Droznina, S., Gordeev, E.I., Kakovlev, A., El Khrepy, S., Kulakov, R.I., Kugaenko, Y., Novgorodova, A., Senyukov, S., Shapiro, N., Stupina, T., West, M., 2017. Three different types of plumbing system beneath the neighboring active volcanoes of Tolbachik, Bezymianny, and Klyuchevskoy in Kamchatka. J. Geophys. Res. Solid Earth 122, 3852–3874. doi:10.1002/2017JB014082

Levin, V., Shapiro, N., Park, J., Ritzwoller, M., 2002. Seismic evidence for catastrophic slab loss beneath Kamchatka. Nature 418, 763–767. doi:10.1038/nature00973

Le Voyer, M., Cottrell, E., Kelley, K.A., Brounce, M., Hauri, E.H., 2014. The effect of primary versus secondary processes on the volatile content of MORB glasses: An example from the equatorial Mid-Atlantic Ridge (5°N–3°S). J. Geophys. Res. 120, 125–144. doi:10.1002/2014JB011160

Le Voyer, M., Kelley, K.A., Cottrell, E., Hauri, E.H., 2017. Heterogeneity in mantle carbon content from CO_2-undersaturated basalts. Nat. Commun. 8, 14062. doi:10.1038/ncomms14062

Le Voyer, M., Hauri, E.H., Cottrell, E., Kelley, K.A., Salters, V.J.M., Langmuir, C.H., Hilton, D.R., Barry, P.H., Füri, E., 2019. Carbon fluxes and primary magma CO_2 contents along the global mid-ocean ridge system. Geochem. Geophy. Geosy. 20, 1387–1424. doi:10.1029/2018GC007630

Lee, H., Fischer, T.P., Maarten de Moor, J., Sharp, Z.D., Takahata, N., Sano, Y., 2017. Nitrogen recycling at the Costa Rican subduction zone: The role of incoming plate structure. Sci. Rep. 7, 139330. doi:10.1038/s41598-017-14287-y

Li, L., Bebout, G.E., 2005. Carbon and nitrogen geochemistry of sediments in the Central American convergent margin: Insights regarding subduction input fluxes, diagenesis, and paleoproductivity. J. Geophys. Res. 110, B11202. doi:10.1029/2004JB003276

Li, L., Bebout, G.E., Idleman, B.D., 2007. Nitrogen concentration and ^{15}N of altered oceanic crust obtained on ODP Legs 129 and 185: Insights into alteration-related nitrogen enrichment and the nitrogen subduction budget. Geochim. Cosmochim. Acta 71, 2344–2360. doi:10.1016/j.gca.2007.02.001

Li, L., Cartigny, P., Ader, M., 2009: Kinetic nitrogen isotope fractionation associated with thermal decomposition of NH_3: Experimental results and potential applications to trace the origin of N_2 in natural gas and hydrothermal systems. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 6282–6297. doi: 10.1016/j.gca.2009.07.016

Li, Y., Huang, R., Wiedenbeck, M., Keppler, H., 2015. Nitrogen distribution between aqueous fluids and silicate melts. Earth Planet. Sci. Lett. 411, 218–228. doi: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. doi:10.1016/j.gca.2013.12.031

Libourel, G., Marty, B., Humbert, F., 2003. Nitrogen solubility in basaltic melt. Part I. Effect of oxygen fugacity. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 4123–4135. doi:10.1016/S0016-7037(03)00259-X

Mallik, A., Li, Y., Wiedenbeck, M., 2018. Nitrogen evolution within the Earth's atmosphere–mantle system assessed by recycling in subduction zones. Earth Planet. Sci. Lett. 482, 556–566. doi: 10.1016/j.epsl.2017.11.045

Marty, B., 2012. The origins and concentrations of water, carbon, nitrogen and noble gases on Earth. Earth Planet. Sci. Lett. 313–314, 56–66. doi:10.1016/j.epsl.2011.10.040

Marty, B., 1995. Nitrogen content of the mantle inferred from N_2–Ar correlation in oceanic basalts. Nature 377, 326–329.

