

00582
16

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

=====

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS QUÍMICAS**

**FIJACION ATMOSFERICA DEL NITROGENO
POR LAS DESCARGAS ELECTRICAS
A LO LARGO DE LA HISTORIA DE LA
TIERRA**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS
(QUIMICA ANALITICA)**

**P R E S E N T A :
DELPHINE JNNA MVONDO**

MEXICO 2003



Universidad Nacional
Autónoma de México

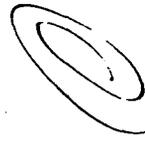


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



OF.CPCQ.693/02

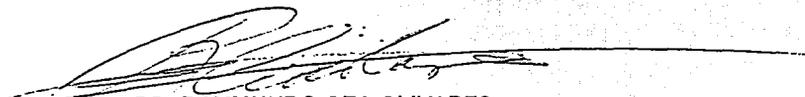
BIÓL. FRANCISCO INCERA UGALDE
Jefe de la Unidad de Administración del Posgrado
Presente

Me es grato informarle que la alumna **DELPHINE NNA MVONDO**, con número de cuenta 99816317 y expediente 5992020, presentará su examen para optar por el grado de Doctor en Ciencias, correspondiente al Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas, quien defenderá el proyecto de investigación titulado: "Fijación Atmosférica del Nitrógeno por Descargas Eléctricas en la Tierra Primitiva", ante el siguiente jurado:

Presidente Dr. Jean-Paul PARISOT
 Dr. André BRACK
 Dr. Patrice COLL
 Dr. Rafael NAVARRO-GONZÁLEZ
 Dr. Chris Mc. KAY
 Dr. Francois RAULIN
 Dra. Luz Elena VERA

Sin otro particular de momento, aprovecho la ocasión para enviarle un cordial saludo.

Atentamente.
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cd. Universitaria, D.F. a 24 de junio de 2002.


DR. RAYMUNDO CEA OLIVARES
Coordinador del Programa

c.c.p. Integrantes del Jurado
 Interesado
 Expediente
 Sección Escolar de la División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Nota: Se recuerda a los miembros del jurado que el plazo máximo para revisión de la tesis es de 30 días naturales a partir de la recepción de la misma.

Je dédie personnellement ce travail de thèse à ma mère, Françoise Lanièce, et à mes frère et sœur, Blaise et Marie, qui ont toujours été à mes côtés, même lorsque je me suis "exilée" pendant trois ans et demi au Mexique, qui m'ont soutenu tout au long de ces vingt-sept années, qui m'ont encouragé tout au long de mes études, qui m'ont offert le plus grand des amours et qui continuent à me faire don de leur cœur. Je vous aime plus que tout.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ce travail a été effectué en France au Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques de l'Université de Paris XII Val-de-Marne sous la direction du Professeur François Raulin et au Mexique au Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios de l'Institut des Sciences Nucléaires de l'Université Nationale Autonome de Mexico sous la direction du Professeur Rafael Navarro-González dans le cadre du programme de coopération France – Mexique ECOS-ANUIES-SEP-CONACYT M97U01, des projets de recherche CONACYT-UNAM F323-M9211, -400349-5-1843E et -32531-T, UNAM-BID 95-B3-A-DGP-0000-0184, UNAM-DGAPA IN102796 et IN119999, des programmes d'appui PAEP 108315 et 208326, et des programmes de bourses complémentaires nationales DGEP/SAP/PBN/869/99, DGEP/SAP/PBN/388/2000, DGEP/SPIAP/PBN/248/2001 et DGEP/SPIAP/PBN/475/2002.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REMERCIEMENTS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

L'exobiologie, un grand rêve, une passion lointaine... un parcours universitaire programmé pour essayer d'exaucer ce souhait onirique, des personnes autour de moi qui m'ont permis de commencer à le réaliser.

Je remercie tout particulièrement le Professeur François Raulin de sa confiance pour m'avoir intégré dans cette coopération scientifique avec le Mexique, de la bienveillance qu'il a su me témoigner et de son soutien jusqu'à la fin de ma thèse.

Je suis également très reconnaissante au Docteur Rafael Navarro-González parce qu'il m'a guidé et m'a conseillé dans mon travail de recherche tout au long de ces trois années au Mexique, car il a également toujours eu confiance en moi et m'a fait progresser scientifiquement et personnellement.

Merci également au Docteur Patrice Coll d'avoir participé intégralement à cette coopération, d'avoir suivi tout le développement de ma thèse, et d'avoir effectué pour moi les différentes démarches en France, à l'Université de Paris XII.

Je tiens à remercier aussi tous les membres du jury de la soutenance de thèse pour avoir accepté de faire partie de cette commission d'examen, pour leur patience et leur compréhension.

Especialmente, quisiera agradecer a todos los Doctores y estudiantes del Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios porque me han apoyado mucho en mi trabajo, pero también porque son amigos preciosos quienes me han abierto sus corazones. Gracias a ustedes Lilia, Paola, Antígona, Itzel, Pepe, Sandra, Octavio, Fanny y Lionel.

Gracias a ti Guerda, eres una gran amiga, he vivido muchas cosas contigo, has estado en mi lado siempre, divirtiéndome y consolándome ; por todo lo que me has dado, te quiero sinceramente.

Agradezco a mi Comité Tutoral, la Dra. Luz Elena Vera Avila y la Dra. Araceli Peña Álvarez, por sus consejos acerca de mi trabajo de investigación de tesis.

Al personal del Instituto de Ciencias Nucleares de la UNAM : al Sr. Salvador Ham Lizardi por la realización de todos los reactores de simulación utilizados, a los señores del taller mecánico, el Sr. José Rangel G., el Sr. Angel Granados F. y el Sr. Salvador Valle A., a la secretaria administrativa del Departamento de Química, Bertha Milla, a todo el personal de la administración, de la biblioteca, de la vigilancia y de la limpieza.

Agradezco a la Dra. Guillermina Burillo y su esposo por haberme ofrecido su departamento cuando llegué a México, y también para su apoyo en el Departamento de Química.

Al grupo de investigación del Departamento de Espectroscopia Infrarrojo del Posgrado de la Facultad de Química de la UNAM por haberme permitido usar su equipo.

También a los Doctores Mayo Villagrán-Muniz y Hugo Sobral (alias Martín) por haberme permitido usar su láser en algunos experimentos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUME

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Si l'on se place dans une perspective terrestre, il apparaît difficile de concevoir des formes de vie dans lesquelles l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, l'azote, le soufre et le phosphore ne jouent pas un rôle prédominant. Ces éléments, qui du moins en ce qui concerne les quatre premiers, sont parmi les plus abondants du cosmos et présentent une chimie particulièrement appropriée pour le développement de structures complexes et de fonctions caractéristiques des systèmes vivants. Ainsi l'azote est un composé basique impliqué dans la formation de pratiquement toutes les biomolécules essentielles pour la vie. En effet, on le rencontre dans une variété de molécules importantes comme les protéines et les acides nucléiques (ADN et ARN). Par conséquent, étudier le développement et l'évolution des organismes capables de transformer l'azote en des composés associés avec le cycle de l'azote est d'un intérêt majeur pour comprendre l'origine et l'évolution de la vie. Cependant, l'azote apparaît souvent comme un nutriment limitant pour les écosystèmes terrestres puisqu'il peut être utilisé par les organismes vivants uniquement s'il est présent sous formes réactives référées comme azote "fixé"; sans fixation d'azote, la vie comme nous la connaissons ne pourrait pas exister. L'azote fixé se réfère à l'azote incorporé dans des composés nécessaires pour les processus de la vie, en opposition à la forme relativement inerte de cet élément, l'azote moléculaire (N_2). Généralement, l'azote fixé est attribué à l'ammoniac (NH_3), aux nitrates (NO_3^-), aux oxydes d'azotes (NO_x et N_2O) ou à l'azote chimiquement lié à des molécules organiques. Sur la Terre, la majeure partie de l'azote ne se rencontre pas sous sa forme fixée sinon sous sa forme moléculaire (N_2) présente dans l'atmosphère. Pour la fixation de l'azote, une grande quantité d'énergie est nécessaire afin de rompre la triple liaison $N \equiv N$ (948 kJ mol^{-1}), par conséquent la capacité de fixer biologiquement l'azote se restreint à des bactéries spécifiques des sols et des eaux. La fixation de l'azote peut également être réalisée abiotiquement par les processus industriels et phénomènes atmosphériques ionisant incluant les éclairs d'orage. Il a été estimé que sur les plus de 250 millions de tonnes d'azote fixé par an, environ 30 % est d'origine industrielle, ~4 % est produit par les éclairs d'orage, le reste étant de nature biologique.

Dans l'atmosphère, N_2 est converti par processus énergétiques en oxydes d'azote comme le monoxyde d'azote (NO), le dioxyde d'azote (NO_2) et le protoxyde d'azote (N_2O). NO et NO_2 sont déposés sous forme de pluie acide (acide nitreux et acide nitrique) donnant lieu aux nitrates, lesquels peuvent être réduits, dans l'eau en présence de fer, en ammoniac.

Les nitrates et l'ammoniac sont des sources d'azote fixé pour la biosphère. Ainsi, les éclairs d'orage contribuent significativement à l'approvisionnement en azote fixé pour le monde vivant. N_2O est pratiquement insoluble dans l'eau, néanmoins dans l'atmosphère primitive il aurait été photochimiquement instable et aurait donné lieu à NO et N_2 .

Sur la Terre primitive, en absence de sources anthropiques, les éclairs d'orage ont pu être une source importante pour la fixation abiotique de l'azote. Les études théoriques réalisées sur la production de composés azotés par les éclairs d'orage dans une atmosphère primitive constituée de dioxyde de carbone (CO_2) et d'azote moléculaire (N_2), concluent qu'en absence de perturbation biologique les éclairs auraient pu fournir une source d'azote fixé nécessaire pour l'émergence de la vie en apportant $\sim 10^{12}$ g NO par an. Une telle estimation prédit les éclairs comme une des sources les plus importantes d'azote réactif dans la Terre primitive. L'unique détermination expérimentale publiée sur le taux de fixation abiotique de l'azote par les éclairs d'orage dans une atmosphère primitive du type de la Terre se réfère à l'étude de l'atmosphère de Venus (96 % CO_2 , 4 % N_2).

Dans ce travail, j'ai réalisé la première étude expérimentale de la fixation atmosphérique de l'azote par les décharges électriques, incluant les conditions des éclairs d'orage nuage-terre et des décharges corona au sol, durant toute l'histoire géologique de la Terre, depuis une atmosphère riche en dioxyde de carbone dans l'Hadéen et l'Archéen jusqu'à l'atmosphère oxygénée actuelle prédominante en azote moléculaire. Cette étude a pour objectif d'essayer de délimiter la contribution des processus électriques orageux dans la fixation abiotique de l'azote depuis la formation de l'atmosphère terrestre jusqu'à l'atmosphère contemporaine, et examiner si l'évolution de l'atmosphère durant l'histoire de la planète a pu influencer la production d'azote réactif disponible pour les organismes vivants. L'étude expérimentale consiste à simuler en laboratoire les atmosphères terrestres de $CO_2 - N_2$ (atmosphères neutres) et de $O_2 - N_2$ (atmosphères oxydées) représentatives de l'environnement sur Terre à différentes étapes de son évolution. Ces mélanges gazeux sont soumis à des irradiations qui recréent les phénomènes électriques atmosphériques, les éclairs d'orage étant simulés par un plasma induit par un laser Nd-YAG, les processus corona au sol par un plasma froid produit par haute tension dans un réacteur de type coaxial. Les analyses qualitative et quantitative effectuées par un système couplé de chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (CPG-SM-IRTF) et, parallèlement, par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier seule, me permettent d'identifier les composés azotés formés et de déterminer les taux de production des oxydes d'azotes produits lors des simulations. La variation de ces rendements énergétiques est suivie

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

en fonction de la fraction molaire de CO₂, dans le cas des atmosphères neutres, en fonction de celle de O₂, dans le cas des atmosphères oxydées.

Les estimations des productions annuelles de NO, N₂O et NO₂ pour les éclairs et les processus corona dans les atmosphères terrestres simulées m'ont permis d'évaluer l'implication des décharges électriques dans le dépôt global de l'azote réactif nécessaire pour l'émergence et l'évolution de la vie sur Terre.

En absence d'oxygène libre, NO est le seul produit azoté identifié pour les décharges simulées des éclairs, alors que pour les décharges corona N₂O est également formé. En présence d'O₂, parmi les oxydes d'azotes produits, NO₂ apparaît comme la forme prédominante. On remarque également que les taux de fixation d'azote des trois composés azotés sont sensibles à la composition gazeuse initiale. Ces différences sont expliquées par la chimie particulière qui se déroule dans chaque atmosphère et dans chaque décharge, selon les rapports de mélange de CO₂ et de O₂. Je propose, en fonction de ces résultats expérimentaux, des mécanismes réactionnels afin d'interpréter les variations observées.

Les résultats obtenus au cours de ce travail montrent qu'avec des productions annuelles d'oxydes d'azote inférieures à 10¹⁰ g an⁻¹ tout au long de l'évolution de l'atmosphère de la Terre, les décharges corona au sol n'auraient pas joué un rôle important dans l'apport en azote réactif pour le développement de la vie. Quant aux éclairs d'orage, fournissant plus de 10¹¹ g an⁻¹ de monoxyde d'azote à l'environnement hadéen, caractéristique d'une atmosphère riche en CO₂, ils auraient représenté un processus efficace pour la fixation de l'azote durant le début de l'histoire de notre planète. Puis l'évolution chimique de l'atmosphère aurait provoqué une diminution de cette production ce qui aurait entraîné une crise de l'azote et conséquemment déclenché l'apparition de la fixation biologique de l'azote. Enfin, l'apparition de l'oxygène libre atmosphérique aurait conduit à un large approvisionnement en azote fixé pour les organismes vivants. Mais cet apport ne se serait pas effectué rapidement après l'apparition de O₂ dans l'atmosphère : il se serait réalisée en deux étapes, la première coïncidant avec cette augmentation initiale de O₂ il y a environ 2 à 2.3 milliards d'années et fournissant ~10¹¹ g NO_x par an, la seconde correspondant à la deuxième augmentation de l'oxygène entre -0.6 et -1 milliards d'années. Cette dernière étape aurait approvisionné l'environnement terrestre avec plus de 10¹² g an⁻¹ de NO_x et aurait pu contribuer à l'explosion biologique cambrienne observée durant le Phanérozoïque mais également à l'invasion des terres par les organismes qui s'y seraient développés et multipliés.

RESUMEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de una perspectiva terrestre, aparece difícil concebir formas de vida en las que el hidrógeno, el carbono, el oxígeno, el nitrógeno, el sulfuro y el fósforo no desempeñen un papel predominante. Estos compuestos, los más abundantes del cosmos, presentan una química particularmente apropiada para el desarrollo de estructuras complejas y funciones características de los sistemas vivos. Así el nitrógeno es un elemento básico implicado en la formación de prácticamente todas las biomoléculas esenciales para la vida. En efecto, se encuentra en una variedad de compuestos importantes como las proteínas y los ácidos nucleicos (ADN y ARN). Por lo tanto, estudiar el crecimiento y la evolución de los organismos capaces de transformar el nitrógeno en compuestos asociados con el ciclo del nitrógeno tiene un interés mayor para comprender el origen y el desarrollo de la vida. Sin embargo, el nitrógeno aparece a menudo como un nutriente limitante para los ecosistemas terrestres ya que solo puede ser usado por los organismos vivientes únicamente si él está presente en formas reactivas referidas como nitrógeno "fijado"; sin fijación de nitrógeno, la vida como la conocemos no podría existir. El nitrógeno fijado se refiere al nitrógeno incorporado en compuestos necesarios para los procesos químicos de la vida, en oposición a la forma relativamente inerte de este elemento, el nitrógeno molecular (N_2). Generalmente, se atribuye el nitrógeno fijado al amoníaco (NH_3), los nitratos (NO_3^-), los óxidos de nitrógeno (NO_x y N_2O) o al nitrógeno químicamente ligado a moléculas orgánicas. En la Tierra, la mayor parte del nitrógeno no se encuentra en su forma fijada, sino en forma molecular (N_2) presente en la atmósfera. La fijación del nitrógeno requiere una gran cantidad de energía para romper el enlace $N \equiv N$ (948 kJ mol^{-1}), así que la capacidad para fijar biológicamente el nitrógeno se restringe a unas bacterias específicas del suelo y del agua. La fijación del nitrógeno puede ser llevada a cabo también abióticamente por procesos industriales y procesos atmosféricos ionizantes incluyendo las descargas eléctricas de relámpago durante las tormentas. Se ha estimado que dentro de los 100 millones de nitrógeno fijado por año, aproximadamente 30 % es industrial, ~4 % atmosférico, y el resto biológico.

En la atmósfera, el N_2 es convertido por procesos energéticos en óxidos de nitrógeno como el óxido nítrico (NO), el dióxido de nitrógeno (NO_2) y el óxido nitroso (N_2O). El NO y el NO_2 son depositados en forma de lluvia ácida (en la forma de ácidos nitroso y nítrico) dando lugar a nitratos, los cuales pueden ser reducidos en amoníaco en presencia de hierro en el agua. Los nitratos y el amoníaco son fuentes de nitrógeno fijado para la biosfera. Así, los

relámpagos de tormentas contribuyen significativamente al abastecimiento en nitrógeno fijado para el mundo vivo. El N_2O es prácticamente insoluble en agua. Sin embargo en la atmósfera primitiva este sería fotoquímicamente inestable dando lugar al NO y N_2 .

En la Tierra primitiva, en ausencia de fuentes antropogénicas, se propone que los relámpagos de tormenta pudieron ser también una fuente significativa para la fijación abiótica del nitrógeno. Estudios teóricos realizados acerca de la producción de especies nitrogenadas mediante las descargas eléctricas en la Tierra primitiva, compuesta de dióxido de carbono (CO_2) y de nitrógeno molecular (N_2), concluyen que, en ausencia de perturbación biológica, los relámpagos pudieron proveer una fuente de nitrógeno fijado (N) necesario para la emergencia de la vida suministrando $\sim 10^{12}$ g N año⁻¹. Tal estimación predice los relámpagos como una de las más importantes fuentes de nitrógeno reactivo. La única determinación experimental publicada acerca de la tasa de fijación abiótica de nitrógeno por los relámpagos de tormentas en una atmósfera primitiva del tipo terrestre se refiere a un estudio de la atmósfera de Venus (95.9 % CO_2 , 4 % N_2).

En nuestro trabajo, proveemos la primera simulación experimental de la fijación atmosférica del nitrógeno por descargas eléctricas, incluyendo las descargas de tipo relámpago y las descargas de tipo corona, durante toda la historia geológica de la Tierra, desde una atmósfera predominante de dióxido de carbono en el Hadeano y Arqueano hasta una atmósfera actual oxigenada predominante de nitrógeno molecular. El objetivo de este estudio es tratar de delimitar la contribución de los procesos eléctricos de tormenta para la fijación abiótica del nitrógeno, desde la formación de la atmósfera terrestre hasta la atmósfera contemporánea, y examinar si la evolución de la atmósfera pudo influir sobre la producción del nitrógeno reactivo disponible para los organismos vivos. Este estudio consiste en simular en laboratorio las atmósferas terrestres de $CO_2 - N_2$ (atmósferas neutras) y de $O_2 - N_2$ (atmósferas oxidadas) representativas del medio ambiente en la Tierra a diferentes etapas de su evolución. Estas mezclas gaseosas son expuestas a irradiación que recrea los fenómenos eléctricos atmosféricos: los relámpagos de tormenta simulados por plasma inducido por un láser de Nd-YAG y los procesos corona en el suelo por un plasma frío producido por alto voltaje en un reactor de tipo coaxial. Los análisis cualitativo y cuantitativo efectuados mediante un sistema acoplado de cromatografía de gases, espectrometría de masas, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (CG-EM-IRTF) y paralelamente, únicamente por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, nos permiten identificar los compuestos nitrogenados formados y determinar las tasas de producción de los

óxidos de nitrógeno producidos durante las simulaciones. Se sigue la variación de esos rendimientos energéticos respecto a la fracción molar de CO_2 , en el caso de las atmósferas neutras, respecto a la de O_2 , en el caso de las atmósferas oxidadas.

Las estimaciones de las producciones anuales de NO , N_2O y NO_2 para los relámpagos y los procesos corona en las atmósferas terrestres simuladas nos permiten evaluar la implicación de las descargas eléctricas en el inventario global del nitrógeno reactivo necesario para la aparición y la evolución de la vida en la Tierra.

En ausencia de oxígeno libre, el NO es el único producto nitrogenado identificado para las descargas simuladas de los relámpagos, mientras que para las descargas corona el N_2O también es formado. En presencia de O_2 , entre los óxidos de nitrógeno producidos, NO_2 aparece como la forma predominante. Se observa también que las tasas de fijación del nitrógeno de los tres compuestos nitrogenados son sensibles a la composición gaseosa inicial. Tales diferencias se pueden explicar por la química particular que ocurre en cada atmósfera y cada descarga, según los rendimientos de mezcla de CO_2 y O_2 . Proponemos entonces mecanismos de reacción con el fin de interpretar las variaciones observadas.

Con producciones anuales de los óxidos de nitrógeno inferiores a 10^{10} g año⁻¹ a lo largo de la evolución de la atmósfera de la Tierra, las descargas corona de punta parecen no haber jugado un papel importante en el suministro en nitrógeno reactivo para el desarrollo de la vida. En cuanto a los relámpagos de tormenta, suministrando más de 10^{11} g año⁻¹ de óxido nítrico al medio ambiente hadeano (característico de una atmósfera rica en CO_2), ellos hubieran representado un proceso eficiente para la fijación del nitrógeno durante el principio de la historia del planeta. Luego, la evolución química de la atmósfera hubiera provocado una disminución de esta producción, lo que hubiera llevado a una crisis del nitrógeno y consecuentemente hubiera desencadenado la aparición de la fijación biológica del nitrógeno. En fin, la aparición del oxígeno libre atmosférico hubiera llevado a un grande suministro en nitrógeno fijado para los organismos. Sin embargo, este suministro no se hubiera realizado rápidamente después de la aparición de O_2 en la atmósfera, sino que se hubiera llevado a cabo en dos etapas. La primera etapa coincide con este aumento inicial de O_2 hace aproximadamente de 2 a 2.3 mil millones de años y hubiera suministrado $\sim 10^{11}$ g NO_x por año. La segunda corresponde con el siguiente aumento del oxígeno entre 0.6 y 1 mil millones de años. Hubiera suministrado al medio ambiente terrestre con más de 10^{12} g NO_x año⁻¹ y hubiera podido contribuir a la explosión biológica cámbrica observada durante el Fanerozoico pero también a la invasión de las tierras por los organismos en donde ellos se hubieran desarrollado y multiplicado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ABSTRACT

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

From a terrestrial perspective it seems difficult to conceive life forms in which hydrogen, carbon, oxygen, nitrogen, sulphur and phosphorus do not play a predominant role. These elements, being the most abundant in the Universe, have chemical properties that are appropriate for the development of complex structures that can lead to living systems. In that sense, nitrogen is a basic element implied in the formation of practically all biomolecules essential for life. Indeed, it is found in many significant compounds like proteins and nucleic acids (DNA and RNA). As a consequence, it is interesting to study the emergence of organisms able to transform molecular nitrogen in compounds associated with the nitrogen cycle so as to understand the origin and the evolution of life. Nevertheless, nitrogen often appears as a limiting nutrient for terrestrial ecosystems and can be used by living organisms only if it is present in reactive forms referred as "fixed" nitrogen; without nitrogen fixation, life as we know it could not exist. Fixed nitrogen is referred as nitrogen that can be easily incorporated in compounds necessary for chemical processes of life, contrary to the relatively inert form of this element, the molecular nitrogen (N_2). Generally fixed nitrogen is assigned to ammonia (NH_3), nitrates (NO_3^-), nitrogen oxides (NO_x y N_2O) or to nitrogen chemically tied up to organic molecules. On Earth, most of nitrogen is not found in its fixed form, but in its molecular form (N_2) that is present in the atmosphere. Nitrogen fixation requires a great deal of energy so as to break the triple bond $N\equiv N$ (948 kJ mol^{-1}), consequently the ability to biologically fix nitrogen is restricted to specific bacteria of soils and waters. Nitrogen fixation can be also carried out by industrial processes and by high-energy processes in the atmosphere which include lightning discharges during thunderstorms. It has been estimated that from the one hundred millions of nitrogen fixed for year about 30 % is from industrial origin, ~4 % being from natural atmospheric origin, and the rest being biological.