Marty, B., Almayrac, M., Barry, P.H., Bekaert, D. V, Broadley, M.W., Byrne, D.J., Ballentine, C.J., Caracausi, A., 2020. An evaluation of the C/N ratio of the mantle from natural CO_2-rich gas analysis: Geochemical and cosmochemical implications. Earth Planet. Sci. Lett. 551, 116574. doi:10.1016/j.epsl.2020.116574

Marty, B., Zimmermann, L., 1999. Volatiles (He, C, N, Ar) in mid-ocean ridge basalts: assesment of shallow-level fractionation and characterization of source composition. Geochim. Cosmochim. Acta 63, 3619–3633. doi:10.1016/S0016-7037(99)00169-6

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. doi:10.1016/j.gca.2017.04.007

Mikhail, S., Sverjensky, D.A., 2015. Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth's nitrogen-rich atmosphere. Nat. Geosci. 7, 816–819. doi:10.1038/NGEO2271

Mironov, N.L., Portnyagin, M. V, 2011. H_2O and CO_2 in parental magmas of Kliuchevskoi volcano inferred from study of melt and fluid inclusions in olivine. Russ. Geol. Geophys. 52, 1353–1367. doi: 10.1016/j.rgg.2011.10.007

Mironov, N., Portnyagin, M., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Hoernle, K., Holtz, F., 2015. Quantification of the CO_2 budget and H_2O–CO_2 systematics in subduction-zone magmas through the experimental hydration of melt inclusions in olivine at high H_2O pressure. Earth Planet. Sci. Lett. 425, 1–11. doi: 10.1016/j.epsl.2015.05.043

Mironov, N.L., Tobelko, D.P., Smirnov, S.Z., Portnyagin M.V., Krasheninnikov, S.P., 2020. Estimation of CO_2 content in the gas phase of melt inclusions using Raman spectroscopy: case study of inclusions in olivine from the Karymsky volcano (Kamchatka). Russ. Geol. Geophys. 61, 600–610. doi: 10.15372/RGG2019169.

Mitchell, E.C., Fischer, T.P., Hilton, D.R., Hauri, E.H., Shaw, A.M., de Moor, J.M., Sharp, Z.D., Kazahaya, K., 2010. Nitrogen sources and recycling at subduction zones: Insights from the Izu-Bonin-Mariana arc. Geochem. Geophy. Geosy. 11. doi:10.1029/2009GC002783

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. doi:10.1016/S0016-7037(03)00484-8

Moore, L.R., Gazel, E., Tuohy, R., Lloyd, A.S., Esposito, R., Steele-MacInnis, M., Hauri, E.H., Wallace, P.J., Plank, T., Bodnar, R.J., 2015. Bubbles matter: An assessment of the contribution of vapor bubbles to melt inclusion volatile budgets. Am. Mineral. 100, 806–823.

Moore, L.R., Mironov, N., Portnyagin, M., Gazel, E., Bodnar, R.J., 2018. Volatile contents of primitive bubble-bearing melt inclusions from Klyuchevskoy volcano, Kamchatka: Comparison of volatile contents determined by mass-balance versus experimental homogenization. J. Volcanol. Geotherm. Res. 358, 124–131. doi:10.1016/j.jvolgeores.2018.03.007

Moreira, M., Kurz, M.D., 2013. Noble gases as tracers of mantle processes and magmatic degassing. In *The Noble Gases as Geochemical Tracers* (ed. P. Burnard), pp. 371–391. Advances in Isotope Geochemistry , Springer, Berlin, Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-28836-4_12

Moreira, M., Kunz, J, Allègre, C., 1998. Rare gas systematics in popping rock: isotopic and elemental composition in the upper mantle. Science 279, 1178–1181. doi:10.1126/science.279.5354.1178