In the atmosphere, N_2 is converted by energetic processes to nitrogen oxides like nitric oxide (NO), nitrogen dioxide (NO_2) and nitrous oxide (N_2O). NO and NO_2 are deposited in acid rain (in the form of nitrous and nitric acids) producing nitrates which can be reduced into ammonia in the presence of iron in water. Nitrates and ammonia are sources of fixed nitrogen for the biosphere. As a consequence, lightning contributes significantly to the supply of fixed nitrogen needed for the living world. N_2O is almost insoluble in water. However, in the primitive atmosphere it would be photochemically unstable giving rise to NO and N_2 .

On the early Earth, without the contribution of anthropogenic sources, lightning has been proposed also to be a significant source for abiotic nitrogen fixation. Theoretical studies

about the production of nitrogen species by electric discharges in primitive atmosphere, composed of carbon dioxide (CO₂) and molecular nitrogen (N₂), have concluded that, without any biological perturbation, lightning could have provide a source of fixed nitrogen needed for the emergence of life supplying $\sim 10^{12}$ g N yr⁻¹. Such an estimate predicts lightning as one of the most important sources of reactive nitrogen. The only experimental estimation reported regarding abiotic nitrogen fixation rate by lightning in a primitive terrestrial-type atmosphere refers to a study of Venus atmosphere (95.9 % CO₂, 4 % N₂).

In this work, we report the first experimental simulation of atmospheric nitrogen fixation by electric discharges, including lightning and corona discharges, during all geologic history of the Earth, from an atmosphere predominantly composed of carbon dioxide in the Hadean and Archean to the current oxygenic atmosphere dominated by dinitrogen. The purpose of this study is to constrain the contribution of electric processes in the abiotic nitrogen fixation, and to examine if the evolution of the atmosphere could have influenced the production of reactive nitrogen available for the living organisms. This experimental study consists of simulating in laboratory the Earth's atmosphere from neutral (CO₂ - N₂) to oxygenic (O₂ - N₂) representative of the environment at different stages of the evolution of the planet. Gaseous mixtures were subjected to irradiation that mimic atmospheric electric phenomena: thunderstorm lightning was simulated by a plasma generated with a pulsed Nd-YAG laser and corona point-discharges by a cold plasma produced by high voltage in a coaxial-type reactor. Qualitative and quantitative analyses were performed by a coupled system of gas chromatography, mass spectrometry and infrared spectroscopy (GC-MS-IRTF) and also only by infrared spectroscopy (IRTF). These analyses allowed us to identify the nitrogen compounds that has been formed and to estimate the production rates of nitrogen oxides produced during the experimental simulations. The variation of the energy yields with the CO₂ mixing ratio, in the case of neutral atmospheres, and with the O₂ mixing ratio, in the case of oxidized atmospheres, were examined.

With the estimates of the annual productions of NO, N₂O and NO₂ for lightning and corona processes in terrestrial simulated atmospheres we can predict the implication of electric discharges in the global deposit of reactive nitrogen necessary for the emergence and evolution of life on Earth.

In the absence of free oxygen, NO was identified as the sole N-product formed during lightning, whereas during corona processes N₂O was also produced. In the presence of molecular oxygen, among the nitrogen oxides produced, NO₂ was the predominant form. It is observed that the nitrogen fixation rates of the three compounds are sensitive to the initial

gaseous composition. These discrepancies can be explained by the way the chemical reactions occur in each atmosphere and each discharge depending on the mixing ratios of CO₂ and O₂. We then propose chemical mechanisms to explain the observed variations.

With annual production rates of nitrogen oxides below of 10¹⁰ g yr⁻¹ along the evolution of the Earth's atmosphere, corona point-discharges appear not to have played a significant role in the overall pool of reactive nitrogen needed for the emergence and evolution of life. As for thunderstorm lightning, supplying more than 10¹¹ g yr⁻¹ of nitric oxide to the hadean environment (rich-CO₂ atmosphere), it would have represented an efficient processes for the nitrogen fixation during the beginning of history of the planet. Then after, the chemical evolution of the atmosphere would have led to a decrease in this production that might have brought about a nitrogen crisis and consequently might have triggered the origin of biological nitrogen fixation. Finally, the rise in free oxygen in the atmosphere might have led to a large supply of fixed nitrogen for the living organisms; however, the rise of oxygen in the atmosphere occurs in two steps. The first step took place at about 2 - 2.3 billion years ago and would have supplied ~10¹¹ g NO_x for year. The second step occurred between 0.6 and 1.0 Ga leading to an increased in nitrogen fixation to the contemporary value of about 10¹² g NO_x yr⁻¹. This last increase in nitrogen fixation may have triggered or contributed to the cambrian biological explosion observed during the Phanerozoic era, but also to the invasion of plants to the continental masses, where they would have developed and multiplied.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCTION.....	1
I- LA TERRE ET SON EVOLUTION DANS L'HISTOIRE.....	5
I.1- Echelle des temps géologiques.....	5
I.2- La Terre durant le Précambrien.....	7
I.2.1- L'Hadéen.....	7
I.2.2- L'Archéen.....	13
I.2.3- Le Protérozoïque.....	16
I.3- La Terre durant le Phanérozoïque.....	18
I.4- Evolution chimique de l'atmosphère terrestre.....	19
I.4.1- Modèles de l'atmosphère primitive.....	19
I.4.2- Evolution de l'atmosphère "neutre" (CO ₂ - N ₂).....	25
I.4.3- Apparition et évolution de l'oxygène libre.....	30
I.5- Caractéristiques générales de la Terre actuelle.....	40
I.5.1- Composition en volume.....	40
I.5.2- Structure interne.....	41
I.5.3- Composition atmosphérique actuelle.....	43
I.5.4- Profil de température et de pression.....	45
II- LA FIXATION DE L'AZOTE.....	47
II.1- Sur la Terre actuelle.....	47
II.1.1- Rôle de l'azote dans la biosphère.....	47
II.1.2- Sources actuelles d'azote fixé.....	47
II.1.3- Mécanisme de la fixation biologique de l'azote.....	48
II.1.4- Les organismes fixateurs d'azote.....	49
II.1.5- Le cycle de l'azote.....	51
II.1.6- Rôle des décharges électriques.....	53
II.2- Sur la Terre primitive.....	69
II.2.1- Sources de fixation d'azote.....	69
II.2.2- Travaux sur les décharges électriques.....	76
II.3- Conclusion.....	82

III- PROCESSUS DE DECHARGES ELECTRIQUES DURANT UN ORAGE.....	84
III.1- Un peu d'histoire.....	84
III.2- Définition générale.....	85
III.3- Les éclairs produits par les nuages d'orage.....	85
III.4- Formation d'un nuage d'orage.....	86
III.5- La décharge d'éclair nuage-terre.....	88
III.5.1- Electrification du nuage d'orage et phénomène de séparation de charge.....	88
III.5.2- Processus de formation de la décharge nuage-terre.....	90
III.6- Caractéristiques physiques de l'éclair.....	97
III.7- Décharges corona de pointe.....	99
III.8- Rôle des décharges électriques dans le maintien du champ électrique global de l'atmosphère.....	102
III.9- Conclusion.....	104
IV- NOUVELLE APPROCHE EXPERIMENTALE.....	105
IV.1- Introduction.....	105
IV.2- Simulation expérimentale.....	107
IV.2.1- Préparation des modèles d'atmosphères terrestres.....	107
IV.2.2.- Simulation des décharges électriques.....	110
IV.2.3- Analyse qualitative et quantitative.....	118
IV.2.4- Expériences réalisées.....	126
IV.3- Résultats et discussion.....	133
IV.3.1- Formation des oxydes d'azote dans les atmosphères terrestres "neutres" et oxydées.....	133
IV.3.2- Fixation de l'azote par les décharges électriques durant l'histoire de la Terre.....	153
V- CONCLUSIONS ET PROSPECTIVES.....	159
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	164
ANNEXES	
Annexe 1- Techniques expérimentales.....	178
A.1.1- Gaz et produits utilisés pour la simulation.....	178

17

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

A.1.2- Nettoyage des réacteurs.....	178
A.1.3- Détermination des volumes des réacteurs.....	179
A.1.4- Calorimétrie : détermination de l'énergie dissipée dans le réacteur de décharge d'éclairs durant l'irradiation par plasma induit par laser.....	180
A.1.5- Montage de l'irradiation à double impulsion.....	183
Annexe 2- Analyse.....	184
A.2.1- Courbes d'étalonnages.....	184
A.2.2- Spectres IRTF de référence des oxydes d'azote.....	186
A.2.3- Détermination du taux de production des oxydes d'azote (représentations graphiques).....	187

PUBLICATIONS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCTION

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Parmi les planètes que nous connaissons, la Terre est unique : c'est le seul corps du Système Solaire qui renferme une vie à sa surface. Comment peut-on expliquer l'existence d'un monde vivant sur notre planète ? Comme un pur hasard qui ne se reproduira jamais ? Comme le fruit miraculeux d'une intervention divine (théorie des Créationnistes) ? Comme la conséquence d'un «ensemencement» extraterrestre (théorie de la Panspermie) ? Ou bien encore comme le résultat d'une formation spontanée à partir de matières minérales ou de substances organiques en décomposition (théorie de la Génération Spontanée) ? Ou finalement comme le produit de processus chimiques entre les composés présents sur la Terre (selon l'idée d'Oparin en 1924) ?

Depuis le milieu du XX^{ème} siècle, particulièrement grâce à l'expérience de Stanley Miller (1953), la communauté scientifique a opté pour cette dernière option en l'actualisant : la vie aurait été issue de l'interaction de forces physiques internes ou externes avec des éléments chimiques, ou plus exactement la matière vivante aurait été engendrée par l'action de sources d'énergie sur les substances chimiques présentes dans l'environnement terrestre, favorisant ainsi la synthèse de molécules prébiotiques. Ces molécules auraient donné lieu à des composés plus complexes essentiels pour la vie (acides aminés constituant les protéines, nucléotides et leurs éléments moléculaires (bases azotées et sucres) constituant les acides nucléiques, ADN et ARN, qui renferment le matériel génétique). Depuis le travail expérimental de Miller, les recherches basées sur cette hypothèse se sont multipliées et le siècle passé a été spectaculairement marqué de nombreuses études théoriques et expérimentales fructueuses appliquées à la synthèse organique prébiotique pour tenter de résoudre le problème de l'origine de la vie.

L'un des autres problèmes fondamentaux liés à l'histoire de la Terre repose sur l'évolution du monde vivant. La biosphère terrestre actuelle abrite une multitude d'espèces vivantes. Comment s'est réalisée cette biodiversité ? C'est à partir du milieu du XIX^{ème} siècle qu'il a été introduit l'idée d'évolution pour essayer d'expliquer cette diversification, particulièrement grâce à la parution de *l'Origine des Espèces*, en 1859, exposée par le biologiste Charles Darwin. Le "Darvinisme" a précédé d'autres théories évolutionnistes, comme le "Mutationnisme", le "Néo-darwinisme" ou bien encore le "Néo-lamarckien" s'appuyant sur divers concepts comme la sélection naturelle, les mutations ou l'hérédité des caractères qui ont contribué à accepter l'idée d'évolution. Actuellement, on considère qu'il

existe trois règnes de systèmes vivants, les bactéries, les archéobactéries et les eucaryotes. On pense que les archéobactéries sont les organismes les plus anciens et que ces trois royaumes proviennent tous d'un même ancêtre universel, que l'on a prénommé Luca. Si l'on se place donc dans l'hypothèse que les multiples formes de vie terrestre sont issues d'une unique souche primordiale, quelles sont les circonstances qui ont permis l'évolution et la complexification des êtres vivants ? On suppose que l'un des éléments qui a pu influencer le développement et la diversité du système vivant sur Terre serait son environnement et les perturbations que celui-ci aurait subies durant l'histoire de notre planète. Notamment, l'évolution de l'atmosphère aurait pu avoir des conséquences sur les caractéristiques structurales et fonctionnelles des organismes existants.

Au début de l'histoire de la Terre, l'atmosphère primitive était probablement constituée principalement de dioxyde de carbone et d'azote moléculaire. Puis les niveaux atmosphériques en CO_2 auraient diminué et l'azote aurait prédominé (avec peut-être la présence de quelques quantités de méthane) jusqu'à l'apparition significative de l'oxygène pour finalement aboutir à l'atmosphère contemporaine (21 % de O_2 pour 78 % de N_2). On pense fortement qu'une atmosphère primitive composée de CO_2 et de N_2 (atmosphère dite comme "neutre") n'est pas un milieu propice à la synthèse prébiotique atmosphérique et à l'évolution chimique vers l'émergence de la vie puisque, sans hydrogène, la formation de molécules biochimiques simples et par conséquent de molécules organiques complexes d'importance biologique est impossible. Cependant, une atmosphère neutre aurait pu participer à l'évolution de la vie primitive en apportant une source abiotique d'azote réactif pour les micro-organismes. Sur la Terre actuelle, les éclairs d'orage représentent l'unique source abiotique naturelle de fixation d'azote. Cet azote est fixé sous la forme d'oxydes d'azote. Sur la Terre primitive, plusieurs sources abiotiques exogènes et endogènes auraient pu participer à l'approvisionnement en azote réactif. Parmi celles-ci, il est supposé que les éclairs auraient également pu être une source importante. Cependant, les études réalisées sur la fixation abiotique de l'azote par les décharges électriques sur la Terre primitive sont peu nombreuses et peu satisfaisantes. D'abord, elles n'ont concerné qu'un seul type d'atmosphère, l'atmosphère initiale constituée abondamment de CO_2 , elles n'ont donc pas pris en compte que l'atmosphère terrestre a évolué dans le passé, or cela a pu provoquer des variations dans la production d'azote réactif et par conséquent des changements dans le développement des écosystèmes terrestres. Ensuite, elles n'ont considéré que les éclairs comme source électrique énergétique alors qu'il a été démontré que les processus électriques atmosphériques sont également composés de phénomènes additionnels, les décharges corona. Finalement, seul un

travail expérimental quantitatif (Levine *et al.*, 1982) a été réalisé pour mettre en évidence la production d'oxydes d'azote par les éclairs dans une atmosphère "neutre".

Nous avons par conséquent décidé d'approfondir de manière expérimentale l'étude de la fixation abiotique de l'azote par les décharges électriques sur la Terre primitive en élargissant le domaine d'étude à toute l'histoire de la Terre, car celle-ci a été marquée par l'évolution de son atmosphère, mais également en prenant en compte les décharges corona, autre processus électrique généré lors des orages.

Cette étude a nécessité un travail bibliographique complet afin de regrouper toutes les informations nécessaires pour permettre la réalisation de la simulation expérimentale et pouvoir discuter des données de ces expériences en laboratoire et les insérer dans le contexte global de la fixation abiotique de l'azote par les décharges électriques durant toute l'histoire de la Terre.

Parmi ces informations, il est tout d'abord nécessaire d'avoir une vision globale de la chronologie de notre planète en ayant une connaissance approfondie de ses grandes divisions et des événements importants qui ont marqué ces périodes géologiques car elle nous apporte des données sur l'environnement terrestre qui a pu exister lors de l'évolution de la planète. Ceci fait l'objet du premier chapitre de ce manuscrit. Ce chapitre fournit également une description détaillée de l'évolution chimique de l'atmosphère terrestre, depuis peu après la formation de la Terre jusqu'à notre ère actuelle, en relatant les deux modèles qui ont été proposés pour l'environnement atmosphérique primitif, et en retraçant, grâce aux analyses de paléosols, l'évolution des abondances de CO₂ et de O₂ dans le temps. Cette étude nous aide à connaître avec plus de précision les conditions terrestres tout au long de l'histoire afin de pouvoir recréer en laboratoire le plus fidèlement possible les conditions atmosphériques de la planète à différents âges jusqu'au présent.

Le second chapitre passe en revue les données publiées relatives à la fixation de l'azote sur la Terre actuelle et sur la Terre primitive. Il regroupe les connaissances disponibles sur la fixation de l'azote dans notre présente atmosphère à partir de données contemporaines, rassemble les études théoriques et expérimentales réalisées en ce qui concerne la Terre primitive afin de mettre en évidence la participation actuelle des décharges électriques dans l'approvisionnement en azote réactif mais également de souligner l'hypothèse que ces phénomènes atmosphériques auraient pu être également une source de fixation de l'azote dans le passé.

Si les décharges électriques dans l'atmosphère peuvent et ont hypothétiquement pu produire de l'azote réactif sous la forme d'oxydes d'azote sur la Terre, il semble indispensable d'avoir une connaissance suffisante de ces phénomènes électriques qui sont générés durant les orages. C'est pourquoi le troisième chapitre est consacré à une description des processus de formation de ces décharges atmosphériques (éclairs et décharge corona de pointe) ainsi que leurs caractéristiques physiques principales. Cette analyse nous permet de comprendre le fonctionnement de tels processus, mais également de pouvoir les simuler dans nos expériences de manière la plus analogique.

L'avant-dernier chapitre expose finalement la nouvelle approche expérimentale que nous avons développée pour mener à bien l'étude de la fixation abiotique de l'azote par les éclairs et les décharges corona de pointe durant l'évolution de l'atmosphère. Dans cette partie, il y est décrit le dispositif expérimental et la méthodologie des simulations en laboratoire. L'utilisation d'appareils et de matériels spécifiques m'a permis de procéder à la préparation des atmosphères terrestres "neutres" et oxydées, à leurs irradiations par plasmas chaud et froid simulant les décharges électriques, puis aux analyses qualitative et quantitative des mélanges gazeux finaux afin d'identifier les produits azotés formés et d'estimer leurs taux de production. Les résultats obtenus pour l'ensemble des expériences réalisées qui regroupe, pour chaque décharge, toute une gamme de compositions gazeuses de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ sont exposés et analysés pour chaque condition de simulation expérimentale. Finalement, nous tentons de donner une interprétation des estimations en laboratoire en les intégrant dans l'étude globale de la fixation d'azote durant tout le développement de la Terre. Une dernière section conclusive dégage les principaux aboutissements de ce travail et propose de possibles perspectives.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CHAPITRE I- LA TERRE ET SON EVOLUTION

DANS L'HISTOIRE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

I.1- Echelle des temps géologiques

Pour pouvoir se repérer dans la chronologie des événements qui ont pu marquer l'histoire de la Terre, il est tout d'abord nécessaire de se repérer par rapport au temps et par conséquent de se familiariser avec l'échelle des temps géologiques qui a été élaborée pour la planète.

L'échelle des temps géologiques représentée en figure 1.1 est basée sur des centaines d'années de travail effectué par des géologues retraçant les couches de roches, déterminant les types de roches et de fossiles, les mettant en corrélation avec les traceurs radiogéniques sur des roches ignées et en regroupant les données des séquences sédimentaires à travers le monde. L'échelle a donc été divisée selon les changements majeurs dans les types de roches et selon l'apparition et la disparition de groupes de fossiles d'une couche à l'autre. Quelques limites dans l'échelle correspondent à la soudaine extinction d'une fraction importante d'espèces vivantes. Les périodes ont souvent été nommées d'après des régions spécifiques dans lesquelles la première ou la plus célèbre séquence particulière de roches a été trouvée. Par exemple, la période du Jurassique doit son appellation à une exposition de roches calcaires dans les montagnes du Jura. Une hiérarchie de divisions est employée dans l'appellation des couches rocheuses : éon, ère, période, époque et âge, des plus grandes aux plus petites divisions. Les éons sont divisés selon les transitions majeures dans le registre des roches. La transition entre l'Hadéen et l'Archéen à -3.8 milliards d'années marque l'apparition des plus vieilles roches sédimentaires sur Terre ; celle de l'Archéen et du Protérozoïque à -2.5 milliards d'années avait été originellement fixée à l'âge des plus anciens fossiles stromatolites perceptibles, restes de certaines espèces de colonies de bactéries. Des évidences fossiles plus anciennes de vie ont maintenant été découvertes. La transition du Protérozoïque au Phanérozoïque, à -540 millions d'années approximativement, décrit une rapide diversification et complexification dans les formes de vie sur Terre. Les ères sont de plus fines divisions plus étroitement associées à l'apparition de certains groupes fossiles et ont été employées avant la séparation temporelle en éons. La limite du Paléozoïque-Mésozoïque est située au commencement de la prédominance des dinosaures dans les registres fossiles ; celle du Mésozoïque au Cénozoïque marque la soudaine disparition des dinosaures et la

prolifération des mammifères. Les périodes, encore de plus petites divisions, datent des tentatives du XIX^{ème} siècle à compartimenter l'histoire de la Terre, comme une pièce théâtrale en trois actes : Primaire, Secondaire et Tertiaire, avec seulement ce dernier survivant dans l'usage courant. Enfin, les époques et âges représentent de petits groupes d'unités stratigraphiques pour lesquelles des variations de nomenclature d'un continent à l'autre sont permises.

EON	ERES	PERIODES (Ma)
PHANEROZOIQUE	Cénozoïque	Quaternaire (IV) 1.8
		Tertiaire (III) 65
		Crétacé 135
	Mésozoïque	Jurassique 200
		Trias 245
		Permien 285
		Carbonifère 355
	Paléozoïque	Dévonien 410
		Silurien 430
		OrdoVICIEN 500
		Cambrien 540
		Protérozoïque 2500
		Archéen 3800
Hadéen 4550		
PRECAMBRIEN		

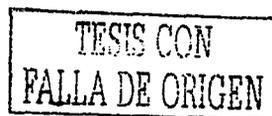
ERE CENOZOIQUE	
(IV)	Holocène 0.011
	Pléistocène 1.8
(III)	Pliocène 5
	Miocène 23
	Oligocène 35
	Eocène 54
	Paléocène

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 1.1- Echelle des temps géologiques. La table de gauche s'étend à travers l'histoire de la Terre avec des temps avant le présent indiqués en millions d'années. Le tableau de droite est une expansion des 65 derniers millions d'années de l'histoire terrestre, correspondant à l'époque de l'extinction des dinosaures.

Ce chapitre introductif résume brièvement les étapes de l'évolution de la Terre et les événements qui ont pu marquer ces différentes périodes géologiques afin d'avoir une vision globale, un survol de l'histoire de notre planète.

I.2- La Terre durant le Précambrien



I.2.1- L'Hadéen

L'Hadéen se réfère à la période qui s'étend depuis la formation de la Terre, il y a environ 4.56 milliards d'années, jusqu'à l'âge de formation des plus vieilles roches actuellement encore existantes, il y a approximativement 3.8 à 4.0 milliards d'années (se reporter à l'échelle des temps géologiques de la figure 1.1). Le terme *Hadéen*, se référant dans son interprétation grecque à l'enfer, suggère un environnement terrestre primitif très hostile. En effet, certaines évidences de cette ère géologique témoignent d'une Terre très chaude et extrêmement active, avec une activité volcanique forte et répandue et de fréquents impacts de débris extraterrestres issus de la formation des planètes. Cette époque inclut la formation de la Terre à partir de petits planétésimaux, les réarrangements dramatiques internes tels que la formation du noyau, la création de l'océan et de l'atmosphère primordiale ainsi que l'origine de notre satellite, la Lune. Les forces qui agissaient sur la Terre étaient essentiellement les mêmes que celles agissant sur Mars et Vénus, notre planète ne se distinguant pratiquement pas de ses deux voisines durant cette période. Chaque planète possédait initialement une surface de silicates en fusion ou presque en fusion qui par la suite s'est refroidie pour former une croûte solide. Les trois planètes avaient une atmosphère dominée par du dioxyde de carbone (CO₂). Certaines évidences montrent que chaque planète avait de l'eau liquide à sa surface durant une portion de l'ère hadéenne. Le plus important, reste qu'aucun signe de vie ne pouvait être présent sur aucune des trois planètes, les conditions étant trop hostiles et instables pour permettre à une quelconque forme de vie d'apparaître et de se maintenir, excepté sur Terre vers la fin de l'Hadéen, et peut-être vers la même période sur Mars (Lunine, 1999). Il convient tout de même d'ajouter que les observations récentes de planètes extrasolaires, géantes gazeuses proches de leur étoile, impliquerait un phénomène de migration orbitale pour expliquer cette troublante proximité qui, dans les années à venir pourrait remettre en cause le scénario de formation de notre Système Solaire, et, par conséquent, on pourrait être amené à reconsidérer les similitudes entre la Terre, Mars et Venus au début de leur formation.