Mosenfelder, J.L., Von der Handt, A., Füri, 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. doi:10.2138/am-2019-6533

Mulfinger, H.-O., 1966. Physical and Chemical Solubility of Nitrogen in Glass Melts. J. Am. Ceram. Soc. 49, 462–467. doi:10.1111/j.1151-2916.1966.tb13300.x

Mysen, B., 2019. Nitrogen in the Earth: abundance and transport. Prog. Earth Planet. Sci. Lett. 6, 38. doi:10.1186/s40645-019-0286-x

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. doi:10.2138/am.2010.3364

Mysen, B.O., Yamashita, S., Chertkova, N., 2008. Solubility and solution mechanisms of NOH volatiles in silicate melts at high pressure and temperature - Amine groups and hydrogen fugacity. Am. Mineral. 93, 1760–1770. doi:10.2138/am.2008.2879

Paonita, A., 2005. Noble gas solubility in silicate melts: a review of experimentation and theory, and implications regarding magma degassing processes. Ann. Geophys. 48, 647–669. doi:10.4401/ag-3225

Parkinson, I.J., Arculus, R.J., 1999. The redox state of subduction zones: insights from arc-peridotites. Chem. Geol. 160, 409–423. doi:10.1016/S0009-2541(99)00110-2

Plank, T., Langmuir, C.H., 1998. The chemical composition of subducting sediment and its consequences for the crust and mantle. Chem. Geol. 145, 325–394. doi:10.1016/S0009-2541(97)00150-2

Portnyagin, M., Manea, V.C., 2008. Mantle temperature control on composition of arc magmas along the Central Kamchatka Depression. Geology 36, 519–522. doi: 10.1130/G24636A.1

Portnyagin, M., Ponomareva, V., 2012. Kliuchevskoi volcano diary. Int. J. Earth. Sci. (Geol. Rundsch.) 101, 195. doi.org/10.1007/s00531-011-0710-y

Portnyagin, M., Hoernle, K., Avdeiko, G., Hauff, F., Werner, R., Bindemann, I., Uspensky, V., Garbe-Schönberg, D., 2005. Transition from arc to oceanic magmatism at the Kamchatka-Aleutian junction. Geology 33, 25–28. doi:10.1130/G20853.1

Portnyagin, M., Mironov, N., Botcharnikov, R., Gurenko, A., Almeev, R.R., Luft, C., Holtz, F., 2019. Dehydration of melt inclusions in olivine and implications for the origin of silica-undersaturated island-arc melts. Earth Planet. Sci. Lett. 517, 95–105. doi:10.1016/j.epsl.2019.04.021

Ray, M.C., Hilton, D.R., Muñoz, J., Fischer, T.P., Shaw, A.M., 2009. The effects of volatile recycling, degassing and crustal contamination on the helium and carbon geochemistry of hydrothermal fluids from the Southern Volcanic Zone of Chile 266, 38–49. doi:10.1016/j.chemgeo.2008.12.026

Regier, M.E., Hervig, R.L., Myers, M.L., Roggensack, K., Wilson, C.J.N., 2016. Analyzing nitrogen in natural and synthetic silicate glasses by secondary ion mass spectrometry. Chem. Geol. 447, 27–39. doi:10.1016/j.chemgeo.2016.10.019

Roedder, E., 1979. Origin and significance of magmatic inclusions. Bull. Mineral. 102, 487–510.