La fin de l'Hadéen s'est caractérisée par une chute du taux d'impacts lorsque les planètes du Système Solaire ont balayé la plupart des débris restants. Sur Terre, elle s'est caractérisée par la stabilisation de l'océan d'eau liquide et l'accumulation de fragments solides de la croûte altérés chimiquement qui se sont repartis au-dessus du niveau des mers, donnant lieu aux pro-continentes. C'est probablement durant cette période, il y a environ 4 milliards

d'années, que la vie sur la Terre a commencé à apparaître et persister sans interruption. La vie aurait pu également se développer sur Mars et peut-être même sur Vénus, mais au-delà de l'Hadéenne, l'évolution sur Terre a divergé de celle de ses deux autres sœurs en ce qui concerne son atmosphère, sa surface, et son abondance croissante d'êtres vivants.

Dans ce qui suit, il est résumé les événements principaux qui ont eu lieu dans l'ère hadéenne.



a) Accrétion : début de la formation de la Terre

Lorsque le matériel s'ajoute aux planètes en formation par collisions (petits morceaux de roches s'agglomérant pour former des roches plus grandes), l'énergie cinétique de l'impact est convertie en chaleur. La chaleur additionnée par unité de matériel dans les couches extérieures de la planète en croissance est égale à la moitié de l'énergie potentielle gravitationnelle perdue pour chaque kilogramme. L'énergie potentielle est proportionnelle à la densité et au rayon de chaque planète en expansion ce qui définit le puits gravitationnel dans lequel le matériel tombe. Par conséquent, parmi les planètes telluriques, les deux plus grandes, la Terre et Vénus, furent les plus chauffées, Mercure et Mars, les moins. Deux importantes implications sont la taille moyenne des planétésimaux impactant à la fin de l'accrétion et le temps d'assemblage. En effet, plus les objets sont grands et plus ils déposent leur énergie en profondeur dans la planète en croissance. De même, plus le temps d'assemblage est long est plus de quantité de chaleur issue des impacts s'échappe à la surface de la planète, créant globalement de plus basses températures (Lewis et Prinn, 1984).

b) Première différenciation après accrétion

Dans le cas idéal où une planète s'agglomère à partir d'objets homogènes, les températures des couches consécutives s'accroissent en proportion du carré de leurs distances au centre. Le centre de la planète est froid, tandis que la température des couches extérieures est de plus en plus élevée. Il faut un certain temps pour que la chaleur superficielle des impacts se propage suffisamment pour atteindre les régions centrales. Lorsque la planète se rapproche de sa taille finale, c'est sa surface qui atteint d'abord la température de fusion, ce qui provoque l'apparition de laves liquides, d'abord surtout aux points d'impacts, puis peut-être sur la surface de toute la planète. La Terre avait déjà pratiquement atteint sa masse finale, lorsque la haute température des couches extérieures s'est propagée vers le centre, suffisamment pour liquéfier les particules de fer qui étaient mélangées aux silicates, et les séparer des silicates plus légers dans toute la masse de la Terre (Lewis et Prinn, 1984).

c) Formation du noyau de fer

Pas plus de 100 millions d'années après la période d'accrétion, la Terre devait avoir atteint sa taille actuelle. Les températures internes étaient suffisamment élevées pour permettre la fusion partielle de silicates solides et de fer. Le fer fond à une température de quelques centaines de degrés au-dessous du point de fusion du constituant majoritaire des silicates terrestres, le silicate de magnésium, et devrait migrer vers le centre de la Terre en raison de sa densité plus élevée. Cependant, pour expliquer la formation du noyau de fer, l'un des mécanismes plausibles implique qu'une fraction importante de silicates ait également fondu pour permettre au fer plus dense de se séparer facilement du matériel environnant et par conséquent de pouvoir aussi migrer vers le noyau. Durant la formation de ce noyau de fer, de l'énergie gravitationnelle est libérée. Le contenu total en fer de la Terre correspond à 32 % de la masse de la planète et la densité du fer est environ 50 % plus élevée que celle des silicates et ainsi le processus de différenciation a libéré une quantité d'énergie proche de l'énergie totale de la Terre impliquée lors de l'accrétion. Ceci a indubitablement aidé à assurer la fusion des couches supérieures de la Terre durant cette période.

La séparation du noyau à partir du manteau, ou autrement dit la formation du noyau, s'est probablement réalisée durant les 100 premiers millions d'années de l'histoire de la Terre, coïncidant avec les dernières étapes de l'accrétion (Lunine, 1999).

d) Formation de la Lune

L'origine de la Lune a toujours été problématique parce que notre satellite est exceptionnellement grand par rapport à la Terre et se déplace en orbite quasi circulaire. La capture de la Lune après sa formation est possible mais extrêmement improbable dans le cadre d'une telle orbite. La seconde option qui serait sa formation simultanée à celle de la Terre s'avère peu probable lorsqu'on essaie de modéliser théoriquement par calcul ce processus. Enfin, l'option d'une fission au cours de laquelle la Lune se serait détachée d'une Terre en fusion tournant rapidement pose quelques problèmes avec la plausibilité physique. Cependant les deux dernières options ne sont pas à exclure complètement des explications théoriques.

C'est lors de l'analyse d'échantillons de roches et de poussières lunaires prélevés durant les missions Apollo que l'on a pu mettre en place les pièces du puzzle pour expliquer la formation de notre satellite et exclure les trois précédents modèles. En effet, l'analyse des roches lunaires a montré une composition plus proche de celle du manteau terrestre que des météorites primitifs. Dans une vision très simplifiée, on pourrait obtenir du matériel lunaire en prenant des roches du manteau terrestre, en les chauffant à des températures auxquelles elles

puissent se vaporiser et en recondensant seulement les constituants les moins volatils. C'est ainsi que dans le milieu des années 80, les scientifiques ont considéré que la Lune pouvait être le produit d'une énorme collision entre la Terre et un autre corps de taille planétaire, et de récentes simulations par ordinateur de l'impact d'une planète de la taille de Mars avec la Terre ont confirmé cette idée (Melosh *et al.*, 1993). Les conditions dans le Système Solaire primitif étaient appropriées pour l'accomplissement d'un tel événement catastrophique. Au départ, les planétésimaux étaient petits et pratiquement en orbites circulaires ce qui engendrait des collisions légères permettant l'accrétion. Lorsque les planètes ont augmenté de taille par accrétion des planétésimaux, des passages proches d'objets plus grands ont modifié les orbites pour les rendre elliptiques et par conséquent ont augmenté les vitesses relatives de collisions. Durant la période où les planètes se sont formées, leurs rencontres avec des objets extraterrestres se déplaçant à grandes vitesses sur des orbites hautement elliptiques ont provoqué bien souvent des collisions catastrophiques.

L'origine de l'objet impacteur qui a heurté notre planète reste un mystère, cependant des études géochimiques de la Lune suggèrent que ce corps planétaire devait posséder une composition similaire à celle du manteau terrestre. Le bombardement lunaire a très probablement eu lieu extrêmement tôt dans l'histoire de la Terre, il y a environ 4.5 milliards d'années ou même avant si on se réfère à la datation radioisotopique des plus anciennes roches de la Lune trouvées dans les provinces montagneuses du satellite.

e) Origine de l'atmosphère, de l'océan et du réservoir organique

Durant la période d'accrétion et de formation du noyau, l'atmosphère la plus primaire de la Terre était un nuage de vapeur de silicates entourant la planète. Lorsque l'accrétion et la formation du noyau ont pris fin, la surface s'est refroidie et la vapeur de silicates a condensé pour former la roche en fusion et la roche solide. Si ce processus s'est terminé assez tôt, ce qui reste incertain, la Terre aurait été enveloppée d'un reste d'une atmosphère primordiale constituée d'hydrogène moléculaire et de faibles quantités d'autres gaz. Rapidement, cette atmosphère primordiale aurait été balayée par le fort vent solaire ou par les impacts géants durant la période de bombardement intense et par échappement hydrodynamique (Owen, 1992), et par conséquent aurait eu peu de conséquences dans l'histoire de la Terre. Les modèles d'accrétion suggèrent qu'une atmosphère et un océan stables aurait pu exister vers - 4.4 milliards d'années (Chang, 1994). Quelle est donc l'origine des gaz qui ont composé l'atmosphère permanente ?

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

• L'apport endogène : le dégazage sous forme de composés-traces piégés dans les roches à l'intérieur de la Terre a pu libérer dans l'atmosphère et en surface du sulfure d'hydrogène, du dioxyde de carbone et une large quantité d'eau (tous originellement dissous dans l'océan magmatique primitif). Ce matériel volatil n'a pu être fourni à proximité de la Terre en formation puisque les températures y étaient trop élevées pour que l'eau condense. Plus probablement, il proviendrait de l'extérieur, plus loin dans le Système Solaire en formation.

• L'apport exogène : les impacts d'objets en provenance du Système Solaire extérieur, plus précisément des comètes, étaient riches en glace d'eau, en composés organiques, en dioxyde de carbone, monoxyde de carbone ainsi qu'en ammoniac. Les comètes sont des planétésimaux glacés provenant de la zone des planètes géantes. Les orbites des comètes auraient été perturbées par la croissance de ces planètes, elles auraient alors coupé les orbites planétaires et les comètes seraient entrées en collision avec les planètes telluriques. Dans le début de l'histoire de la Terre, durant les quelques premiers 100 millions d'années, la fraction volatile des comètes, constituée par 80 % de vapeur d'eau, aurait pu épisodiquement être incorporée dans l'atmosphère sous forme de poussières cométaires en quantité notable. Lorsque la Terre s'est refroidie, après la formation du noyau et l'événement catastrophique donnant naissance à la Lune, l'eau aurait pu condenser pour former des océans.

L'océan global de la Terre correspond à environ 10^{21} kilogrammes d'eau. Une comète typique contient peut-être 10^{15} kilogrammes d'eau, par conséquent il faudrait seulement 10^6 impacts cométaires pour fournir l'inventaire en eau présente actuellement sur la Terre. Ceci ne paraît pas un nombre déraisonnable si l'on se base sur les estimations du nombre total de comètes existantes, puisqu'il représenterait seulement une faible fraction de la quantité probablement présente dans le Système Solaire primitif et puisqu'on estime que les bombardements étaient beaucoup plus intenses autrefois. D'où l'hypothèse que les chutes de comètes sur Terre auraient pu contribuer à la composition actuelle de son atmosphère et de ses océans, en particulier la glace des comètes aurait pu apporter l'eau des océans. Cependant lorsqu'il a été mesuré le rapport deutérium/hydrogène dans les glaces de quelques comètes (comète de Halley, Hyakutake et Hale-Bopp), il a été observé que ce rapport est deux fois plus important que celui mesuré dans l'eau terrestre (Bockelee-Morvan *et al.*, 1998 ; Meier *et al.*, 1998 (a), 1998 (b)). Ces résultats contredisent ainsi la précédente hypothèse selon laquelle des impacts de comètes auraient contribué de façon importante à la formation des océans terrestres. Ceci suggérerait donc une autre origine pour l'eau terrestre, peut-être à partir de météorites carbonées. Mais cette conclusion n'est pas définitive puisqu'elle est basée sur l'étude du deutérium dans seulement 3 comètes, toute à longue période, provenant du nuage

de Oort. On ignore tout de ce rapport pour les comètes à courte période, qui ont probablement été plus nombreuses à percuter la Terre, et qui ont suivi une histoire différente.

S'il est remis en cause l'implication des comètes dans l'apport de l'eau totale sur Terre, cela n'exclut pas un rôle majeur de la matière cométaire dans l'évolution prébiotique terrestre et l'origine de la vie. En effet, il est possible que les comètes aient pu approvisionner la Terre en dioxyde de carbone (CO_2), monoxyde de carbone (CO), méthane (CH_4), ammoniac (NH_3), azote (N_2), et autres gaz. CO_2 a pu être également disponible à partir des roches du manteau. L'atmosphère primitive était donc probablement constituée en majorité de CO_2 après condensation de l'eau. L'oxygène moléculaire ne se rencontre pas dans les comètes, est pratiquement absent dans Mars et Vénus, et très probablement l'était également dans l'atmosphère primordiale. Les minéraux présents dans les roches anciennes auraient été instables dans une atmosphère oxygénique.

Les comètes n'ont probablement pas constitué l'unique source du contenu des atmosphères telluriques. En effet, les chondrites carbonées sont constituées de composés organiques, d'azote et d'autres éléments volatiles. Cependant l'abondance de ces constituants est relativement réduite comparée à celle des comètes. Les comètes ont donc probablement contribué davantage à la composition initiale de l'atmosphère que les météorites chondritiques (Owen et Bar-Nun, 1995).

Il est supposé que la majorité du matériel cométaire et météoritique s'est fragmenté dans la proto-atmosphère et a heurté la surface de la Terre avec de faibles vitesses. Par conséquent, une partie importante des molécules organiques présentes dans les comètes et les météorites a pu être préservée malgré le choc et être transportée intacte à la surface de la planète. L'océan primitif aurait donc pu être alimenté en composés organiques plus ou moins complexes, tels que les acides aminés, observés dans les météorites. Lorsque le taux d'impact a commencé à diminuer et que la surface terrestre a commencé à se stabiliser, le matériel nécessaire pour initier une biosphère était probablement en place.

f) Formation des premières roches continentales stables

Même après que la croûte terrestre primitive se soit stabilisée, la fréquence des impacts et l'activité convective vigoureuse du manteau ont inhibé la préservation du matériel de la croûte dans le temps. La croûte primordiale devait avoir une composition assez similaire à celle de la croûte océanique actuelle, relativement réduite en magnésium par rapport à la composition du manteau. Une croûte du type continental requiert des cycles répétés de basaltes de la croûte, avec séparation du silicium et d'autres éléments du magnésium et par conséquent n'a pu être définitivement mise en place que plus tard.

Les plus anciens échantillons de roches sédimentaires terrestres datent d'approximativement -4.0 milliards d'années. Ils ont été découverts dans le Nord du Canada et sont des composites de roches *ferromagnésiennes* (riches en fer et magnésium) et *felsiques* (riches en magnésium, moins riches en fer, plus abondants en silicium). Les premières sont typiques des basaltes océaniques, les dernières des roches du type continental. Ces échantillons mettent en évidence qu'ils ont été métamorphosés (soumis à des épisodes de pression modérée et haute température) ce qui suggère un développement sous et dans la croûte basaltique primitive. Dans ces roches, on trouve également des cailloux arrondis qui semblent avoir une origine sédimentaire, c'est à dire déposés dans un environnement contenant de l'eau sous forme liquide. Les régions où l'on trouve ces roches semblent être les vestiges des continents les plus anciens. Elles indiquent qu'une croûte de type continental, flottant à la surface d'un manteau plus dense, a commencé à se former au moins 500 millions d'années environ après la formation de la Terre ; on ignore encore si les continents ont pu se former plus tôt (Lunine, 1999).

La Terre hadéenne, extrêmement différente de notre planète actuelle, a préparé l'étape qui allait suivre, l'ère archéenne. La stabilité croissante de l'environnement terrestre a caractérisé la transition de l'ère de l'Hadéen vers l'ère de l'Archéen.

I.2.2- L'Archéen

La fin de l'Hadéen et le commencement de l'Archéen sont définis et caractérisés par les plus vieux échantillons de roches sédimentaires trouvés sur Terre, âgés de 3.9 milliards d'années. Au début de l'Archéen, la Terre avait une atmosphère riche en dioxyde de carbone (voir la partie I.4), avec un peu d'azote, peut-être des traces de méthane, très peu d'oxygène, et de l'eau liquide stable à sa surface. La convection du manteau avait commencé à produire des basaltes océaniques et des roches granitiques du type continental. Le taux d'impacts d'astéroïdes et de fragments cométaires avait commencé à diminuer significativement.

a) Les premières traces de vie

La première trace de vie sur la Terre est probablement présente dans d'anciens rochers sédimentaires du Groenland vieux de 3.8 milliards d'années.

Il y a 3.5 milliards d'années, les roches présentes dans les sédiments anciens ont enregistré l'évidence de vie. Dans des roches originaires du continent australien, les empreintes des microfossiles âgés de 3.465 milliards d'années seraient très similaires aux

cyanobactéries actuelles (Schopf, 1983 ; Schopf et Packer, 1987 ; Schopf *et al.*, 2002). Mais cette évidence a été mise en doute (Brasier, *et al.*, 2002). Une autre preuve existe encore plus loin dans le temps, puisqu'elle montrerait la présence de cyanobactéries à -3.8 milliards d'années (Schopf, 2000). De même, des études sur les caractéristiques isotopiques du graphite contenu dans les roches d'Isua (au Sud-ouest du Groenland) vieilles de 3.8 milliards d'années ont suggéré la présence d'une vaste communauté microbienne au début de l'Archéen et par conséquent que la vie sur Terre serait apparue il y a au moins 3.8 milliards d'années (Mojzsis *et al.*, 1996). Cependant, récemment ces résultats ont été mis en doute par de nouvelles observations de ces roches (Van Zuilen *et al.*, 2002). Il a été également trouvé de nombreuses traces fossiles, les stromatolites âgés d'environ 3.5 milliards d'années (Schopf et Packer, 1987). Les stromatolites sont des roches stratifiées formées par le tapis de colonies de bactéries photosynthétiques. Si l'interprétation est correcte, la vie sur Terre était présente à cette date, si ce n'est même quelques temps auparavant, car de telles bactéries sont considérées déjà comme des organismes bien développés. Il est donc fortement spéculé que la vie est apparue sur Terre entre -3.8 et -3.5 milliards d'années. Et si la vie a pu apparaître quelques temps auparavant, durant la première partie de l'histoire de la Terre, elle n'a probablement pas pu survivre jusqu'à la fin du grand bombardement, les impacts d'objets excédant 440 km de diamètre ayant sûrement vaporisé entièrement l'océan, stérilisant ainsi la planète jusqu'à ~-3.8 milliards d'années, avec peut-être pour seule exception des organismes vivant dans les sédiments ou les systèmes sous-marins comme les sources hydrothermales (Kasting, 1993).

Il apparaît donc qu'aussitôt que la Terre a été libérée du chaos de l'accrétion, de la formation du noyau, et des impacts, la vie a pu émerger à sa surface. Cette forme de vie archéenne semble être basée sur les cellules les plus simples appelées *procaryotes*. Les cellules eucaryotes plus complexes ne seraient apparues que plus tard, soit vers la fin de l'Archéen (~-2.7 milliards d'années), soit durant le Protérozoïque. Les cellules procaryotes se sont probablement formées avant -3.5 milliards d'années d'après les évidences fossiles en Australie. Les preuves isotopiques prédisent quant à elles que ces organismes ont pu émerger avant -3.9 milliards d'années, cependant après la formation de l'océan il y a 4 milliards d'années ou plus tôt. Le facteur limitant a été probablement le taux d'impacts géants : si l'environnement primitif terrestre était instable à cause de la grande fréquence de tels impacts, alors il était peu probable que des structures cellulaires puissent se former (Lunine, 1999).

b) La formation des protocontinents

A partir d'il y a 3.2 milliards d'années environ jusqu'à la fin de l'Archéen (il y a 2.5 milliards d'années), les roches de composition moderne granitique ont fait leur apparition sur Terre. La formation des masses continentales a eu une profonde influence sur l'histoire consécutive de la Terre. L'altération des granites continentaux fournit la première étape essentielle du transport du CO₂ atmosphérique dans les océans et sa séquestration sous forme de carbonates. Les continents ont probablement déterminé en grande mesure le scénario de la tectonique des plaques. Ils modulent le climat et le flux de chaleur interne à travers des cycles d'unification en des simples supercontinents et de rupture en des superficies terrestres dispersées. De plus, contrairement à la croûte océanique qui est détruite et recréée sur des courtes échelles de temps dans l'histoire de la Terre, les continents préservent un ancien registre de l'évolution géologique et biologique de notre planète. Enfin, les continents ont fourni un environnement pour la vie complexe, il y a environ 0.5 milliards d'années, sur lequel la nature de la survie des êtres vivants a différé drastiquement de celle développée dans l'océan.

L'un des modèles postulés pour la formation des masses continentales durant l'Archéen spécule que la tectonique des plaques a impliqué un recyclage rapide de la croûte océanique et des petites plaques continentales, produits de la fusion partielle des zones de subduction basaltiques. Ces plaques auraient été plus chaudes que les masses de subductions actuelles à des profondeurs comparables. Pour cette raison, la fusion des zones de subductions archéennes se serait effectuée à des profondeurs plus superficielles et avant leur complète déshydratation. Sous ces conditions, les produits de fusion auraient été un ensemble de roches constituées exceptionnellement de granites riches en sodium (Taylor et McLennan, 1995). La petite taille des continents dans l'Archéen a limité la longueur et la taille des systèmes riverains, expliquant la pauvre diversité et variété de formes des sédiments.

c) La transition Archéen-Protérozoïque

Au fur et à mesure de la progression dans l'ère archéenne, le flux de chaleur venu de l'intérieur de la Terre a diminué et la surface occupée par les continents en croissance a augmenté. Le plus faible flux de chaleur a dû favoriser l'évolution vers de plus larges plaques, typiques de celles caractérisant la surface actuelle de notre planète. La transition Archéen-Protérozoïque reflète un changement dans la composition géochimique de la croûte continentale, les granites riches en potassium commençant à apparaître et à dominer et la concentration en éléments radioactifs augmentant dans sa partie supérieure (Lunine, 1999). Elle caractériserait également un accroissement réel du volume de la croûte continentale. En

effet, une des interprétations des données isotopiques et élémentaires dans les roches continentales serait une augmentation du volume du matériel continental de 10 à 20 % de la valeur actuelle, il y a environ 3.2 milliards d'années, jusqu'à 60 % à la fin de l'Archéen, il y a 2.5 milliards d'années (Taylor et McLennan, 1995). Mais cela reste controversé puisque d'autres études suggèrent que 40 % du volume continental actuel était déjà présent très tôt dans l'Archéen.

Il est important d'ajouter que la présence d'un océan profond aurait été nécessaire sur la Terre archéenne pour assurer la production de granites à grande échelle, ou autrement dit pour permettre la formation de continents stables ; et cette abondance en eau est sans doute la raison pour laquelle la Terre est la seule planète observée constituée de granite et de continents (Campbell et Taylor, 1983).

Du point de vue de l'évolution de la vie, la croissance des continents a ouvert de nouveaux environnements pour le développement des organismes, mais il faudra cependant encore 2 milliards d'années pour que la vie prenne totalement avantage des vastes espaces terrestres.

1.2.3- Le Protérozoïque

Lorsque l'ère du Protérozoïque a débuté, l'augmentation de la photosynthèse, reflétant l'abondance de vie croissante, a déclenché un changement de la composition de l'atmosphère vers un environnement riche en oxygène. Ceci a engendré une profonde altération dans la nature de la vie cellulaire, condition préalable pour le développement des écosystèmes continentaux actuels.

Le protérozoïque se distingue donc des deux précédentes ères par le changement le plus fondamental dans l'évolution de la surface terrestre et de son atmosphère : la révolution de l'oxygène, événement caractérisant la diminution des niveaux du dioxyde de carbone et l'élévation du niveau de l'oxygène moléculaire (O₂). En conséquence, la nature chimique de l'atmosphère et ses interactions avec les systèmes vivants a changé drastiquement. Dans cette partie nous ne développerons pas davantage l'évolution de l'atmosphère terrestre et l'apparition de l'oxygène, ce sujet faisant l'étude de la partie I.4.

L'avènement de l'oxygène a apparemment conduit à la propagation et la diversification prospères d'un nouveau type de cellule. Vers -2 milliards d'années, il existe des évidences fossiles de la présence de cellules eucaryotes, cellules complexes dans laquelle la fonction cellulaire est divisée en zones individuelles séparées par des membranes. Le

matériel génétique est isolé dans un noyau, et d'autres structures, appelées organelles, occupent l'espace cytoplasmique : les plastides (ou chloroplastes) dans les plantes, qui sont les sites de la photosynthèse, et les mitochondries dans lesquelles se réalisent les processus respiratoires (figure 1.2).

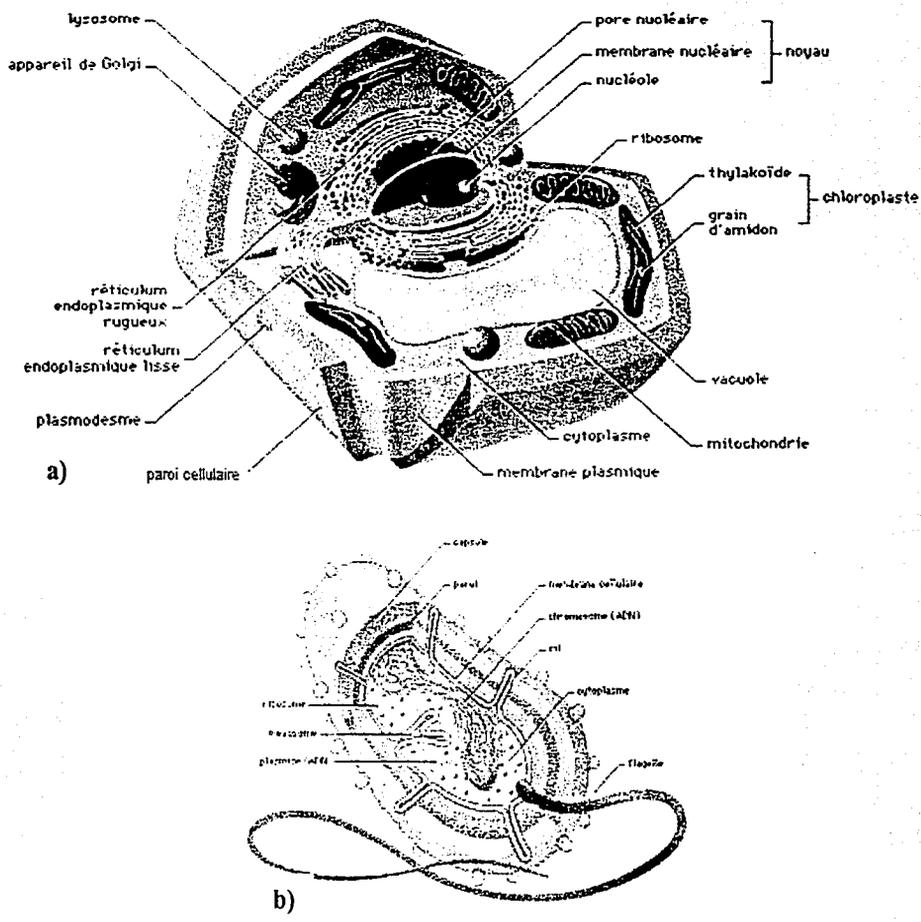


Fig. 1.2- Diagramme schématique (a) d'une cellule eucaryote type végétal, (b) d'une cellule procaryote de bactérie. Pour comparaison, une cellule eucaryote est 10 à 100 fois plus grande qu'une cellule procaryote (dont les dimensions sont de l'ordre du micron), et reproduit des processus plus complexes qui assurent la présence d'un noyau et d'organelles. La cellule procaryote est illustrée par la bactérie et se caractérise par une structure simple constituée de cytoplasme (milieu aqueux salé contenant des protéines) dans lequel est contenue une boucle d'ADN, et de ribosomes, structures renfermant l'ARN pour la production de protéines. La cellule eucaryote possède une structure beaucoup plus complexe, l'information génétique étant stockée dans un noyau et l'agencement cellulaire se divisant en organelles (plastides ou chloroplastes, et mitochondries) et autres formations.

En réalité, il reste encore incertain que les premiers eucaryotes aient attendu jusqu'à il y a 2 milliards d'années pour apparaître, bien qu'il n'existe pas d'évidences fossiles plus anciennes. Après comparaison des structures génétiques des procaryotes et eucaryotes, il a même été proposé que l'origine de ces derniers ait pu dater de -3 milliards d'années. Cependant cette interprétation de données reste controversée et la plupart des biologistes argumentent pour une origine probable autour de -2 milliards d'années.

Margulis (1986) a proposé que la cellule eucaryote ait été le résultat d'associations symbiotiques entre différents types de bactéries. Probablement, dans le milieu du Protérozoïque, lorsque le métabolisme en aérobie a été réalisable, des associations symbiotiques entre des bactéries aérobies, des cyanobactéries, et de plus grandes bactéries ont généré des organismes combinés qui ont survécu et prospéré pour finalement devenir complètement dépendants intérieurement de telle façon que les cellules résultantes ont donné naissance aux eucaryotes que nous connaissons actuellement.

L'émergence des eucaryotes aérobies a continué sa lancée vers la diversité morphologique, et les premières colonies de cellules eucaryotes ont évolué vers les premiers organismes pluricellulaires, les plantes et les animaux. A la fin du Protérozoïque, (il y a environ 0.5 milliards d'années), l'atmosphère riche en O₂, pauvre en CO₂ a maintenu (et a été maintenue par) une grande variété d'organismes eucaryotes pluricellulaires.

I.3- La Terre durant le Phanérozoïque

Il serait trop long d'énumérer les événements de chaque période, le Phanérozoïque correspondant à l'éon le plus subdivisé (se référer à la figure 1.1) principalement à cause de l'enchaînement rapide de changements dans les systèmes vivants. L'une des caractéristiques principales du Phanérozoïque est l'apparition de nombreux organismes pluricellulaires dans les registres fossiles. Dans l'environnement phanérozoïque, la vie commence à occuper tous les "nids" envisageables sur les terres, dans l'eau et dans l'air. Géologiquement, la Terre est sous sa forme plus ou moins moderne au commencement de cette ère : la masse continentale est comparable à l'actuelle, la tectonique des plaques opère à peu près comme elle le fait de nos jours et les niveaux d'oxygène sont proches de leurs valeurs présentes.

Les limites entre chaque période du Phanérozoïque sont définies par les épisodes d'extinction, durant lesquels un nombre d'espèces a disparu pour être parfois remplacé par de nouvelles communautés.

La présence d'organismes pluricellulaires n'est pas une nouveauté en soit puisque ces

formes vivantes existaient déjà depuis l'Archéen (par exemple, les algues pluricellulaires ont fait leur apparition dans les traces fossiles peu après les eucaryotes unicellulaires). Cependant dans ces organismes, il y a peu ou pas de spécialisation parmi les cellules, et seulement une communication limitée. Le Phanérozoïque se présente alors comme une révolution biologique où les organismes sont composés de cellules avec des fonctions spécifiques, ces cellules dépendant alors entièrement les unes des autres. Les animaux sont l'expression extrême de cette symbiose complexe, les plantes la manifestant à un degré moindre (Lunine, 1999). L'origine de cette rapide floraison de vie en des entités pluricellulaires diverses et complexes reste encore un mystère. Et l'une des interrogations essentielles de l'énigme c'est de savoir pourquoi il a fallu environ 1 milliard d'années après l'apparition des eucaryotes pour qu'une telle innovation se mette en place et se répande. Les géologues et scientifiques planétaires suggèrent des causes externes. En effet, dans les précédentes décennies, il a été reconnu que les perturbations environnementales peuvent stimuler des changements évolutifs et des extinctions majeurs. De même, il a été proposé que les impacts de fragments d'astéroïdes et de comètes aient pu provoquer les épisodes de grandes extinctions. Suites à ces disparitions, de nouvelles formes de vie se seraient développées pour occuper les niches alors vacantes.

Selon certains biologistes, l'émergence d'une nouvelle lignée de formes vivantes et son élaboration à travers le Phanérozoïque ne nécessite pas seulement des stimuli externes sinon à la fois des changements génétiques internes.

I.4- Evolution chimique de l'atmosphère terrestre

I.4.1-Modèles de l'atmosphère primitive

L'une des questions fondamentales concernant l'origine et l'évolution de l'atmosphère de la Terre se rattache à sa composition chimique primitive. Le problème de la composition de l'atmosphère primitive a attiré énormément l'attention des chimistes, biologistes et planétologues ces trente dernières années en particulier de ceux qui essaient de savoir si un tel environnement primordial aurait pu permettre les synthèses prébiotiques nécessaires pour l'évolution chimique et l'émergence de la vie. A l'heure actuelle cela reste un sujet de controverse et il y a encore des incertitudes quant à l'état d'oxydation de l'environnement atmosphérique primitif. Différents modèles ont été proposés.

a) Modèle d'une atmosphère primitive réductrice

Jusqu'aux milieux des années 70, il était généralement supposé que les composés les plus abondants de l'atmosphère terrestre primitive étaient chimiquement réduits et cet environnement aurait alors été constitué de méthane (CH_4) et d'ammoniac (NH_3) avec peut-être également la présence d'une quantité appréciable d'hydrogène libre (H_2). Différents arguments étaient alors avancés pour justifier cette hypothèse. Pour les astronomes, l'état réduit de l'atmosphère avait été la conséquence du grand excès d'hydrogène qui a dû exister dans la nébuleuse solaire primordiale, laquelle est supposée avoir eu la même composition que le Soleil prédominamment constitué d'hydrogène et d'hélium (Urey, 1952 (a)). Pour les biologistes et géologues intéressés dans l'étude de l'origine de la vie, une atmosphère contenant des composés réduits était nécessaire pour assurer les premières étapes de la formation de molécules organiques prébiotiques. D'autres arguments étaient basés sur le dégazage ou l'émission à la surface planétaire de composés volatils produits dans les profondeurs internes de la Terre. Les processus de dégazage auraient pu générer des composés volatils réduits parce que la présence du fer dans les couches externes de la planète nouvellement formée aurait résulté dans la réduction chimique de tout gaz.

La conception d'une atmosphère réductrice a fait l'étude d'un grand nombre de modélisations théoriques et de recherches expérimentales durant de nombreuses années en raison de son implication dans la synthèse organique, l'étude expérimentale la plus célèbre étant sans aucun doute celle de Miller (1953). Elle a montré qu'une quantité importante de composés organiques prébiotiques, incluant les sucres et les acides aminés, peut être formée par décharge par étincelles dans une atmosphère composée de CH_4 - NH_3 - H_2 - H_2O . Des réactions consécutives entre ces composés pourraient en principe avoir conduit à l'origine de la vie.

Egalement, la possibilité d'un milieu réducteur a été appuyée par la potentialité du méthane (Kasting *et al.*, 1983 ; Kiehl et Dickinson, 1987) et de l'ammoniac (Sagan et Mullen, 1972) à être de puissants gaz à effet de serre. Ils auraient permis de maintenir la Terre chaude pour compenser la plus faible luminosité solaire. En effet, il est estimé que la luminosité du soleil n'atteignait seulement qu'environ 70 à 80 % de sa présente valeur il y a 4.5 milliards d'années (Durham *et al.*, 1989) et par conséquent la température à la surface de la Terre était plus faible qu'actuellement. Cependant, McKay *et al.* (1999) ont suggéré, d'après des calculs de la température en surface et de la température atmosphérique dans la Terre primitive incluant l'effet de serre et l'anti-effet de serre, que ce dernier effet, produit par la présence

possible d'une couche de brume organique due à la photolyse de CH_4 (Sagan et Chyba, 1997), pourrait annuler tout réchauffement par effet de serre.

De même, ce modèle d'un environnement atmosphérique réducteur stable dans la Terre primitive apparaît quelque peu inconcevable car si la Terre avait eu une atmosphère réductrice au tout début de son histoire, celle-ci aurait été perdue rapidement par plusieurs processus :

- par collision de nombreux impacts durant la période d'intenses bombardements (Owen, 1992).
- par oxydation du carbone réduit : selon des modèles photochimiques, toute espèce carbonée réduite dans l'atmosphère aurait été rapidement oxydée par réactions photochimiques impliquant la vapeur d'eau et ses produits de photolyse (Kasting, *et al.* 1983). Le méthane dans l'atmosphère aurait par conséquent été définitivement remplacé par le dioxyde de carbone à partir de -3.8 milliards d'années (Schidlowski, 1978).
- par destruction photochimique du méthane et de l'ammoniac, ces composés n'auraient pas été stables, leurs temps de vie dans une atmosphère prébiologique étant extrêmement courts (Levine, 1982 ; Levine *et al.*, 1982). L'ammoniac aurait été photochimiquement converti en azote moléculaire (forme beaucoup plus stable que NH_3) et en hydrogène en $10^5 - 10^6$ ans, ce qui est une période de temps relativement courte si l'on considère l'âge de la Terre. Le méthane étant moins instable que l'ammoniac, il aurait pu être présent en faibles quantités dans l'atmosphère initiale (Chang *et al.*, 1983).

Pour l'ammoniac, il en résulte donc qu'il n'a très probablement pas été un constituant de l'atmosphère primitive mais que l'azote présent était vraisemblablement sous forme de N_2 (Brandes *et al.*, 1998). En ce qui concerne l'état d'oxydation du carbone, il semblerait que sa forme réduite (CH_4) n'ait pas été suffisamment stable pour qu'elle soit suffisamment abondante.

Néanmoins, le concept d'une atmosphère primitive possiblement constituée de méthane et d'azote reste toujours défendue par un certain nombre de modélistes du climat (Zahnle, 1986 ; Pavlo *et al.*, 2000 ; Kasting *et al.*, 2001).

Ainsi, Lasaga *et al.* (1971) ont proposé l'hypothèse de l'existence d'une nappe de pétrole primordiale recouvrant les océans primitifs ; une telle pellicule aurait été formée par la photopolymérisation de ~ 1 atm de CH_4 . Cependant, cette hypothèse n'est plus défendue de nos jours car il est supposé préférentiellement que l'atmosphère terrestre originelle contenait

de faibles concentrations de méthane (Walker, 1986 ; Kasting, 1993) car une atmosphère fortement réduite est inconsistante avec les connaissances actuelles du manteau, et elle aurait été détruite photo-chimiquement dans une échelle de temps courte comparée à l'accrétion (Holland, 1984 ; Arculus, 1985).

Le problème de l'abondance du méthane dans l'environnement atmosphérique primitif reste en suspens dans le sens où il demeure encore de nombreuses incertitudes quant à son origine dans l'atmosphère, il y a plus de 4 milliards d'années. Elle dépend particulièrement de l'état d'oxydation du magma et, par conséquent, de la composition des gaz volcaniques. Le méthane est favorisé par de basses températures, de fortes pressions et un manteau plus réduit qu'actuellement. Les conditions volcaniques actuelles décrivent un équilibre à 1 200 °C (Mathez, 1984). Si ces conditions ont perduré à travers le temps et, donc, si elles étaient les mêmes dans le passé, il aurait été peu probable que le méthane ait été produit abiotiquement (Zahnle, 1986). Néanmoins, certaines évidences semblent montrer que le manteau était plus réduit dans le passé (Arculus et Delano, 1980 ; Arculus, 1985) et, par conséquent, il serait concevable qu'il ait été en équilibre avec le fer métallique sédimenté dans le noyau en fusion ; le matériel volatile exhalé par dégazage de l'intérieur de la planète et accumulé en surface aurait été réduit par contact prolongé avec le magma chaud contenant de grandes quantités de fer métallique et d'hydrogène (Holland, 1962 ; Walker, 1976), ce qui aurait grandement favorisé la formation de CH₄.

Cependant, de récentes études sur la formation de la Terre suggèrent que la formation du noyau ainsi que l'accrétion se sont déroulées simultanément, et, par conséquent, le fer métallique aurait été supprimé du manteau supérieur (Stevenson, 1990 ; Newsom et Sims, 1991). Les gaz volcaniques aurait donc été réduits (contenant H₂, CH₄ et NH₃) jusqu'à la formation du noyau, puis ils se seraient oxydés assez tôt, vers -4.5 milliards d'années (Kasting, 1993). Ainsi il peut être considéré que les émissions volcaniques de CH₄ aient été négligeables.

Le modèle d'une atmosphère réduite constituée principalement de méthane et d'azote moléculaire comporte donc de nombreuses incertitudes, l'une des plus importantes actuellement étant de savoir si l'état d'oxydation du manteau a changé au cours du temps, ce qui s'avère relativement difficile d'y répondre étant donné que les roches ignées sont rapidement oxydées une fois formées (donc si l'on rencontre au niveau des dorsales océaniques des basaltes qui retiennent leur taux initial en Fe³⁺/Fe²⁺, d'autres plus anciens sont plus oxydés). Pour le moment, aucune hypothèse nous permet de tenir compte d'une importante source de CH₄ et de NH₃ avant l'origine de la vie. Une fois que la vie est apparue,

les deux gaz ont pu être produits lors de processus anaérobies, et ainsi CH_4 aurait été généré directement par des bactéries méthanogènes métabolisant CO_2 et H_2 (Walker, 1977). Le manque d'arguments pour une atmosphère de CH_4 / N_2 ou NH_3 va en faveur de l'hypothèse d'un milieu plus oxydé, qui par conséquent se réfère de nos jours à l'option la plus en accord avec les observations actuelles et les empreintes du passé. C'est pourquoi, dans ce travail, nous avons choisi de nous placer dans le contexte d'une atmosphère originelle plutôt oxydée que réduite, atmosphère de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, que nous qualifierons de milieu "neutre". Dans le terme atmosphère "neutre", on sous-entend atmosphère non-réductrice constituée de l'oxydant CO_2 , avec un état d'oxydation transitoire entre une atmosphère réductrice ($\text{CH}_4 - \text{N}_2$) et une atmosphère oxydée ($\text{O}_2 - \text{N}_2$). Cependant, il est important de préciser que la présence du méthane dans l'environnement atmosphérique primordial et son rôle dans le maintien de la température en surface demeurent encore un sujet de discussion dans la communauté scientifique, un débat sans conclusion définitive, et que par conséquent nous nous basons sur le modèle qui semble actuellement représenter au plus juste les conditions primordiales de la Terre.

b) Modèle d'une atmosphère primitive oxydée

L'idée d'une atmosphère plus oxydée était au départ peu défendue par la communauté scientifique. Seuls quelques-uns, principalement des géologues, différaient de la vision d'une atmosphère réductrice en pensant qu'une atmosphère plus oxydée, contenant du dioxyde de carbone et de l'azote était plus plausible (Abelson, 1966). Et même si les arguments pour une atmosphère réduite étaient nombreux, il n'en excluait pas moins qu'ils étaient définitivement concluants. Par exemple, le fait que la vie existe maintenant sur notre planète ne prouvait en rien que les composés prébiotiques avaient été formés là. Ils pouvaient probablement avoir été formés dans la nébuleuse solaire avant l'origine des planètes et puis s'être accrétés. Également, l'observation des planètes voisines de la Terre, dont les atmosphères présentes sont prédominamment constituées de composés oxydés, pouvait peser en faveur d'une atmosphère terrestre originelle également oxydée. Et finalement, en ce qui concerne le dégazage, si l'on se référait aux gaz nobles, leur abondance présumée dans la Terre primitive était très similaire à celle rencontrée dans les météorites (Signer et Suess, 1963). Par conséquent, les deux avaient dû être liés d'une certaine manière et sachant que les gaz contenus dans les météorites n'apparaissent pas très réduits, cela semblait indiquer que les composés gazeux contenus dans l'atmosphère initiale n'étaient également pas fortement réduits.

A partir de la fin des années 79, l'idée d'une atmosphère primitive relativement oxydée s'est répandue et un certain nombre d'études théoriques ont consisté à corroborer ce nouveau concept. Parmi elles, plusieurs modèles se sont orientés dans l'analyse des effets de la composition atmosphérique sur la température à la surface des planètes (Henderson-Sellers *et al.*, 1980). Il apparaît qu'une atmosphère originelle constituée abondamment de dioxyde de carbone serait capable d'expliquer les données les plus fiables sur la température à la surface de la Terre. Des modèles de convection radiative utilisés pour étudier la structure thermique de l'atmosphère terrestre prédisent qu'une atmosphère stable dense en CO₂ il y a environ 4 milliards d'années aurait permis des températures assez élevées pour assurer la subsistance d'eau liquide en surface (Owen *et al.*, 1979 ; Durham *et al.*, 1989 ; Kasting et Ackerman, 1986 ; Kasting *et al.*, 1984 (a) ; Kasting *et al.*, 1984 (b)). CO₂ aurait pu compenser la faible constante solaire dans la Terre primitive, et plus probablement que NH₃ et CH₄ parce que son temps de vie dans l'atmosphère est beaucoup plus long.

De même, l'argument de la similitude en composition des atmosphères initiales de la Terre, Mars et Vénus s'est confirmé au fur et à mesure des années : les trois planètes telluriques ont probablement été formées de la même manière et approximativement au même moment dans les mêmes régions de la nébuleuse solaire, et par conséquent leurs atmosphères primordiales devaient être semblables ; leurs dissemblances actuelles résultant vraisemblablement d'une évolution distincte du fait de leurs distances différentes par rapport au Soleil et leurs masses distinctes (Durham *et al.*, 1989 ; Hunten, 1993).

Un autre raisonnement en faveur d'une atmosphère riche en dioxyde de carbone se base sur un rapide dégazage de l'intérieur de la Terre. Des calculs dynamiques suggèrent que l'accrétion fut rapide, libérant de la chaleur et provoquant une convection interne importante de la planète. Ces mouvements convectifs à l'intérieur de la Terre auraient déplacé des portions du manteau près de la surface dans une période de temps relativement courte. Le matériel chaud du manteau, exposé à de basses pressions proche de la surface, aurait libéré ses composés volatils (Walker, 1982 ; Lewis et Prinn, 1984). Si le carbone libéré initialement était sous forme de CO₂, CO ou CH₄ cela dépend de l'état d'oxydation du manteau supérieur au moment du dégazage (Holland, 1984 ; Chang, 1983). Cependant, si l'on tient compte du fait que toute espèce réduite dans l'atmosphère aurait été rapidement oxydée par réactions photochimiques impliquant la vapeur d'eau et ses produits de photolyse (d'après des modèles photochimiques de Kuhn et Atreya (1979) ; Kasting *et al.* (1983)), il semble évident que le dégazage rapide aurait généré, peu après la formation de la Terre, un environnement atmosphérique dans lequel le carbone aurait été sous forme oxydée.

Depuis quelques années, l'explication possible d'une atmosphère "neutre" riche en

dioxyde de carbone semble s'orienter vers l'hypothèse de l'apport par les impacts. Les collisions de météorites seraient en effet une source possible des composés volatils présents dans l'atmosphère originelle (Lange et Ahrens, 1982 ; Matsui et Abe, 1986 ; Zahnle *et al.*, 1988). Parce que ces composés volatils sont liés dans les météorites, l'énergie retenue comme chaleur lors de l'impact aurait été suffisante pour vaporiser ces espèces, les libérant pour former une atmosphère. Des composés volatils tels que H₂O, CO₂, N₂, et des gaz nobles sont probablement restés dans l'atmosphère. Dans cette atmosphère originelle des impacts, la pression atmosphérique de la vapeur d'eau est estimée à 0.01 bar (Canuto *et al.*, 1983).

1.4.2- Evolution de l'atmosphère "neutre" (CO₂ - N₂)

L'Origine du CO₂ dans l'atmosphère aurait plusieurs explications plausibles :

1- CO₂ aurait été libéré des volcans : il est suggéré que la composition des gaz volcaniques dans le passé n'aurait pas différé significativement de celle d'aujourd'hui or le dioxyde de carbone est l'un des principaux gaz émis par les volcans actuels (les émanations volcaniques actuelles sont principalement constituées de vapeur d'eau et de CO₂, avec quelques composés mineurs tels que H₂S, N₂, CO, H₂, etc., le gaz carboné majeur étant donc CO₂, le principal azoté étant N₂, (Holland, 1984)). Aussi sur la Terre primitive, le carbone a dû être principalement présent sous forme de CO₂ (Schidlowski, 1978 (b) ; Kasting et Toon, 1989). Cette origine volcanique du dioxyde de carbone est en accord avec les récents calculs dynamiques suggérant que l'accrétion de la planète a été rapide, cette partie étant développée antérieurement dans la partie I.4.1. Selon Kasting et Toon (1989), si le dioxyde de carbone a été libéré des volcans à un taux similaire à celui d'aujourd'hui, une atmosphère de CO₂ de 1 bar se serait accumulée en seulement 20 millions d'années.

2- CO₂ aurait été généré durant l'accrétion à partir de composés volatils contenus dans les planétésimaux solides en retombée dans l'atmosphère, une fraction importante étant libérée par impact (Lange et Ahrens, 1982 ; Holland, 1984, Matsui et Abe, 1986 ; Zahnle *et al.*, 1988). Initialement les réactions avec le fer dans le matériel en retombée ont pu avoir gardé le carbone sous la forme de CH₄ et CO. Une fois que le taux d'accrétion a diminué, ces gaz auraient été oxydés en CO₂ par les radicaux OH produits à partir de la photolyse de l'eau (Kasting *et al.* 1983). De même, les très grands impacts ont pu décarbonater les sédiments riches en carbonates qui existaient, augmentant encore plus la pression partielle du dioxyde de

carbone (Walker, 1985). Egalement, l'accrétion de micrométéorites sur la Terre durant la période d'intense bombardement, source actuellement dominante de matériel extraterrestre accrété par notre planète chaque année, aurait pu enrichir très significativement l'atmosphère primitive en dioxyde de carbone (Maurette *et al.*, 2000).