Rosenthal, A., Hauri, E.H., Hirschmann, M.M., 2015. Experimental determination of C, F, and H partitioning between mantle minerals and carbonated basalt, CO_2/Ba and CO_2/Nb systematics of partial melting, and the CO_2 contents of basaltic source regions. Earth Planet. Sci. Lett. 412, 77–87. doi:10.1016/j.epsl.2014.11.044

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. doi:10.1016/j.gca.2013.07.007

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. doi: 10.1016/j.gca.2006.03.001

Salters, V.J.M., Stracke, A., 2004. Composition of the depleted mantle. Geochem. Geophy. Geosy. 5. doi: 10.1029/2003GC000597

Sano, Y., Takahata, N., Nishio, Y., Fischer, T.P., Williams, S.N., 2001. Volcanic flux of nitrogen from the Earth. Chem. Geol. 171, 263–271. doi:10.1016/S0009-2541(00)00252-7

Sano, Y., Takahata, N., Nishio, Y., Marty, B., 1998. Nitrogen recycling in subduction zones. Geophys. Res. Lett. 25, 2289–2292. doi:10.1029/98GL01687

Sarda, P., Graham, D., 1990. Mid-ocean ridge ppping rocks: Implications for degassing at ridge crests. Earth Planet. Sci. Lett. 97, 268–289. doi:10.1016/0012-821X(90)90047-2

Schiano, P., 2003. Primitive mantle magmas recorded as silicate melt inclusions in igneous minerals. Earth-Science Rev. 63, 121–144. doi:10.1016/S0012-8252(03)00034-5

Shishkina, T.A., Botcharnikov, R.E., Holtz, F., Almeev, R.R., Portnyagin, M.V., 2010. Solubility of H_2O and CO_2-bearing fluids in tholeiitic basalts at pressures up to 500 MPa. Chem. Geol. 277, 115–125. doi: 10.1016/j.chemgeo.2010.07.014

Snyder, G., Poreda, R., Fehn, U., Hunt, A., 2003. Sources of nitrogen and methane in Central American geothermal settings: Noble gas and ^{129}I evidence for crustal and magmatic volatile components. Geochem. Geophy. Geosy. 4, 1–28. doi:10.1029/2002GC000363

Taran, Y.A., 2009. Geochemistry of volcanic and hydrothermal fluids and volatile budget of the Kamchatka–Kuril subduction zone. Geochim. Cosmochim. Acta 73, 1067–1094. doi:10.1016/j.gca.2008.11.020

Tingle, N.T., Green, H.W., Finnerty, A.A., 1988. Experiments and observations bearing on the solubility and diffusivity of carbon in olivine. J. Geophys. Res. 93, B12, 15289–15304. doi: 10.1029/JB093iB12p15289

Wallace, P.J., 2005. Volatiles in subduction zone magmas: concentrations and fluxes based on melt inclusion and volcanic gas data. J. Volcanol. Geotherm. Res. 140, 217–240. doi:10.1016/j.jvolgeores.2004.07.023

Watson, E.B., 2017. Diffusive fractionation of volatiles and their isotopes during bubble growth in magmas. Contrib. to Mineral. Petrol. 172, 61. doi:10.1007/s00410-017-1384-7

Watson, E.B., Cherniak, D.J., Drexler, M., Hervig, R.L., Schaller, M.F., 2019. Nitrogen diffusion in silicate minerals, with implications for nitrogen transport and cycling in the lithosphere. Chem. Geol. 516, 42–58. doi:10.1016/j.chemgeo.2019.04.006

Yogodzinski, G.M., Lees, J.M., Churikova, T.G., Dorendorf, F., Wöerner, G., Volynets, O.N., 2001. Geochemical evidence for the melting of subducting oceanic lithosphere at plate edges. Nature 409, 500–504. doi:10.1038/35054039

Zerkle, A.L., Mikhail, S., 2017. The geobiological nitrogen cycle: From microbes to the mantle. Geobiology 15, 343–352. doi:10.1111/gbi.12228

Zimmer, M.M., Fischer, T.P., Hilton, D.R., Alvarado, G.E., Sharp, Z.D., Walker, J.A., 2004. Nitrogen systematics and gas fluxes of subduction zones: Insights from Costa Rica arc volatiles. Geochem. Geophy. Geosy. 5. doi:10.1029/2003GC000651