Il résulte qu'après le grand bombardement, l'atmosphère était probablement dominée par CO₂ et N₂, avec quelques traces de CO, H₂ et des gaz soufrés réduits (Yung et McElroy, 1979 ; Pinto *et al.*, 1980 ; Kasting et Walker, 1981 ; Levine, 1982).

Sur la Terre, la majeure partie du carbone se trouve sous sa forme relativement non volatile contenue dans les carbonates (calcaires et dolomie). Il est estimé que la croûte terrestre actuelle contient approximativement 10²³ g de carbone (Holland, 1978). Cette valeur correspond également à la quantité de carbone ayant pu être apportée par l'accrétion de micrométéorites durant la période d'intense bombardement estimée à 1.3 × 10²³ g par Maurette *et al.* (2000), ce qui argumente davantage une origine météoritique pour l'atmosphère originelle. Ces 10²³ g de carbone mis en réserve dans les dépôts de carbonates auraient été suffisants pour produire une pression partielle de 60 à 80 bars de CO₂ dans l'atmosphère primitive. 15 % de ce carbone ayant pu résider dans l'atmosphère avant que les continents commencent à se développer. En supposant que l'océan primitif, riche en acide carbonique, présentait un pH inférieur à l'océan actuel, durant les premières centaines de millions d'années de l'histoire de la Terre, il aurait été possible que l'atmosphère initiale contienne 10 bars de CO₂ (+ CO) (Walker, 1985 ; Kasting, 1993), avec environ 1 bar de N₂ (Kasting, 1993). Cette pression partielle de CO₂ estimée pour -4.5 milliards d'années représente une limite supérieure car étant donné de la persistance d'incertitude quant à la réelle abondance du CO₂ dans l'atmosphère au début de l'histoire de la Terre, il demeure plus fiable d'indiquer qu'une atmosphère dense de 1 à 10 bars de CO₂ a dominé dans les premiers temps de l'évolution terrestre (Kasting et Toon, 1989). Les modèles climatiques indiquent que la température moyenne en surface d'une atmosphère de 10 bars de CO₂ aurait atteint ~85 °C (Kasting et Toon, 1989 ; Kasting et Ackerman, 1986). Malgré cette chaleur, l'atmosphère aurait été stable pour empêcher l'évaporation par l'emballement de l'effet de serre et les pertes d'eau par photodissociation et échappement d'hydrogène (Kasting et Pollack, 1984 ; Kasting et Toon, 1989 ; Kasting, 1993).

Si le dioxyde de carbone a été très abondant au début de l'histoire de la Terre (dans l'Hadéen), et qu'une atmosphère de 1 à 10 bars de CO₂ a pu envelopper notre planète ancienne pour une période de plusieurs centaines de millions d'années (Kasting et Toon,

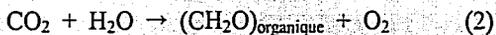
1989), à partir de l'ère archéenne sa pression partielle s'est vue très probablement chuter rapidement par la croissance des continents, par l'augmentation du réservoir global des roches sédimentaires, et également probablement par le retour du carbone dans le manteau (Walker, 1985). La réaction d'Urey a vraisemblablement été le puits le plus important du CO₂ atmosphérique. Il a été suggéré par Urey (1951, 1952 (b)) que la pression partielle du CO₂ dans l'atmosphère est gouvernée par les réactions entre CO₂ et les silicates. De telles réactions peuvent être représentées schématiquement par :



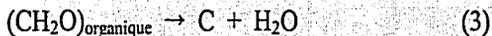
(bien sûr le métal impliqué dans cette réaction n'est pas obligatoirement le calcium).

Une telle réaction prend place plus rapidement en solution, c'est à dire s'il y a des océans. L'effet d'une telle réaction est d'éliminer CO₂ du système atmosphère-océan, en même temps que de former des dépôts de calcaire, de dolomie et d'autres carbonates sédimentaires.

Enfin, durant l'Archéen, le dioxyde de carbone contenu dans l'atmosphère a pu également être consommé par l'effet net des processus de photosynthèse et de transfert de carbone organique dans les sédiments représentés par les réactions (2) et (3) respectivement (Hart, 1978) :



La majorité du matériel organique est assez rapidement recyclé, cependant une faible portion est enfouie. La formation de houille peut être représentée schématiquement par :



La diminution du CO₂ atmosphérique qui a suivi dans le temps a probablement résulté du transfert d'une fraction croissante de carbone dans le manteau en refroidissement.

Selon Kasting (1993), les concentrations atmosphériques de CO₂ auraient décliné depuis >300 PAL (PAL se réfère à Present Atmospheric Level ou le niveau atmosphérique actuel d'un gaz, ici le CO₂) à -4.6 milliards d'années jusqu'à ~1 à 10 PAL près de la fin du Protérozoïque, il y a 600 millions d'années. La figure 1.3 représente l'évolution de la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère au cours de l'histoire de la Terre prédite théoriquement par Kasting (1993).

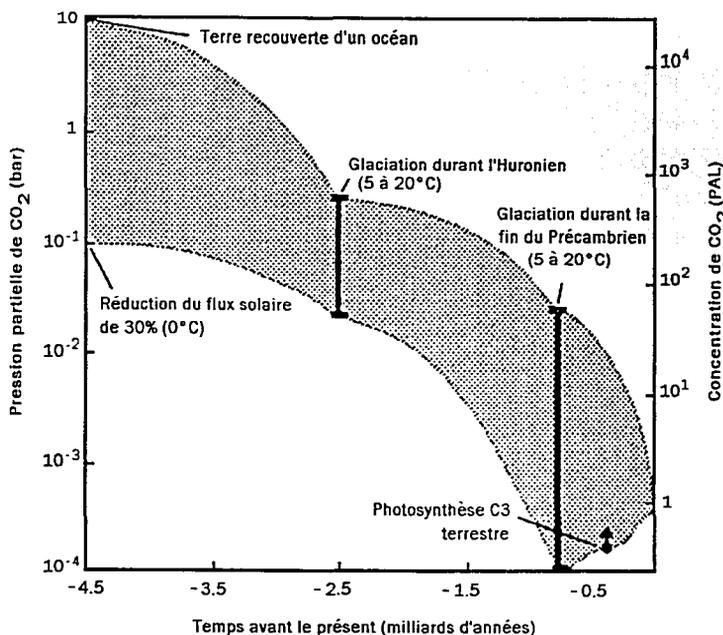


Fig. 1.3- Prédiction de l'évolution de la pression partielle de CO_2 durant le temps géologique de la Terre selon Kasting (1993). Kasting a estimé les concentrations atmosphériques de CO_2 nécessaires pour compenser la réduction de la luminosité solaire dans le passé, en supposant qu'il n'y a pas eu de changement en surface ou dans l'albédo des nuages. La limite supérieure de 10 bar à -4.5 milliards d'années est extraite du modèle de Walker (1986). Les niveaux de CO_2 durant les périodes glaciaires à -2.5 et -0.8 milliards d'années ont été calculés d'après un modèle climatique de convection radiative, avec l'hypothèse que la température moyenne à la surface était entre 5 °C et 20 °C (la température moyenne actuelle étant de 15 °C). Pour les autres périodes, les concentrations de CO_2 ont été estimées en stipulant que la Terre ne contenait pas de glace durant la majeure partie du Précambrien.

Il faut noter que durant l'Archéen la présence en quantité probablement plus significative de CH_4 et NH_3 a pu augmenter l'effet de serre, et dans ce cas les niveaux de CO_2 estimés dans la figure 1.3 auraient pu être plus faibles. Cette prédiction de l'évolution de l'abondance atmosphérique de CO_2 d'après Kasting (1993) est une adaptation du précédent modèle climatique à une dimension du même auteur réalisé 6 ans plus tôt (Kasting, 1987). Elle représente l'unique estimation du changement de la concentration du dioxyde de carbone dans l'atmosphère à travers toute l'échelle géologique. Cependant c'est une détermination qui est entièrement théorique et qui n'a jamais pu être vérifiée par les données observationnelles. Dans notre étude expérimentale, afin de pouvoir recréer au mieux les conditions atmosphériques de la Terre durant son histoire, il est indispensable de connaître les

paramètres de cet environnement, et dans notre cas précis il est indispensable d'avoir une estimation de l'abondance en CO_2 (ainsi qu'en O_2 , voir la partie 1.4.3) tout au long de l'échelle géologique. Nous avons alors décidé de retracer l'évolution de la pression partielle de CO_2 ($p\text{CO}_2$) à partir d'indicateurs paléontologiques. A cet effet, nous avons regroupé les différentes les données publiées à ce jour sur les abondances paléo-atmosphériques de CO_2 estimées à partir de paléosols s'étendant depuis la fin de l'Archéen / début du Protérozoïque jusqu'au Miocène tardif / jeune Pliocène, nous permettant ainsi de reproduire de façon empirique la variation de $p\text{CO}_2$ à différents temps de l'histoire de la Terre. Cette représentation est donnée par la figure 1.4.

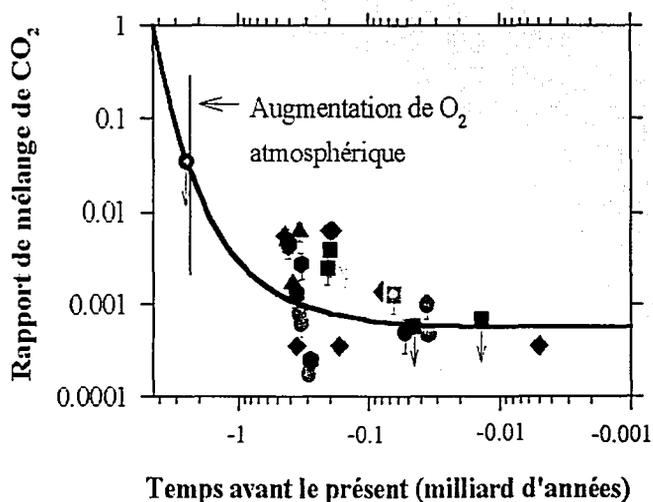


Fig. 1.4- Estimations des niveaux atmosphériques de CO_2 durant l'évolution de l'atmosphère de la Terre calculés à partir de l'analyse de paléosols. Un symbole avec une flèche dessous trace la limite inférieure. Les barres d'erreurs sont représentées lorsqu'elles sont disponibles. Les différents points sont les données de ■ Cerling (1991), ▲ Mora *et al.* (1991), ▼ Cerling (1992), ◆ Mora et Driese (1993), ● Sinha et Stott (1994), ■ Andrews *et al.* (1995), ○ Rye *et al.* (1995), ● Mora *et al.* (1996), ◆ Yapp et Poths (1996).

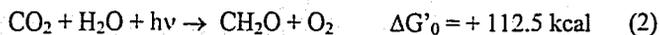
Déterminer le taux de décroissance du CO_2 est une tâche difficile étant donné qu'il n'existe pas de mesure directe de la "paléoatmosphère" excepté pour le passé très immédiat. Une approche indirecte permettant de déduire des données semi-quantitatives des niveaux atmosphériques de CO_2 consiste à étudier les profils chimiques des paléosols, sols fossilisés qui se sont formés à l'interface atmosphère-lithosphère. La méthode d'analyse de paléosols est généralement basée sur (1) la détermination des rapports $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ de CaCO_3 ou de l'ion carbonate dans la goéthite et (2) sur un modèle du mélange du CO_2 du sol avec le CO_2 de

l'atmosphère. Pour les paléosols du Précambrien, les estimations sont dérivées des équilibres entre la sidérite (FeCO_3) et la greenalite ($\text{Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). Les données suggèrent que l'atmosphère primitive a évolué depuis un environnement prédominant en dioxyde de carbone durant l'Hadéen vers un milieu riche en azote moléculaire durant l'Archéen. Le niveau de CO_2 dans l'atmosphère a continué à diminuer à travers le Protérozoïque jusque dans le milieu du Paléozoïque, se stabilisant au niveau actuel (fraction molaire de $2 \text{ à } 4 \times 10^{-4}$) à la fin de cette période.

1.4.3- Apparition et évolution de l'oxygène libre

S'il est fortement supposé que l'atmosphère originelle ait été dominée par CO_2 , il est également présumé qu'elle contenait peu ou pas d'oxygène libre et que les concentrations en O_2 ont commencé à augmenter de façon notable il y a seulement environ 2 milliards d'années, plus probablement entre -1.8 et -2.4 milliards d'années (Kasting, 1993 ; Holland, 1995 ; Kharu et Holland, 1996 ; Holland, 1999). Il est exclu que cet oxygène moléculaire puisse provenir du dégazage de la planète étant donné sa carence prononcée dans le matériel de la croûte terrestre et du manteau (les concentrations à l'équilibre actuelles de O_2 dans la fraction gazeuse des magmas basaltiques sont de l'ordre de 10^{-7}). Il a été supposé que l'oxygène moléculaire ait pu être issu d'un processus photochimique inorganique, la photodissociation de la vapeur d'eau dans l'atmosphère supérieure, libérant de l'hydrogène et de l'oxygène, l'hydrogène s'échappant dans l'espace (Schidlowski, 1978 (b)). Mais il est généralement accepté qu'un tel processus abiotique est négligeable d'un point de vue quantitatif (Walker, 1977 ; Kasting et Walker, 1981), particulièrement si l'on se réfère à l'atmosphère actuelle où l'échappement de Jeans de l'hydrogène est largement balancé par le flux de proton issu du vent solaire pénétrant dans les couches supérieures de notre atmosphère. La photodissociation de la vapeur d'eau pourrait produire de grandes quantités de O_2 sur une planète qui subit un emballement de l'effet de serre (Kasting, 1988) mais ces conditions ne se rencontraient probablement pas sur la Terre primitive (Kasting et Ackerman, 1986). Par conséquent, il a rapidement été suggéré que le réservoir terrestre d'oxygène libre soit principalement produit par la photosynthèse biologique. Un tel processus a pu être mis en place lorsque des microorganismes, alors présents dans le milieu terrestre, ont acquis la capacité de synthétiser directement des substances organiques à partir de composés inorganiques contenus dans leur environnement. Cette fonction a été achevée par l'activité photosynthétique d'algues procaryotes. A partir de dioxyde de carbone et d'eau, ces formes vivantes autotrophes ont été capables de synthétiser de la matière organique et de l'oxygène moléculaire libérés comme

produit métabolique selon le processus de la photosynthèse :



La plus ancienne évidence paléontologique de la production biogénique de l'oxygène est vieille de 3 milliards d'années environ (Cloud, 1976). Et Selon les preuves géochimiques basées sur l'étude de la composition isotopique de carbone sédimentaire (équilibre en ^{13}C), la photosynthèse cyanophytique libérant O_2 aurait débuté très tôt dans l'histoire de la Terre (Schidlowski *et al.*, 1983 ; Des Marais, 1997) peut-être il y a environ 3.7 milliards d'années (Junge *et al.*, 1975 ; Cloud, 1976). D'autres évidences montrent l'apparition d'organismes photosynthétiques de -3.5 à -2.7 milliards d'années. Par exemple, des cyanobactéries, premiers photosynthétiseurs oxygéniques, ont été identifiés à partir de biomarqueurs organiques dans des sédiments âgés de 2.7 milliards d'années (Broks *et al.*, 1999). De même, ces organismes ont été associés morphologiquement avec des microfossiles vieux de 3.5 milliards d'années (Schopf, 1993), bien que ce travail soit actuellement remis en cause (Brasier *et al.*, 2002).

Néanmoins, l'oxygène libre dans l'atmosphère primitive aurait commencé à atteindre une concentration significative entre -2 et -2.3 milliards d'années (Cloud, 1972). En effet, les évidences paléontologiques et géologiques indiquent qu'avant approximativement -2 milliards d'années, l'environnement terrestre était essentiellement anoxique. La présence de l'uranite (UO_2) et de la galène (PbS) dans les sédiments détritiques formés il y a 2.0 à 2.5 milliards d'années est généralement considérée comme une forte évidence de l'absence d'oxygène dans l'atmosphère durant cette période, même en faible quantité, puisque ces deux composés sont facilement oxydés en UO_3 et PbSO_4 , respectivement, même à de petites concentrations de O_2 libre (Holland, 1962 ; Miller et Orgel, 1974). Egalement, selon Cloud (1968, 1972, 1973), l'apparition des plus anciennes couches rouges continentales ou red-beds (dont la couleur est due à Fe_2O_3) entre 1.8 et 2 milliards d'années est probablement le signal de l'augmentation de la pression atmosphérique de l'oxygène, alors que l'émergence des plus vieilles faunes métazoaires, il y a environ 700 millions d'années, indiquerait que le niveau actuel de O_2 (fraction molaire de 2.09×10^{-1}) aurait été définitivement atteint à cette date. Les premières tentatives de détermination de l'apparition significative de l'oxygène dans l'atmosphère furent réalisées par Cloud (1972, 1973) en étudiant les dépôts subaériens oxydés. Il observa que ces derniers étaient absents avant -2 milliards d'années et que les dépôts de pyrite (FeS_2) et uraninite (U_3O_8) détritiques étaient en majorité formés avant cette date. Ces minéraux sont habituellement oxydés durant les processus d'altération en présence d'une haute pression partielle d'oxygène comme celle rencontrée aujourd'hui.

Si l'on considère que la production de l'oxygène par les bactéries photosynthétiques a débuté entre -3.5 et -2.7 milliards d'années (si ce n'est auparavant) mais que, finalement, il semble qu'il ne se soit accumulé dans l'atmosphère que vers -2.0 à -2.3 milliards d'années, en conséquence il apparaît une incohérence dans les temps. Il surgit alors une question à l'esprit : pourquoi a-t-il fallu attendre environ 0.5 à 1 milliard d'années pour que les niveaux de O₂ dans l'atmosphère de la Terre primitive soient significatifs ?

Il existe deux explications plausibles pour essayer de comprendre l'absence ou la faible quantité d'oxygène dans l'atmosphère avant -2.0 milliards d'années: (1) soit les sources de O₂ étaient insuffisantes pour que l'oxygène s'accumule dans l'atmosphère et atteigne une concentration significative, (2) soit le réservoir atmosphérique en oxygène libre a été épuisé par une consommation importante de O₂. La seconde option a été fortement appuyée ces dernières années alors que l'on commence à peine à envisager plus précisément la première explication. Et par conséquent, jusqu'à maintenant, les discours s'orientent vers le concept que l'oxygène de l'atmosphère primitive a pu être davantage consommé que produit, différents puits ayant pu contribuer à cette consommation :

a) L'oxygène aurait pu être consommé par altération des composés réduits présents dans les roches, principalement le carbone organique, le soufre pyritique, et les ions ferreux dans les schistes. Cette altération oxydante est actuellement le puits majeur de O₂, néanmoins, cette perte n'aurait pas été importante sur la Terre archéenne. En effet, la présence d'uraninite et de pyrite détritique dans les sédiments archéens, associée à l'absence de red-beds (ou couches rouges continentales), indique que l'oxydation en surface était minimale à cette période (Kump *et al.*, 2001).

b) L'océan précambrien aurait pu agir comme un système accumulateur de fer dissous bivalent lessivé depuis les continents, favorisant un cycle d'altération anoxygénique et la consommation de O₂ atmosphérique par oxydation des ions Fe²⁺ en ions Fe³⁺. Les ions ferreux hydratés présents dans les mers anciennes se seraient comportés comme de bons accepteurs de l'oxygène libéré dans l'environnement par les organismes autotrophes. Comme le cycle biologique, durant l'éon précambrien, était probablement pratiquement submergé au-dessous du niveau des océans, cette activité d'absorption de l'oxygène par les ions ferreux a dû être extrêmement efficace. C'est seulement après que les océans auraient été libérés du fer dissous divalent (lequel précipite sous la forme d'ions ferriques dans les formations chertoferrugineuses) que l'oxygène libre aurait pu s'accumuler dans les mers, et par conséquent dans l'atmosphère (Holland, 1984 ; Holland, 1999).

c) L'oxygène aurait été consommé lors de l'oxydation des gaz réducteurs issus des émanations volcaniques (Kump *et al.*, 2001 ; Lecuyer et Ricard, 1999 ; Kasting *et al.*, 1993).

Cette hypothèse implique l'évolution de l'état d'oxydation du manteau depuis un milieu réducteur vers un milieu oxydant et indiquerait par conséquent que les gaz volcaniques auraient possédé un fort pouvoir réducteur au début de l'histoire de la Terre puis seraient devenus plus oxydés avec le temps. Ce changement dans la composition des gaz volcaniques aurait perturbé les niveaux en oxygène atmosphérique durant la transition Arquéen-Protérozoïque. Durant l'Archéen, cette consommation de O₂ par les gaz volcaniques plus réduits dans le passé aurait dominé sur l'oxydation des minéraux de fer et de soufre contenus dans les roches et sur la production photosynthétique de l'oxygène (Kump *et al.*, 2001).

Holland (1984) insista sur l'idée que les niveaux du O₂ atmosphérique aient pu être contrôlé dynamiquement par équilibre entre ses sources et ses puits et écarta l'hypothèse que la contribution des sources soit limitée. En effet, il est plausible qu'il y ait eu un faible rendement dans la production photosynthétique de l'oxygène au commencement de l'apparition de ce processus. La photosynthèse n'aurait pas produit efficacement de l'oxygène comme elle le réalise actuellement due à différents facteurs, mais principalement à une population déficiente en organismes photosynthétiques. A ce propos, Holland (1984) a suggéré que la géochimie marine du phosphore a pu exercer un contrôle dominant sur la productivité biologique et sur le contenu en oxygène de l'atmosphère précambrienne. Bjerrum et Canfield (2002) soutiennent cette idée et estiment la concentration en phosphate dissous dans les anciens océans de l'Archéen et début du Protérozoïque en analysant le contenu en phosphore et en fer dans les formations de fer rubanées vieilles de 3.2 à 1.9 milliards d'années. Les faibles concentrations en phosphates obtenues d'après leurs calculs (10 à 25 % plus faibles que celles rencontrées actuellement) auraient limité la croissance des organismes photosynthétiques, par conséquent les taux de production primaire auraient été réduits, ce qui auraient diminué fortement la source biologique de l'oxygène atmosphérique durant l'ère archéenne et le début de l'ère protérozoïque.

Les différentes hypothèses énumérées ci-dessous ont été avancées pour essayer d'expliquer l'apparition tardive de l'oxygène dans l'atmosphère, mais il ne demeure pas moins que cette énigme de l'histoire de notre planète est loin d'avoir été résolue et pour autant reste matière à de plus amples discussions, réflexions, analyse et modélisation.

Le type de recherche qui a été le plus approfondi en ce qui concerne l'origine, l'apparition et l'évolution de l'oxygène atmosphérique durant le développement de la Terre, s'est basé sur des études de détermination de l'état d'oxydation de l'atmosphère primitive ou d'évaluation du degré d'accumulation de l'oxygène atmosphérique. Ces investigations sont

assez nombreuses et consistent à analyser les données géologiques et paléontologiques de la Terre, qui peuvent être finalement considérées comme des indicateurs de l'état d'oxydation de l'atmosphère à différents temps géologiques de la planète. Ces indicateurs se regroupent en deux catégories, les preuves fournies par l'histoire des environnements terrestres et celles dérivées de l'évolution des environnements marins.

Le premier domaine d'exploration regroupe :

- L'étude des paléosols (ou sols anciens) : ces sols se sont formés en contact avec l'atmosphère (par altération atmosphérique), et leur minéralogie et chimie initiales ont donc été en grande partie façonnées par le type de milieu environnant alors existant durant leur période de formation. Cette étude repose principalement sur l'analyse de la perte ou non de fer dans ces sols accumulés dans le passé. En effet, dans sa forme divalente (FeO), le fer tend à être évacué du sol mais lorsqu'il est en contact avec l'oxygène, FeO s'oxyde en Fe_2O_3 (Fe(III)), lequel est retenu par le paléosol. La perte de fer est donc caractéristique de sols façonnés sous des conditions anoxiques ou pauvres en oxygène (Rye et Holland, 1998 ; Holland, 1984). L'analyse des paléosols peut également parfois se concentrer sur la détermination de la concentration d'autres composés, tels que MnO , le carbone organique C° ou encore les minéraux sulfureux comme FeS_2 contenus dans quelques roches sédimentaires et métamorphiques, pour lesquels les réactions d'oxydation s'effectuant par altération dans des conditions oxydantes expliquent une fraction importante de l'oxygène consommé (Holland, 1984).

- L'analyse de la présence de minéraux détritiques dans les roches sédimentaires, tels que la présence d'uraninite, de pyrite ou de sidérite. Ces minéraux sont thermodynamiquement instables en présence d'oxygène libre, ils s'oxydent très facilement par exemple dans les conditions atmosphériques actuelles et il est donc très rare de les rencontrer dans les sédiments récents ou roches sédimentaires (Rasmussen et Buick, 1999). Cependant, dans les sédiments datant du début jusqu'au milieu du Précambrien, on peut observer de grands dépôts de minerai d'uraninite ou de pyrite ou de sidérite (FeCO_3) (Grandstaff, 1980 ; Rasmussen et Buick, 1999). Ceci semble fortement indiquer que l'oxygène libre était absent dans l'atmosphère durant cette période (Holland, 1984).

La seconde catégorie d'indicateurs concernant l'étude des sédiments marins rassemble :

- L'analyse des carbonates : l'information la plus importante concernant l'état d'oxydation de l'atmosphère est souvent extraite de la distribution et de la concentration des éléments mineurs dans ces roches carbonatées et de la composition isotopique du carbone dans les calcaires et les dolomies. Parmi les éléments mineurs, le manganèse et le fer sont les plus utiles car leur chimie dépend fortement du degré d'oxydation de l'environnement. Tout comme il l'a été mentionné dans le paragraphe sur l'étude des paléosols, le fer et le magnésium sous leurs formes divalentes, FeO et MnO, s'oxyde en présence d'oxygène libre en Fe₂O₃ et MnO₂, respectivement. Leur contenu dans les dolomies et les calcaires marins du Précambrien et du Phanérozoïque peut donner une approximation générale de la présence ou non de O₂ dans l'atmosphère à différentes périodes de l'histoire de la Terre. Par exemple, le contenu relativement faible en MnO dans les carbonates âgés de 3 milliards d'années semble démontrer que la plupart du manganèse libéré durant les processus d'altération n'a pas été retiré de l'hydrosphère en sédimentant avec les carbonates, comme il serait envisagé en présence d'un système océan-atmosphère dépourvu d'oxygène. Ce qui signifierait que l'oxygène était présent dans l'atmosphère durant les trois derniers milliards d'années. Cependant, il y a encore peu d'analyses de ces carbonates et par conséquent il est fort possible que les mesures disponibles ne soient pas représentatives. De même, il semble que les carbonates n'ont jamais abrité plus d'une petite fraction du manganèse et du fer issu du cycle exogénique alors que les schistes sont un réservoir plus important de ces éléments dans les roches sédimentaires précambriennes et phanérozoïques (Holland, 1984).

- L'étude de la composition des schistes : dans ces indicateurs potentiels du niveau d'oxygène libre dans l'atmosphère, l'intérêt porte particulièrement sur la distribution du carbone et du soufre ainsi que de leurs isotopes, également sur la distribution du fer et du manganèse, et enfin sur celle de quelques éléments traces. Par exemple, la faible teneur de carbone organique et de pyrite (FeS₂) dans ces roches à structure foliacée datées de la fin de l'Archéen, début du Protérozoïque semble démontrer que le contenu en O₂ dans l'atmosphère durant ces périodes était suffisamment élevé pour que ces constituants exposés à l'altération atmosphérique aient été oxydés en CO₂ et Fe(OH)₃ et H₂SO₄, respectivement (Holland, 1984). En ce qui concerne l'étude de la composition isotopique du carbone dans les schistes (détermination de la valeur δ¹³C dans des échantillons du Précambrien et du Phanérozoïque), une rapide augmentation du contenu en O₂ atmosphérique durant une période de l'histoire de la Terre devrait se refléter dans la variation de δ¹³C. En effet, la photosynthèse entraîne une réduction de la valeur de δ¹³C dans la matière organique sédimentaire et par conséquent un changement dans le rapport ¹³C/¹²C (Berner et Petsch, 1998 ; Berner 1999). Cependant il est

difficile d'identifier précisément cette période dans les roches sédimentaires. Pour le soufre, l'analyse isotopique consiste à estimer la valeur $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures contenus dans les dépôts marins (Holland, 1984) puisque la réduction bactérienne du sulfate (générateur de l'oxygène) provoque une réduction de la valeur $\delta^{34}\text{S}$ dans la pyrite sédimentaire (Berner et Petsch, 1998 ; Berner 1999).

- Le témoignage des formations de fer rubanées (FFR) : La capacité de générer de l'oxygène par photosynthèse est une caractéristique universelle des cyanobactéries qui les distinguent de tous les autres procaryotes. Les traces des produits de cette photosynthèse, O_2 et de la matière organique, se retrouvent dans les anciennes roches. Ainsi, l'existence d'unités sédimentaires riches en oxyde de fer, désignées comme formations de fer rubanées (FFR), reflète la présence de quelques quantités (au moins) d'oxygène libre dans l'environnement. De tels groupes de roches sédimentaires sont très répandus dans les terrains géologiques vieux de plus de 2 milliards d'années : avec les conglomérats pyriteux riches en uranium, ils fournissent des preuves sur l'histoire de l'atmosphère. La stratification de ces unités est produite par l'alternance de couches riches en fer et pauvre en fer. Les lits ferrugineux sont composés de fines particules d'hématite (FeO_3), et dans quelques dépôts, de magnétite (Fe_3O_4), ce qui donne le dégradé de couleur rouge caractéristique des FFR. Le fer doit son origine à la circulation hydrothermale de l'eau de mer à travers la croûte océanique, essentiellement au niveau des dorsales sous-marines profondes. A l'état dissous, le fer a circulé vers le haut pour atteindre des niveaux moins profonds, où il a été oxydé en ions ferriques principalement par réaction avec de l'oxygène moléculaire dissous, puis a précipité en une pluie fine de particules d'oxyde de fer insolubles. Ceci a donné naissance à la distinctive stratification millimétrique. L'origine de ces formations cherto-ferrugineuse a fait l'objet d'intenses débats, cependant la plupart des idées qui ont été avancées pour expliquer ces inhabituelles accumulations de minéraux de fer impliquent l'état d'oxydation du système atmosphère-océan durant l'ère précambrienne. La photosynthèse est la seule source plausible, d'un point de vue quantitatif, de l'énorme quantité d'oxygène séquestré dans les FFR précambriennes. La présence de ces dépôts n'indique cependant pas que l'environnement était riche en oxygène. Au contraire, les bassins constitués de FFR sont larges (plusieurs centaines de kilomètres de longueur et largeur) et le fer dissous n'a pas pu être distribué sur de telles régions étendues (Schopf, 1999). Par conséquent, deux suppositions ont été avancées pour expliquer la présence de FFR abondants et répandus il y a 3.5 à 2.0 milliards d'années (Klein et Beukes, 1992) : (1) de grandes quantités de O_2 ont été injectées dans l'environnement par photosynthèse, cependant (2) la colonne d'eau océanique n'a pas été entièrement oxygénée, et

l'atmosphère non plus, parce que l'oxygène moléculaire a été enlevé de cet environnement par réaction avec le fer pour finalement former des minéraux sédimentés d'oxyde de fer. En résumé, les principales caractéristiques géologiques et chimiques des dépôts stratifiés de l'Archéen et début du Protérozoïque peuvent s'ajuster dans un modèle où elles auraient été déposées à une période durant laquelle le contenu en oxygène dans l'atmosphère terrestre était considérablement plus bas qu'actuellement (Schopf, 1983 ; Holland, 1984). La rareté de ce type de formations durant le Phanérozoïque (les FFR ayant arrêté de se former vers environ 1.85 milliards d'années (Klein et Beukes, 1992)) pourrait alors être liée aux plus fortes concentrations de O₂ atmosphérique observées pendant cette ère (Holland, 1984).

Certaines études citées antérieurement ont donné lieu à de récentes publications sur l'estimation de la pression partielle de O₂ dans l'atmosphère à différents âges de l'histoire de la Terre. Grâce à ces données regroupés dans le tableau 1.1 nous avons pu reconstruire l'évolution de l'oxygène dans l'atmosphère tout au long de l'histoire géologique de la Terre.

Tableau 1.1- Pressions partielles de l'oxygène atmosphérique estimées à différents temps de l'échelle géologique de la Terre d'après les indicateurs de l'état d'oxydation de l'atmosphère.

	Temps géologique (milliards d'années)	Pression partielle de O ₂	Références
ARCHEEN	Arqueano	$< 1 \times 10^{-2}$ à $1. \times 10^{-6}$	Grandstaff, 1980
	< -2.25	< 0.002	Holland, 1994
	< -2.44	< 0.0005	Rye et Holland, 1998
	< -2.2	< 0.0008	Rye et Holland, 1998
PROTEROZOIQUE	-2.75 à -2.25	0.0199	Rye <i>et al.</i> , 1995
	-2.2 à -2.0	> 0.03	Rye et Holland, 1998
	-1.0 à -0.6	> 0.10 - 0.20	Knoll, 1992 ; Canfield, 1998
	-1.05 à -0.64	0.05 - 0.18	Canfield et Teske, 1996
PALEOZOIQUE	-0.44	> 0.13	Yapp, 1996
	-0.36	> 0.39	Yapp, 1996
	-0.375 à -0.275	0.15 - 0.35	Berner, 1999
	-0.3	0.35	Berner <i>et al.</i> , 2000
MESOZOIQUE	-0.195	> 0.20	Yapp, 1996
	-0.185	> 0.18	Yapp, 1996
	-0.165	> 0.27	Yapp, 1996
	-0.165	> 0.22	Yapp, 1996
	-0.08	> 0.23	Yapp, 1996
CENOZOIQUE	-0.005	> 0.24	Yapp, 1996

Tout comme le gaz carbonique, nous avons décidé de représenter l'évolution de l'abondance atmosphérique en oxygène libre au cours de l'histoire géologique de la Terre afin de mieux délimiter notre étude expérimentale. La figure 1.5 retrace cette variation.

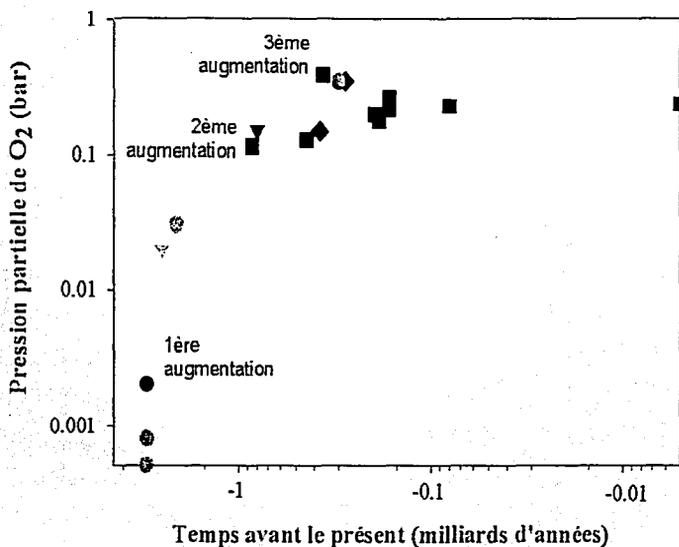


Fig. 1.5- Estimations des niveaux atmosphériques de O₂ durant l'évolution de l'atmosphère de la Terre calculés à partir de l'analyse de paléosols (● Holland, 1994 ; ▼ Rye *et al.*, 1995 ; ⊗ Rye et Holland, 1998), d'études de la composition isotopique du soufre (■ Canfield et Teske, 1996 ; ◆ Berner, 1999) et du carbone (◆ Berner, 1999 ; ◆ Berner *et al.*, 2000) dans les roches sédimentaires, et d'autres études comme un modèle de l'océan profond et de son contenu en oxygène (▼ Canfield, 1998), un autre modèle de diffusion Fickian appliqué aux anciens sols contenant de la géothite (■ Yapp, 1996).

D'après la représentation graphique de la figure 1.5, l'augmentation de la pression partielle de l'oxygène dans l'atmosphère se serait réalisée en trois étapes de croissance. La première, vers -2.0 à -2.3 milliards d'années, concorde avec l'hypothèse que l'oxygène serait apparu significativement vers -2.0 à -2.75 milliards d'années (Rye *et al.*, 1995 ; Rye et Holland, 1998); comme le résultat de la domination de production photosynthétique sur l'ensemble des puits possibles de O₂. Une seconde augmentation (pression partielle de O₂ entre 0.10 et 0.20 bar) se serait déroulée entre 0.6 et 1.0 milliard d'années (Canfield et Teske, 1996 ; Canfield, 1998), mais les raisons de cette dernière sont encore inexplicées, même s'il est probable qu'elles soient liées aux innovations biologiques qui ont généré une

augmentation de la bioproduktivité des océans (Holland, 1984). La dernière élévation aurait eu lieu durant le Phanérozoïque, entre -375 et -275 milliards d'années atteignant des pressions partielles d'environ 0.35 - 0.39 bar (Yapp, 1996 ; Berner, 1999 ; Berner *et al.*, 2000). Puis à partir du Crétacé (135 – 65 Ma), le niveau en oxygène se serait stabilisé entre 20 et 25 % (Yapp, 1996) pour atteindre finalement son contenu atmosphérique actuel de 21 %.

Le changement d'une atmosphère anoxique en une atmosphère oxygénique à partir de la transition Archéen-Protérozoïque aurait été un événement important dans l'histoire de la Terre puisqu'il est présumé que l'évolution atmosphérique, et notamment l'avènement de l'oxygène libre, aurait déclenché des innovations biologiques majeures, qui par conséquent auraient permis que la vie évolue à de plus hauts niveaux de complexité organisationnelle (Schidlowski, 1971, 1978 (a); Tappan, 1974). Par exemple, il peut être observé que le temps considérable qui a été nécessaire pour l'évolution organique avant l'émergence des plus vieilles faunes eumétazoaires (embranchement des Métazoaires ou Animaux) contraste remarquablement avec la brièveté des derniers 700 millions d'années de l'histoire de la Terre durant lesquels il a été achevé les plus amples diversifications de vie. Cette discontinuité temporelle pourrait être reliée au fait qu'il ait fallu attendre que les pressions atmosphériques en oxygène soient favorables au passage d'un métabolisme de fermentation vers celui de l'oxydation pour qu'apparaisse la vie multicellulaire (Schidlowski, 1978 (b)).

Bien qu'il subsiste encore de nombreux points irrésolus pour savoir comment l'atmosphère terrestre a évolué exactement, une image générale a émergé. La formation d'une atmosphère contenant N₂ et CO₂ et d'un océan contenant H₂O apparaît être une conséquence naturelle de l'accrétion planétaire dans notre planète. L'atmosphère primitive "neutre" a fourni un environnement favorable à l'origine de la vie sans tenir compte du fait que les précurseurs biologiques importants aient pu être synthétisés sur place ou ailleurs. Lorsque CO₂ a été éliminé de l'atmosphère par la réaction d'Urey :



une autre atmosphère s'est développée dont les principaux constituants étaient le méthane CH₄ (ou peut-être des hydrocarbures plus élevés ou d'autres composés carbonés réduits) et l'azote moléculaire. Lorsque l'oxygène a été libéré significativement par photosynthèse (il était probablement formé durant les premiers 800 millions d'années par photolyse de la vapeur d'eau), celui-ci a oxydé CH₄ et, vers -2.0 milliards d'années, la majorité du méthane a été enlevée de l'atmosphère. A cet instant, l'atmosphère a consisté essentiellement de N₂ (environ 96 %). Puis il y a eu une accumulation lente de O₂ libre dans l'atmosphère.

Jusqu'ici, nous avons vu comment la Terre a évolué depuis sa formation, dans l'Hadéen, jusqu'à l'ère actuelle, le Phanérozoïque. L'histoire de la planète est marquée par une évolution progressive de son environnement : l'atmosphère, l'océan et les premières roches continentales se sont formés dans l'Hadéen, puis la vie est probablement apparue au début de l'Archéen, en même temps qu'ont commencé à se former les protocontinents. L'atmosphère était alors composée de dioxyde de carbone et d'azote. L'entrée dans le Protérozoïque a été caractérisée par deux grands changements : l'apparition de l'oxygène dans l'atmosphère et la complexification des cellules vivantes (premières cellules eucaryotes). Puis la dernière ère, le Phanérozoïque représente une période d'explosion biologique, où la diversification et la complexification des organismes pluricellulaires conduisent finalement à l'invasion des terres et à la formation du règne animal pour aboutir à la biosphère actuelle. Comment se présente donc la Terre contemporaine qui abrite cette biosphère ? A titre informatif, la partie suivante résume brièvement les principales caractéristiques physiques de notre planète.

I.5- Caractéristiques générales de la Terre actuelle

I.5.1- Composition en volume

Les planètes telluriques ont toutes des masses volumiques comprises entre 3 et 6 g/cm³. En comparaison, la masse volumique de l'eau dans des conditions normales de température et pression est de 1 g/cm³. Les météorites chondritiques composées dans une large mesure de minéraux contenant du silicium, du magnésium et de l'oxygène, ont une masse volumique de l'ordre de 3 à 4 g/cm³. Les météorites nous fournissent alors des indices importants quant à la nature des matériels impliqués dans la formation des planètes. En terme d'abondance cosmique, les éléments constituant les roches, le silicium et le magnésium, sont moins abondants que l'oxygène élémentaire. Le silicium et le magnésium se combinent avec l'oxygène en abondance pour former des minéraux tels que l'entastite (MgSiO₃), la fosterite (Mg₂SiO₄) et d'autres composés rocheux. Les masses volumiques des silicates sont trop faibles pour expliquer totalement la masse volumique de toutes les planètes solides mise à part la Lune et peut-être Mars. Un indice en ce qui concerne l'origine d'un matériel plus dense repose sur l'abondance élevée en fer contenu dans les chondrites, aussi bien que dans l'existence de météorites ferreuses qui ont une masse volumique de 7.5 g/cm³, approchant celle du fer métallique (7.7 g/cm³). Hormis les silicates, le fer, presque aussi abondant que le

silicium et le magnésium dans les planètes telluriques, est un excellent candidat pour le matériel qui a pu augmenter leurs masses volumiques. Le nickel est également présent dans les météorites, son abondance est environ 6 % de celle du fer, et il est supposé être présent dans les planètes telluriques en concentrations similaires.

Environ 1/3 de la masse de la Terre est sous la forme de fer, dont la majorité est probablement combinée avec du soufre et de l'oxygène et sédimenté dans le noyau. Par conséquent, la Terre est stratifiée avec le matériel le plus dense vers le centre. Un modèle de composition chimique du noyau nous indique que 85.55 % de sa masse correspond au fer ; les autres éléments les plus abondants sont O (5.18 %), Ni (4.88 %), S (2.69 %), Cr (0.45 %), Mn (0.35 %), P (0.35 %), Co (0.22 %), Cl (0.07 %) et peut-être K (0.02 %) (Kargel et Lewis, 1993). La couche la plus extérieure de la Terre, ou croûte, est constituée de minéraux contenant majoritairement du silicium et du magnésium avec un mélange de minéraux de faibles masses volumiques. L'aluminium, par exemple, en sous-abondance par rapport au silicium et au magnésium est plus abondant dans la croûte que dans le reste de l'intérieur de la Terre. Des mesures chimiques de la surface vénusienne à partir des sondes spatiales soviétiques suggèrent que Vénus, très similaire en masse volumique et en taille à notre planète a de même une composition en volume ressemblant à celle de la Terre, même si les processus géologiques façonnant la surface vénusienne apparaissent distincts de ceux de la Terre.

I.5.2- Structure interne

Les mesures réalisées lors de tremblements de terre, grâce à un large réseau de sismomètres et de détecteurs de secousses, fournissent un moyen de déduire la structure interne de la Terre. Ces mesures consistent globalement à estimer le temps mis par les ondes sismiques P et S (ondes émises par le mouvement des roches lors d'un tremblement de terre ; les ondes P se déplacent facilement à travers un milieu solide ou liquide alors que les ondes S ne peuvent pas se propager dans un milieu liquide) pour atteindre différentes stations à partir d'un tremblement de terre (point géographique donné) et par conséquent calculer la vitesse de ces ondes. Un changement de vitesse indique alors un changement de structure de l'intérieur de la Terre. On observe que les ondes P sont absentes des mesures prises par les sismomètres pour certaines distances autour de la Terre à partir de l'épicentre et sont plus concentrées à d'autres endroits. Ceci est une forte indication de la présence d'une structure à l'intérieur de la Terre qui courbe ou réfracte les chemins des ondes P. Cette structure peut-être liquide ou solide mais est fortement différente en masse volumique et/ou en composition du matériau qui

est au-dessus d'elle.

Le noyau terrestre s'avère ne pas être entièrement liquide : il se divise en deux parties, un noyau interne solide et un noyau externe liquide (figure 1.6). Ce noyau est supposé être constitué majoritairement de fer combiné à d'autres éléments tels que le nickel (moins de 10 %) ce qui permet au fer de fondre aux température et pression estimées dans le noyau (la pression centrale du noyau atteint 4 millions d'atmosphères) et permet d'expliquer le double noyau solide-liquide. Ces considérations chimiques ajoutées à d'autres études en terme de densité indiquent qu'environ 10 à 15 % du noyau est non-métallique, composé d'oxygène, de soufre et probablement même de silicium.

La structure interne de la Terre ne se limite pas à un simple noyau et une couche superficielle, mais repose sur agencement beaucoup plus complexe plus on se dirige vers les couches superficielles de la planète. En effet, après le noyau, la Terre se divise en deux grandes strates, le manteau et plus à l'extérieur la croûte. Celles-ci présentent des compositions chimiques différentes puisque les roches de la croûte sont riches en silicium et aluminium alors que les roches du manteau sont riches en silicium et magnésium. Le manteau se divise en manteau supérieur (lithosphère et asthénosphère) et inférieur (figure 1.6). La croûte peut être de deux natures, océanique ou continentale.

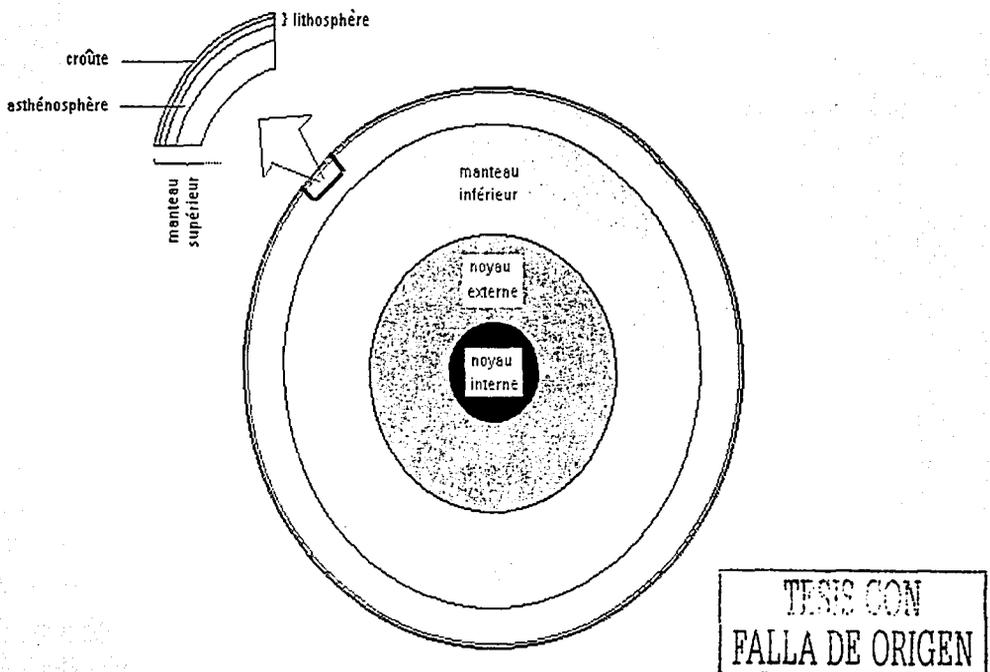


Fig. 1.6- Modèle de la structure interne de la Terre comme déduit des variations des vitesses des ondes sismiques en profondeur.

I.5.3- Composition atmosphérique actuelle

L'atmosphère terrestre actuelle est composée majoritairement d'azote moléculaire (N_2) et d'oxygène (O_2) et de nombreux autres constituants gazeux. Le tableau 1.2 dresse la liste des constituants de la troposphère et de leur abondance.

Tableau 1.2- Composition de la troposphère (d'après Lewis et Prinn, 1984)

Gaz	Fraction molaire volumique
Azote (N_2)	7.81×10^{-1}
Oxygène (O_2)	2.09×10^{-1}
Argon (^{40}Ar)	9.34×10^{-3}
Vapeur d'eau (H_2O)	$\leq 4 \times 10^{-2}$
Dioxyde de carbone (CO_2)	$2 - 4 \times 10^{-4}$
Néon (Ne)	1.82×10^{-5}
Hélium (4He)	5.24×10^{-6}
Méthane (CH_4)	$1 - 2 \times 10^{-6}$
Krypton (Kr)	1.14×10^{-6}
Hydrogène (H_2)	$4 - 10 \times 10^{-7}$
Protoxyde d'azote (N_2O)	3.0×10^{-7}
Monoxyde de carbone (CO)	$0.1 - 2.0 \times 10^{-7}$
Xénon (Xe)	8.7×10^{-8}
Ozone (O_3)	$\leq 5 \times 10^{-8}$
Ammoniac (NH_3)	$\leq 2 \times 10^{-8}$
Dioxyde de soufre (SO_2)	$0.2 - 2 \times 10^{-8}$
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	$\leq 1 \times 10^{-8}$
Formaldéhyde (CH_2O)	$\leq 3 \times 10^{-9}$
Dioxyde d'azote (NO_2)	$\leq 3 \times 10^{-9}$
Monoxyde d'azote (NO)	$\leq 1.5 \times 10^{-9}$
Acide chlorhydrique (HCl)	$\leq 1 \times 10^{-9}$
Acide nitrique (HNO_3)	$\sim 1 \times 10^{-9}$
Peroxyde d'hydrogène ($HOOH$)	$\sim 6 \times 10^{-10}$
Chlorure de méthyle (CH_3Cl)	$\sim 5 \times 10^{-10}$
Sulfure carbonyle (COS)	2.8×10^{-10}
Fréon 12 (CF_2Cl_2)	

Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	$\sim 1 \times 10^{-10}$
Fréon 11 (CFCl ₃)	1.7×10^{-10}
Tétrachlorure de carbone (CCl ₄)	1.2×10^{-10}
Méthyle chloroforme (CH ₃ CCl ₃)	1.2×10^{-10}
Fréon 12 (CHCl ₂ F)	$\sim 1.4 \times 10^{-11}$
Iodure de méthyle (CH ₃ I)	$\sim 1 \times 10^{-11}$
Chloroforme (CHCl ₃)	$\sim 9 \times 10^{-12}$
Bromure de méthyle (CH ₃ Br)	$\sim 5 \times 10^{-12}$
Radon	$\sim 6 \times 10^{-20}$

Au-dessus de la troposphère, la composition de l'atmosphère commence à changer, essentiellement dû à la dissociation des molécules par le rayonnement ultraviolet et les réactions chimiques résultantes. La distribution en altitude de l'importance des espèces atmosphériques au-dessus de la troposphère est illustrée par la figure 1.7.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

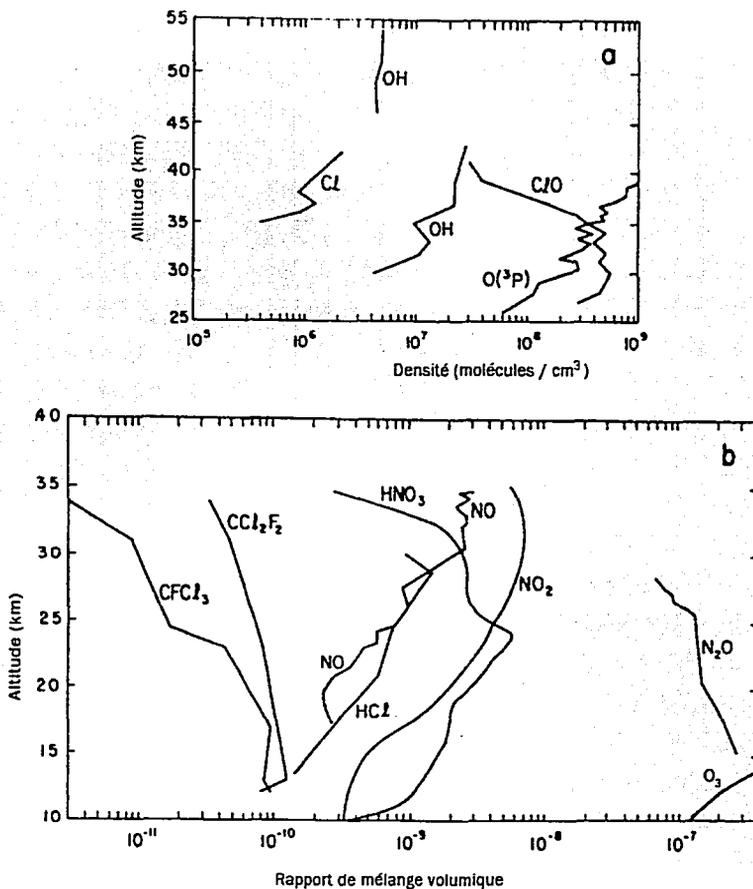


Fig. 1.7- Distribution en altitude des espèces prédominantes au-dessus de la tropopause : (a) abondance de plusieurs radicaux réactifs importantes : (b) rapport de mélange d'une variété d'espèces dont les réactions sont importantes dans la régulation de la couche d'ozone. L'ozone atteint une abondance maximum ($\sim 10^{-3}$) au-dessus de 20 km, mais elle chute rapidement à 10^{-7} au-dessous de 10 km ; c'est pourquoi il est pratiquement absent du diagramme (b), si ce n'est qu'il n'apparaît seulement qu'un petit segment relatif à O_3 dans le coin droit en bas de la figure. (d'après Prins *et al.*, 1978).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.5.4- Profil de température et de pression

La température diminue avec l'altitude dans la troposphère et la précipitation de vapeur d'eau dans cette région atmosphérique entraîne une diminution importante du rapport de mélange de l'eau (f_{H_2O}) avec l'altitude. Cependant, au-dessus de la tropopause, les températures commencent à augmenter et son rapport de mélange reste pratiquement constant et égal à la valeur rencontrée au niveau de la tropopause d'environ 10^{-5} - 10^{-6} . Le piège froid pour H_2O au niveau de la tropopause est particulièrement important car il limite à la fois les concentrations d'eau dans l'atmosphère supérieure mais également le taux d'échappement

d'atome d'hydrogène depuis le haut de l'atmosphère. La dissociation du méthane, qui produit H_2O , peut entraîner une augmentation de f_{H_2O} dans la stratosphère supérieure et la mésosphère. La structure thermique de l'atmosphère terrestre est résumée dans la figure 1.8.

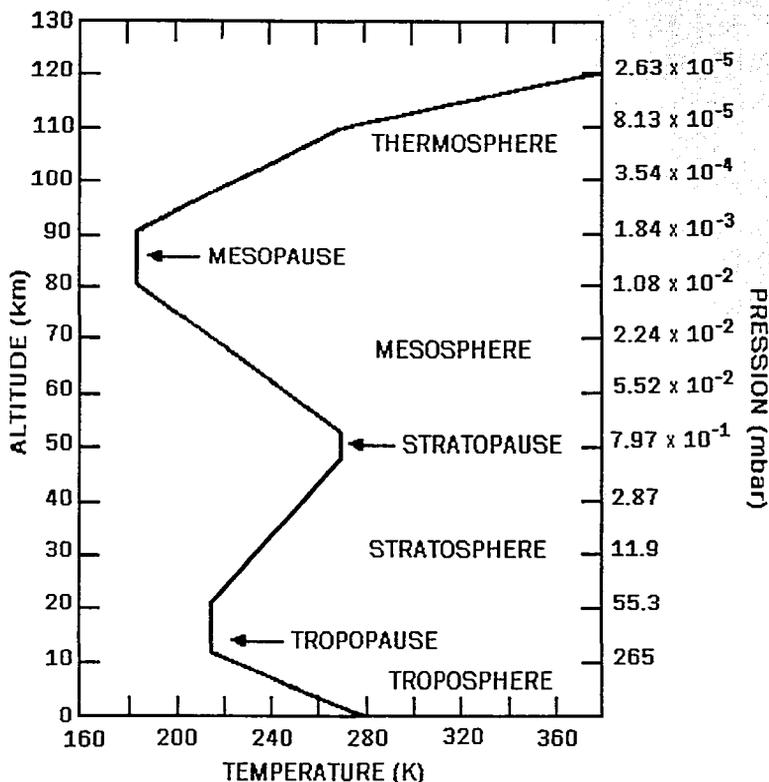


Fig. 1.8- Profil de pression et de température de la Terre.

Dans ce premier chapitre, il a été introduit l'environnement qui a pu caractériser chaque période géologique de la Terre en mettant l'accent particulièrement sur l'évolution de l'atmosphère dans le but de définir au mieux possible les conditions dans lesquelles l'azote aurait pu être fixé. L'étape suivante consiste à explorer comment, d'après les données et les études publiées, la fixation de l'azote a pu se réaliser sur la Terre, tout au long de son développement.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CHAPITRE II- LA FIXATION DE L'AZOTE

II.1- Sur la Terre Actuelle

II.1.1- Rôle de l'azote dans la biosphère

La croissance de tous les organismes dépend de la disponibilité en nutriments et l'azote et le carbone font partie des éléments les plus importants de ces aliments. L'azote est un élément important car il est impliqué dans la formation de toutes les biomolécules essentielles pour la vie en particulier les protéines, les acides nucléiques (ADN et ARN) et d'autres constituants cellulaires. Avec approximativement 79 % d'azote sous forme moléculaire, N_2 gazeux, l'atmosphère terrestre constitue un abondant réservoir d'azote. Cependant pour la plupart des organismes N_2 ne peut pas être directement utilisé à cause de sa triple liaison faisant de la molécule un composé presque inerte. En effet, 948 kJ mol^{-1} sont nécessaires pour dissocier la liaison $N\equiv N$. Par conséquent, pour que l'azote soit utilisé pour la croissance des organismes il doit être "fixé" (combiné) sous la forme d'ions ammonium (NH_4^+) ou nitrates (NO_3^-). L'altération des roches libère ces ions si lentement qu'il a un effet négligeable sur la disponibilité en azote fixé. Ainsi l'azote est souvent un facteur limitant pour la croissance et la production de biomasse dans tous les environnements où le climat est convenable et où l'eau est disponible pour subvenir à la vie.

II.1.2- Sources actuelles d'azote fixé

L'azote peut être fixé lors de processus abiotiques comme les procédés industriels par le mécanisme Haber-Bosch utilisant un catalyseur à base de fer à de très hautes pressions et des températures assez élevées et comme certains phénomènes atmosphériques tels que les éclairs d'orage. Cependant la contribution biologique de la fixation d'azote reste la plus importante. Elle est réalisée par certains organismes qui convertissent N_2 en ammoniac.

Le tableau 2.1 de la page suivante montre les estimations de la quantité d'azote fixé sur une échelle globale (Bezdicsek et Kennedy, 1998). Il est estimé que la fixation de l'azote est principalement de type biologique : il y a deux fois plus d'azote fixé biologiquement que par des processus non biologiques ; la fixation biologique correspondant à environ 68 % de la quantité totale d'azote fixé sur la Terre. Les éclairs d'orage représentent la seule source

naturelle par lequel N₂ est fixé de manière abiotique et contribuent à ~ 4 % de cette fixation globale actuelle.

Tableau 2.1- Sources et estimations quantitatives de l'azote fixé actuellement.

Type de fixation	Azote fixé (10 ¹² g par an)
Non-biologique	
Industrielle	~50
Combustion	~20
Eclairs d'orage	~10
Total	~80
Biologique	
Terres agricoles	~90
Terres forestières et non agricoles	~50
Mer	~35
Total	~175

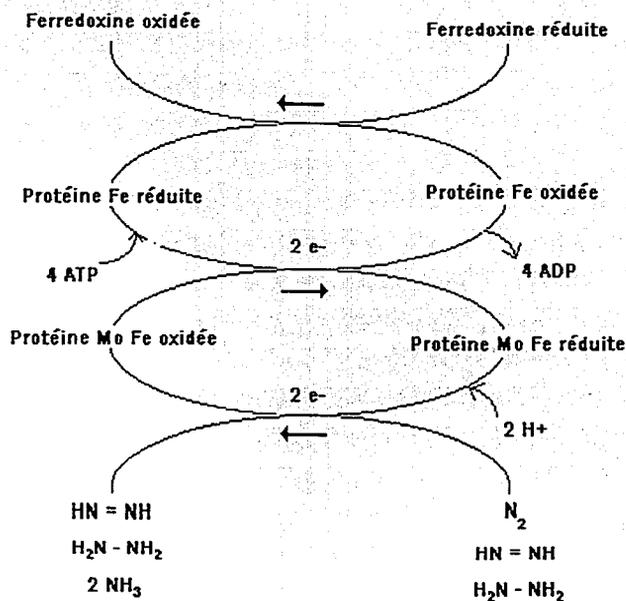
II.1.3- Mécanisme de la fixation biologique de l'azote

La fixation biologique de l'azote peut être schématisée par la réaction suivante, dans laquelle 2 moles d'ammoniac sont produites à partir d'1 mole d'azote moléculaire gazeux aux dépens de 16 moles d'ATP et d'un apport de 8 électrons et protons :



Cette réaction est accomplie exclusivement par les organismes procaryotes (bactéries et organismes apparentés) en utilisant un complexe enzymatique appelé nitrogénase. Cette enzyme consiste en deux protéines, une protéine contenant du fer et une autre contenant du molybdène et du fer. Une telle réaction se produit lorsque N₂ est lié au complexe enzymatique. La protéine contenant du fer est initialement réduite par des électrons fournis par la ferredoxine. Puis la protéine de fer réduit se lie à l'ATP pour réduire la protéine de molybdène-fer en donnant des électrons à N₂ pour produire HN=NH. En deux cycles supplémentaires de ce processus (chacun nécessitant des électrons donnés par la ferredoxine) HN=NH est finalement réduit en H₂N-NH₂ qui à son tour est réduit en 2 NH₃. Selon le type

de microorganismes, la ferredoxine réduite qui fournit des électrons est générée par photosynthèse, respiration ou fermentation.



II.1.4- Les organismes fixateurs d'azote

Tous les organismes fixateurs d'azote sont procaryotes (bactéries). Certains d'entre eux vivent indépendamment, d'autres vivent en intimes associations symbiotiques avec des plantes ou d'autres organismes (par exemple les protozoaires). Quelques exemples sont décrits dans la tableau 2.2.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tableau 2.2- Exemples de bactéries fixatrices d'azote (* dénote les bactéries photosynthétiques)

VIVANTS INDEPENDAMMENT		EN SYMBIOSE AVEC DES PLANTES	
Aérobiques	Anaérobiques	Légumineuses	Autres plantes
<i>Azotobacter</i>	<i>Clostridium</i>	<i>Rhizobium</i>	<i>Frankia</i>
<i>Beijerinckia</i>	<i>Desulfovibrio</i>		<i>Azospirillum</i>
<i>Klebsiella</i>	Bactéries soufrées		
Cyanobactéries*	violettes*		
	Bactéries non soufrées		
	violettes*		
	Bactéries soufrées vertes*		

Ce qui est spécialement intéressant c'est que la nitrogénase est fortement sensible à l'oxygène. Elle est inactivée si elle est exposée à l'oxygène parce que ce dernier réagit avec le fer des protéines. Bien que ce ne soit pas un problème pour les bactéries anaérobies, cela peut être un problème majeur pour les espèces aérobies telles que les cyanobactéries (qui génèrent de l'oxygène durant la photosynthèse) et les bactéries aérobies des sols vivant indépendamment telles que *Azotobacter* et *Beijerinckia*. Ces microorganismes ont plusieurs méthodes pour faire face à ce problème. Par exemple, les espèces *Azotobacter* possèdent le taux le plus élevé de métabolisme respiratoire qu'aucun autre organisme ; ainsi elles peuvent protéger leur enzyme en maintenant un niveau très bas d'oxygène dans leurs cellules. Les espèces *Azotobacter* produisent également des quantités abondantes de polysaccharides extracellulaires (comme le fait également *Rhizobium* en culture). En maintenant de l'eau dans la couche visqueuse de polysaccharides, ces bactéries peuvent limiter le taux de diffusion de l'oxygène dans les cellules. Dans les organismes symbiotiques fixateurs d'azote tels que *Rhizobium*, les nodules racinaux peuvent contenir des molécules absorbant l'oxygène comme la leghémoglobine. La leghémoglobine peut réguler l'apport en oxygène aux tissus noduleux de la même manière que l'hémoglobine le régule pour les tissus des mammifères. Quelques cyanobactéries ont également un autre mécanisme pour protéger la nitrogénase : la fixation de l'azote se déroule dans des cellules spéciales (hétérocystes) possédant uniquement le photosystème I (utilisé pour générer l'ATP par des réactions intermédiaires) alors que d'autres cellules possèdent les photosystèmes I et II (qui produisent de l'oxygène quand

l'énergie lumineuse est utilisée pour rompre la molécule d'eau et fournir H_2 pour la synthèse de composés organiques).

II.1.5- Le cycle de l'azote

Le diagramme de la figure 2.1 représente le cycle global de l'azote dans l'environnement terrestre (diagramme établi grâce aux données de Mancinelli et McKay, 1988). Les organismes incorporent l'azote réactif sous forme de NH_3 , NO_3^- ou NH_4^+ . Mais à un moment donné, la totalité de ces nutriments disponibles est consommée et convertie en biomasse ou "emprisonnée" dans les restes organiques. Ainsi pour qu'une nouvelle croissance ait lieu, les organismes doivent disposer d'une autre source d'azote réactif. Il apparaît que la seule source d'azote disponible est apportée soit par la fixation de l'azote moléculaire présent dans l'atmosphère (étape 8 du diagramme de la figure 2.1), soit par la libération d'ammonium ou de composés simples azotés organiques par décomposition de la matière organique (étape 2).

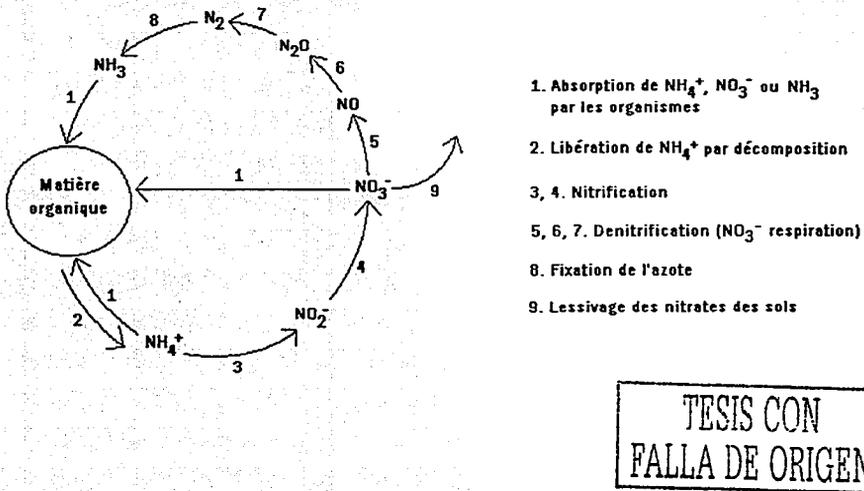


Fig. 2.1- Cycle de l'azote dans les sols ou les environnements aquatiques.

Le cycle de l'azote comprend deux autres mécanismes importants, la nitrification et la dénitrification, qui sont effectués par des microorganismes spécifiques.

Les étapes 3 et 4 du cycle correspondent à la nitrification, c'est à dire à la conversion d'ammonium (NH_4^+) en nitrates (NO_3^-). Cette réaction est effectuée par les bactéries

nitrifiantes qui ont la particularité de gagner leur énergie en oxydant l'ammonium en utilisant CO_2 comme source de carbone pour la synthèse de composés organiques. De tels organismes sont appelés chimioautotrophes. On les rencontre dans la plupart des sols et des eaux à pH modéré mais elles ne sont pas actives dans les sols fortement acides. Ces bactéries sont presque toujours regroupées en communautés d'espèces mixtes parce que certaines d'entre elles (par exemple les espèces *Nitrosomonas*) sont spécialisées dans la conversion de l'ammonium en nitrite (NO_2^-) alors que d'autres (par exemple les espèces *Nitrobacter*) convertissent le nitrite en nitrate. Les bactéries nitrifiantes ont des conséquences environnementales importantes parce qu'elles sont si nombreuses que la plupart de l'ammonium dans les sols ou eaux naturelles oxygénés est converti facilement en nitrate. La plupart des plantes et microorganismes peuvent prendre soit le nitrate soit l'ammonium (étape 1 de la figure 2.1). Cependant, le processus de nitrification a quelques conséquences indésirables. Les ions ammoniums (NH_4^+) ont une charge positive et sont ainsi rapidement absorbés par les colloïdes argileux chargés négativement et la matière organique du sol, empêchant par conséquent d'être lessivé du sol par les précipitations. Au contraire, les ions nitrates chargés négativement ne sont pas retenus par les particules du sol et peuvent être lessivés ce qui affaiblit la richesse du sol en azote si précieux c'est à dire ce qui réduit sa fertilité. Les nitrates peuvent être accumulés dans les eaux souterraines puis finalement dans l'eau potable que nous buvons ce qui est un risque pour la santé car les nitrates sont alors réduits en nitrites pouvant provoquer des problèmes respiratoires par exemple.

Les étapes 5, 6 et 7 se réfèrent au processus de dénitrification au cours duquel le nitrate est converti en composés gazeux (monoxyde d'azote, protoxyde d'azote et azote moléculaire) par des microorganismes. Plusieurs sortes de bactéries accomplissent cette conversion en se développant sur la matière organique dans des conditions anaérobies. A cause de l'absence d'oxygène pour une respiration aérobie normale, ces bactéries utilisent le nitrate à la place de l'oxygène comme accepteur final d'électrons : c'est la respiration anaérobie. Par conséquent, les conditions dans lesquelles on trouve les organismes dénitrifiants sont caractérisées par un apport de matière organique oxydable, par l'absence d'oxygène mais également par la disponibilité en sources d'azote réductibles. Les bactéries dénitrifiantes communes incluent plusieurs espèces de *Pseudomonas*, *Alkaligenes* et *Bacillus*. Leurs activités résultent dans des pertes substantielles d'azote allant dans l'atmosphère, équilibrant à peu près la quantité d'azote fixé chaque année.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.1.6- Rôle des décharges électriques

En apportant environ 4 % de la totalité l'azote fixé sur la Terre et en étant la seule source naturelle non biologique d'azote réactif, les éclairs d'orages apparaissent comme un processus de fixation de l'azote non négligeable.

Il existe un nombre assez impressionnant d'études réalisées sur la fixation de l'azote atmosphérique par les phénomènes électriques. En effet, les éclairs d'orages ont suscité un grand intérêt dans la communauté scientifique à partir du moment où il a pu être observé que ces manifestations atmosphériques pouvaient représenter un véritable potentiel énergétique pour la dissociation de molécules, et par conséquent pour la formation d'autres composés importants. Les éclairs d'orages ont intéressé plusieurs domaines. Parmi eux, l'environnement, car il a été proposé que parmi les sources naturelles des oxydes d'azote NO et NO₂ (= NO_x) et N₂O dans l'atmosphère, la foudre puisse avoir une contribution importante (Von Liebig, 1827 ; Chameides *et al.*, 1977), en étant probablement le chemin principal par lequel l'azote est fixé en NO_x (Noxon, 1976; Zipf et Dubin, 1976; Griffing, 1977; Chameides, 1979 (a) ; Franzblau et Popp, 1989). La production de NO_x dans l'atmosphère est d'une importance environnementale majeure puisque les NO_x ont un rôle-clef dans la photochimie de l'atmosphère, conduisant à la formation de l'ozone troposphérique et contrôlant les niveaux de l'ozone stratosphérique. De même, N₂O, gaz-trace stable dans la troposphère joue un important effet de serre (Dickinson et Cicerone, 1986) et sa photodestruction dans la stratosphère contribue à la réduction de l'ozone dans cette partie de l'atmosphère (Crutzen, 1970 ; McElroy et McConnell, 1971). Conséquemment, la production de NO_x par les éclairs peut avoir des implications importantes dans la production et la destruction de l'ozone et plus généralement dans l'impact sur les stratégies de contrôle de la pollution.

L'intérêt des éclairs d'orages s'est également étendu dans le domaine de la biologie, car ces phénomènes atmosphériques représentent une source d'azote fixé pour la biosphère (Stark *et al.*, 1996), générant NO et NO₂, qui par précipitation sous forme d'acide nitreux et d'acide nitrique déposés dans les océans, conduisent à la formation de nitrates et d'ammoniac.

Finalement, Les décharges électriques naturelles ont aussi intéressé une plus large communauté scientifique, en incluant les chimistes des atmosphères planétaires et les exobiologistes. Parce que les éclairs sont des phénomènes associés à la génération de plasmas de haute température et donc représentent un processus très énergétique, ils peuvent expliquer la présence d'un certain nombre d'espèces observées dans les atmosphères des planètes (Scattergood *et al.*, 1989) et ont pu de même participer à la chimie prébiotique sur la Terre

primitive en produisant des composés organiques ou inorganiques importants pour l'apparition et le développement de la vie (Miller, 1953 ; Scattergood *et al.*, 1989).

Cette partie présente les différentes études qui ont été réalisées sur la production d'azote fixé par les décharges électriques (éclairs et décharges corona). Bien que mon sujet de recherche soit spécifiquement orienté sur la Terre primitive, j'ai décidé d'inclure une partie concernant l'étude de la formation d'oxydes d'azote dans l'atmosphère actuelle de notre planète car ces données réelles nous aident à avoir davantage de connaissances quant à ce processus supposé également avoir eu lieu dans l'environnement passé. Etudier ce qui se passe en temps réel peut fournir des informations quant à ce qu'il aurait pu se dérouler dans le passé, et par conséquent cela peut permettre d'émettre certaines hypothèses pour renforcer l'idée du projet.

II.1.6.1- Observations

Comme il a été spécifié dans la partie introductive de ce chapitre, étudier la fixation de l'azote dans l'atmosphère est important d'un point de vue environnemental, principalement car le budget de l'ozone troposphérique est fortement dépendant de la distribution de NO et NO₂ (Chameides et Walker, 1976 ; Chameides et Stedman, 1977 ; Logan, 1983). Des mesures sur le terrain de l'activité électrique des orages et l'analyse des produits formés lors de ces phénomènes ont fourni des preuves irréfutables que les nuages orageux pouvaient être une source de monoxyde d'azote (NO) ou plus généralement de NO_x (Chameides *et al.*, 1987 ; Biazar et McNider, 1995). En effet, grâce à des mesures in situ, il a été constaté que les niveaux atmosphériques de NO et NO₂ augmentent dans le voisinage des nuages d'orage (Noxon, 1976, 1978 ; Drapcho *et al.* 1983 ; Clarke et Griffing, 1985 ; Chameides *et al.*, 1987 ; Ridley *et al.*, 1987). Noxon (1976, 1978) est le premier chercheur à avoir effectué des mesures de terrain pour estimer la production d'oxydes d'azote à partir des éclairs. Il utilisa un spectromètre d'absorption pour mesurer la quantité de NO₂ produite lors d'un orage. Il l'estima à 10¹⁷-10¹⁸ molécules par cm². Ses données lui ont également permis d'évaluer qu'environ 10²⁶ molécules de NO₂ sont produites par éclair. Il a conclu alors qu'une grande quantité de dioxyde d'azote est générée dans la troposphère lors des orages et que la totalité de NO₂ qu'il a mesuré est produite et limité par l'ozone (O₃) environnant selon la réaction :



Dawson (1980) a utilisé les résultats de Noxon en supposant que tous les NO_x mesurés étaient finalement sous la forme de NO₂, ce que Noxon n'avait pas indiqué (ce dernier faisant au

contraire l'hypothèse qu'une partie des NO_x pouvait être sous forme de NO, ce qui peut paraître erroné puisqu'en général NO_2 est considéré comme étant un produit secondaire des réactions impliquées lors des éclairs (Biazar et McNider, 1995). Dawson (1980) a estimé un taux de production annuel de NO_x de 7×10^{12} g d'azote par an. La tentative suivante d'estimation de la quantité de NO_x produite par les éclairs a été réalisée par Drapcho *et al.* (1983) en utilisant un analyseur chimiluminescent d'oxydes d'azote. Ils ont calculé qu'environ 30×10^{12} g / an de NO_x est produit par ce processus. Récemment, plusieurs groupes de recherche ont observé la production de NO_x dans des nuages d'orages actifs ou près de ceux-ci. Par exemple, à partir de mesures effectuées au-dessus de l'océan Pacifique Nord, Chameides et ses collaborateurs (1987) ont estimé que la production globale de NO_x par les nuages électrofilés est d'environ 7×10^{12} g par an (avec une incertitude plus ou moins d'un facteur 3) n'incluant pas seulement les éclairs d'orage mais également d'autres processus électriques pouvant se dérouler dans le nuage, tels que les décharges corona. L'une des plus vastes observations sur le terrain de la production de NO_x par les éclairs a été réalisée par Franzblau et Popp (1989) au Laboratoire de Langmuir, localisé dans les montagnes Magdalena du Nouveau Mexique, près de Socorro. En examinant les données issues de deux orages et d'un éclair se produisant à quelques centaines de mètres des appareils de mesures, grâce à l'analyse par spectrométrie d'absorption et chimiluminescence, ils ont estimé un taux de production de NO_x de 30×10^{26} molécules par éclair soit 100×10^{12} g NO_x / an. Bien d'autres mesures de la production de NO_x à proximité des éclairs ont été réalisées. Je ne les décrirai pas toutes en détails, simplement j'ai décidé d'en extraire l'information principale, c'est à dire l'estimation du taux de production de NO_x . Ces valeurs (production globale de NO_x) sont reportées dans le tableau 2.3 (page 67). La variation que l'on peut observer dans ces productions est souvent due aux incertitudes issues de l'extrapolation des taux de production pour un éclair évalués dans une région donnée par rapport à la production globale dans le monde entier. Cette variation est également due au manque de précision de la fréquence globale des éclairs qui oscille entre 40 à 280 éclairs / s (Franzblau et Popp, 1989). L'ordre de grandeur qui ressort de ces estimations est 100 éclairs / s.

En interprétant des mesures spectrales réalisées durant un orage, Noxon (1976) a supposé que la totalité des NO_x produits à partir des éclairs d'orage est issue des décharges nuage-terre et se confine dans la région au-dessous de la base du nuage. Cependant, il est possible que les augmentations de NO_x observées soient issues également de la production des décharges corona (Griffing, 1977; Noxon, 1978; Chameides *et al.*, 1987). Ridley *et al.* (1987) ont calculé et comparé les productions horaires de NO par les éclairs d'orage et par les

décharges corona et les ont estimées à 50 kg heure⁻¹ soit 4.4×10^8 g an⁻¹, et 10 kg heure⁻¹ soit 8.8×10^7 g. an⁻¹, respectivement. Ces résultats indiquent que la production d'oxyde nitrique par les éclairs est plus élevée que celle originaire de l'activité corona, mais qu'il y a cependant une participation du second phénomène électrique qui ne doit pas être totalement négligée. Les mesures de terrain des oxydes d'azote produits à partir des décharges corona sont très restreintes ; deux études seulement ont été publiées à ce sujet, celle de Ridley et collaborateurs (1987) et celle de Brandvold *et al.* (1996). Dans ce domaine, les travaux correspondent principalement à des études expérimentales et quelques-unes théoriques qui regroupent les données de la fixation de l'azote par les processus corona dans l'atmosphère actuelle. L'estimation de Ridley *et al.* (1987) se réfère aux décharges corona qui entourent le canal de décharge, type de processus corona le plus étudié. Seule l'étude de Brandvold *et al.* (1996) s'est intéressée aux décharges corona de pointe. Elle a consisté à mesurer qualitativement O₃ et N₂O produits durant des orages par décharge corona à partir d'un tube de métal pointu retenu au sol sur le site du laboratoire Langmuir. L'analyse par chromatographie en phase gazeuse a détecté N₂O et il a pu être observé une élévation de la concentration de N₂O de 4 % durant l'orage lié aux processus corona au voisinage d'objets pointus. La réaction suivante pourrait être à l'origine de la formation de N₂O durant les décharges corona de pointe (Hill *et al.*, 1984 ; Prasad, 1994) :



(N₂(A₃Σ) représente N₂ métastable qui peut être produit par absorption par N₂ des rayons X émis à partir des électrons énergétiques générés par la décharge d'éclair (Levine et Shaw, 1983). Il a été démontré que comme la formation de O₃ peut être dépendante de la polarité de la décharge corona (Shantla et Moore, 1972), C'est sans doute également le cas pour N₂O (Brandvold *et al.*, 1989 ; Brandvold *et al.*, 1996), la décharge corona négative produisant davantage d'ozone et de protoxyde d'azote que la positive (Brandvold *et al.*, 1996).

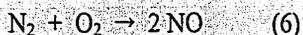
N₂O dans l'atmosphère a également été associé aux éclairs durant les orages (Levine *et al.*, 1981 (a)) et a fait l'étude d'une série de mesures in situ en avion réalisées entre 1980 et 1982 (Levine et Shaw, 1983). Il a été alors reporté que l'augmentation des niveaux de N₂O est associée aux phénomènes électriques actifs lors des orages. En utilisant les résultats de sa précédente étude expérimentale, Levine *et al.* (1979) ont estimé qu'environ 300×10^9 g de N₂O par an sont produits à partir des éclairs. Cette valeur est reportée dans le tableau 2.4 (page 68) qui rassemble les différentes valeurs de la production de N₂O obtenues lors d'observations ou à partir de modèles numériques ou d'expériences en laboratoire.

Bien que les observations sur le terrain soient des mesures directes permettant de quantifier le taux de fixation globale de l'azote lors des phénomènes électriques dans l'atmosphère, il n'en demeure pas moins qu'elles ont une grande part d'incertitude tels que l'estimation du nombre d'éclairs durant les observations (fréquence des éclairs) et le volume d'air pouvant contenir les NO_x produits. Il est donc nécessaire de confirmer ces estimations par des modèles théoriques et des études expérimentales mais également de réaliser davantage de mesures sur le terrain. Il convient d'ajouter cependant que depuis quelques années, d'énormes efforts ont été réalisés dans ce domaine afin de pouvoir mieux interpréter la formation, la répartition, la variation des éclairs d'orages ainsi que leur rôle dans la production des oxydes d'azote dans l'atmosphère. A cet effet, des réseaux de détection des éclairs d'orage ont été mis en place, comme aux Etats-Unis (plus grand réseau de détection dans le monde, pratiquement étendu sur tout le pays). Ces systèmes de réseaux nationaux (peut-être bientôt internationaux) peuvent permettre de lancer de plus grandes campagnes de mesures des éclairs et des niveaux de NO_x dans ces systèmes orageux (principalement dans les cumulonimbus, lieux privilégiés de la formation des éclairs).

II.1.6.2- Modèles Théoriques

Plusieurs modèles ont été publiés sur la production de NO_x à partir des décharges électriques. La plupart de ces modèles se sont concentrés sur l'étude des éclairs et celle-ci s'est divisée en deux champs d'application basés sur l'origine de la formation des NO_x dans ces processus, le modèle de "l'onde de choc" et celui du "canal chauffé".

Dans ces deux modèles, Les calculs théoriques pour estimer le nombre de molécules de NO produit par un éclair sont basés sur le mécanisme de production de NO. Lorsque l'air dans le canal de l'éclair se réchauffe à de très hautes températures (de l'ordre de 10 000 K) en quelques microsecondes, la réaction



prend place (Hill *et al.*, 1980). La concentration de NO atteint son maximum à environ 4 000 K avec un temps de vie de NO court. Lorsque la température baisse, le temps de vie de NO augmente rapidement. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre change de quelques microsecondes pour 4 000 K à 1 000 ans pour 1 000 K (Borucki et Chameides, 1984). Par conséquent, un refroidissement rapide du canal de l'éclair résulte en une grande quantité de NO qui va se "figer", se "geler" dans l'air (Hill *et al.*, 1980). Le nombre de molécules de NO produites par les mécanismes des deux modèles est donc très sensible à la température de "congélation" et la vitesse de refroidissement dans le canal d'air.

Le premier modèle (modèle de "l'onde de choc") est basé sur l'hypothèse que les oxydes d'azote sont formés principalement à partir de l'onde de choc générée durant la décharge de retour (Tuck, 1976 ; Chameides *et al.*, 1977 ; Griffing, 1977 ; Chameides, 1979 (a), (b)). Ce modèle présume que la libération d'énergie dans un rayon d'air crée une discontinuité de la pression (choc). Ce choc se propage vers l'extérieur et réchauffe l'air dans le canal, et il est supposé que le refroidissement de l'air dans le canal se fait sans mélange avec l'air ambiant, comme décrit selon la théorie de Lin (Lin, 1954) sur les chocs. Selon cette théorie, la plus grande partie de l'énergie de la décharge est instantanément dissipée par l'onde de choc sous forme de chaleur et d'énergie mécanique. Lorsque le front de choc se déplace vers l'extérieur, l'air environnant est réchauffé à des températures aussi élevées que 30 000 K dans le voisinage immédiat du canal de la décharge. Tuck (1976) est l'un des premiers à avoir estimé la production globale annuelle de NO par les ondes de choc générées lors des éclairs. La valeur publiée est de 1.8×10^{35} molécules de NO par an, soit environ 9×10^{12} g an⁻¹ mais Tuck insiste sur l'extrême réserve à garder quant à cette estimation étant donné les nombreuses hypothèses de départ et les grandes incertitudes. Peu après Tuck, d'autres modélisations des ondes de choc ont consisté à calculer le taux de production annuel de NO_x lors de ce phénomène (Chameides *et al.*, 1977 ; Griffing, 1977 ; Chameides, 1979 (a), (b)). Les approximations de cette production sont reportées dans le tableau 2.3 (page 67). Le modèle de Chameides *et al.* (1977) basé sur cette hypothèse a été élargi deux ans plus tard par Chameides (1979 (a), (b)) pour prédire les rendements de CO et N₂O à partir des éclairs. Il a été estimé qu'entre 3 et 13×10^{12} molécules N₂O J⁻¹ sont produites dans le front de choc généré lors d'un éclair. Si ce type de modèle est intéressant car il pourrait permettre d'évaluer la contribution des ondes de choc dans la fixation de l'azote, il n'en demeure pas moins que les estimations sont imprécises et incertaines (grands intervalles dans les valeurs) car il est difficile de réaliser une intégration numérique exacte des équations dynamiques et cinétiques décrivant le comportement temporel d'une onde de choc dans l'air (Tuck, 1976).

Le second modèle (modèle du "canal chauffé") suggère que les NO_x se forment surtout à partir du canal central chauffé (Hill, 1979 ; Hill *et al.*, 1980). Ce modèle est basé sur le réchauffement ohmique de l'air. Hill *et al.* (1980) ont publié les résultats d'une simulation incluant le transport d'énergie par radiation et conduction et ceux d'une impulsion réaliste du courant de la décharge de retour. Il a été montré que les fronts de choc sont seulement responsables de petites augmentations de températures, en comparaison aux hautes températures rencontrées dans le canal issues du réchauffement ohmique du courant de la décharge de retour dans le plasma du canal. Il a alors été suggéré que l'onde de choc ne devient jamais assez chaude pour permettre la fixation de l'azote. La plupart de l'énergie est

très probablement déposée dans le canal chauffé où la température de l'air est instantanément élevée à 30 000 K. La théorie de Lin (Lin, 1954) sur le réchauffement du canal par propagation de l'onde de choc a été critiquée (Hill, 1979 ; Hill *et al.*, 1980) pour son incapacité à modéliser le profil de réchauffement et de température d'un réel canal d'un éclair étant donné que dans ce mécanisme la radiation ainsi que le transport de chaleur moléculaire ne sont pas considérés explicitement. Hill et Rinker (1981) ont ajouté que cette théorie est totalement inadéquate pour obtenir les profils de température et de pression d'un canal d'éclair parce qu'elle ne tient pas compte des dépendances temporelles et spatiales de l'énergie dissipée dans une décharge d'éclair, ni d'aucune considération sur le transport d'énergie, spécialement le réchauffement radiatif dans le canal. Afin d'estimer la production de NO_x par une décharge de retour typique, Hill et ses collaborateurs (1980) ont utilisé un modèle simplifié dans lequel l'air est réchauffé initialement dans le canal de l'éclair puis refroidi par mélange avec l'air environnant. Leur simulation du processus de refroidissement commence à une température du canal de 3 000 K (ou 2 727 °C). Dans ce modèle, il a été utilisé toute une série de réactions moléculaires gazeuses qui prennent place lors de ce processus de refroidissement de l'air du canal chauffé par mélange avec l'air ambiant. Hill a donc suivi la chimie de l'air une fois que la température du canal de l'éclair est tombée à 3 000 K, et lorsque l'air dans le canal est mélangé avec l'air ambiant ayant une température standard de 273 K (ou 0 °C). La production maximale totale des oxydes d'azote par les éclairs a été estimée à $\sim 6 \times 10^{27}$ molécules par seconde, soit 14.4×10^{12} g de NO₂ par an.

Malgré la divergence d'opinion quant à la région où le gaz est réchauffé par l'éclair, les deux modèles s'accordent sur le fait que la fixation de l'azote soit régie par la dissociation thermique de la molécule d'oxygène (réaction 7) suivie par la production du monoxyde d'azote via la chaîne de réaction (réactions 8 et 9) d'après le mécanisme de Zel'dovich (Zel'dovich et Raiser, 1966) :



Même si les deux modèles cités ci-dessus sur l'étude des éclairs résultent principalement dans le réchauffement de l'air et la production de NO, celui du canal chauffé (second modèle) prédit des concentrations de NO inférieures aux modèles du réchauffement par onde de choc. Mais il faut tenir compte du fait que ce dernier modèle est le plus ancien, que ses résultats comportent une plus grande marge d'incertitudes que ceux du modèle du

canal chauffé et qu'il est nécessaire de réaliser de nouvelles expérimentations et modélisations pour estimer avec plus de précision les taux de production des oxydes d'azote générés dans les ondes de choc des éclairs. Contrairement au modèle de l'onde de choc, le modèle du canal chauffé a fait l'objet de plus vastes études et les publications les plus récentes sur la fixation de l'azote par les éclairs d'orage sont en faveur de cette hypothèse (Picone *et al.*, 1981 ; Borucki et Chameides, 1984 ; Bhetanabhotla *et al.*, 1985 ; Franzblau, 1988 ; Navarro-González *et al.*, 2001 (a)). Borucki et Chameides (1984) ont calculé le rendement net de NO produit lors des éclairs en utilisant les résultats de l'étude en laboratoire de Picone *et al.* (1981) sur le développement et le refroidissement des canaux des éclairs. Picone *et al.* (1981) ont montré que l'onde de choc transporte seulement 10 % de l'énergie déposée dans le canal et que son refroidissement est dominé par le mélange turbulent avec l'atmosphère ambiante. En combinant des calculs de thermochimie de NO avec des mesures en laboratoire du développement et de la dissipation d'un canal de décharge linéaire, Borucki et Chameides (1984) ont estimé qu'environ $(9 \pm 2) \times 10^{16}$ molécules NO sont produites par joule dissipé par un éclair, ce qui implique une production annuelle de 2.6×10^{12} g N an⁻¹ sous forme de NO. Dans les différentes études théoriques, il est estimé que la production de NO est comprise entre 5 et 17×10^{16} molécules / Joule. Plusieurs fois, il a été accepté que l'estimation de $(9 \pm 2) \times 10^{16}$ molécules NO / Joule ou 2.6×10^{12} g N an⁻¹ de Borucki et Chameides (1984) soit l'une des valeurs les plus représentatives de la production de NO_x parmi les études théoriques et expérimentales, et leur recherche a été utilisée dans un grand nombre de modélisations. Avec ce taux de production, il apparaîtrait que les éclairs constituent une source majeure de NO_x atmosphérique, constituant-clé de la photochimie troposphérique et stratosphérique. Cependant, à cause des incertitudes principalement dans l'énergie d'un éclair, Borucki et Chameides (1984) ont estimé l'intervalle possible dans la production de NO allant de 0.8×10^{12} à 8×10^{12} g N an⁻¹, en insistant sur la nécessité de réduire ces incertitudes en quantifiant mieux le rôle des éclairs dans la photochimie atmosphérique. Parmi les récentes modélisations théoriques basées sur le modèle du "canal chauffé" développé à l'origine par Hill *et al.* (1980), Bhetanabhotla *et al.* (1985) ont réalisé des simulations numériques des processus chimiques initiés dans l'air humide par les éclairs, spécifiquement des simulations de la chimie du canal chauffé, en intégrant par rapport au temps 26 équations différentielles suivies pour 24 réactifs contenus dans l'air à 3 000 K. La production de 11 composés, NO, NO₂, O₃, N₂O, CO, HNO₂, HNO₃, H₂, OH, H₂O₂, et HO₂ ainsi que les changements de température dans le canal ont été étudiés en fonction du temps. NO, NO₂ sont apparus comme les composés produits majoritairement avec des productions annuelles estimées à 2.4×10^{12} g de NO par an et 0.28×10^{12} g NO₂ an⁻¹, respectivement. En 1993, Goldenbaum et Dickerson ont

étudié la production de NO dans la phase d'expansion de l'éclair en utilisant un modèle hydrodynamique couplé à un modèle chimique impliquant les trois réactions principales de Zel'dovich (réactions 7, 8 et 9, page 59). Ils ont démontré que NO est principalement formé rapidement dans le cœur cylindrique de l'éclair avant la formation de l'onde de choc générée à distance de ce cœur et que la formation de NO est contrôlée par la diminution rapide en densité et non pas celle de la température. En effet, dans leur modèle, Goldenbaum et Dickerson (1993) ont observé que le nombre total de molécules de NO atteint son maximum peu après 1 μ s puis diminue lentement, alors que la température décroît après quelques dizaines de microsecondes ; NO a donc déjà été "gelé" par la réduction de la densité du cylindre central (due à l'expansion du cœur de l'éclair). Par conséquent, la variation de la densité contrôlerait la chimie impliquée dans le canal chauffé plutôt que la température. Ce résultat contraste avec les précédentes théories sur la production de NO par les éclairs dans lesquels les mécanismes thermiques de "congélation" sont invoqués (par ex, Chameides *et al.*, 1977). Leur estimation de la production de NO pour une décharge représentative à une pression de 1 atm est de 15×10^{16} molécules J^{-1} .

Le tableau 2.3 (page 67) regroupe les estimations de la production annuelle de NO_x à partir des phénomènes électriques atmosphériques. En réalité, la liste des modèles théoriques réalisés sur la fixation de l'azote par les décharges électriques est plus vaste, cependant j'ai exclu dans ce tableau les études où il a été seulement estimé le nombre de molécules de NO_x produits par joule. Les variations rencontrées dans les différentes études théoriques basées sur le modèle du canal chauffé sont probablement une conséquence directe des changements dans les hypothèses telles que des divergences dans le rayon du canal à 3 000 K, dans la vitesse globale d'un éclair ou encore dans la vitesse de mélange de l'air ambiant avec l'air du canal.

En ce qui concerne la modélisation théorique des décharges corona et de la fixation de l'azote par ces décharges, trois études ont été publiées, celle de Hill *et al.* (1984), celle de Bhetanabhotla *et al.* (1985) et finalement celle de Coppens *et al.* (1998). Toutes se réfèrent aux processus corona créant une enveloppe autour du canal central de l'éclair, à part peut-être celle de Hill *et al.* (1984) dans laquelle, à la fin de sa discussion, il a tenté d'estimer la production de N_2O par les décharges corona de pointe. La modélisation de la chimie dans la région corona entourant le canal de l'éclair a été tout d'abord étudiée par Hill *et al.* (1984). Ce modèle est basé sur de l'air sec et utilise 14 espèces et 84 réactions. Il a été observé que l'une des espèces importantes de l'excitation générée durant les processus corona est $N_2(A_3\Sigma)$, qui est principalement la source de N_2O . Il y a une augmentation significative de la concentration de N_2O dans la région à travers laquelle le courant corona passe si la conversion de $N_2(A_3\Sigma)$

en N_2O par collision avec les molécules de O_2 est supposée relativement grande. Sans la présence de $N_2(A_3\Sigma)$ métastable, la production simulée de N_2O serait probablement négligeable. La production globale de N_2O par les processus corona se réalisant dans l'éclair estimée par Hill *et al.*, (1984) est de 2.24×10^9 g par an. Pour compléter leur étude théorique, Hill et ses collaborateurs ont également essayé d'évaluer la production totale de N_2O par les décharges corona de pointe. Celle-ci avoisinerait entre 40×10^9 et 800×10^9 g de N_2O par an. La simulation numérique de Bhetanabhotla *et al.* (1985), déjà citée plus haut pour la modélisation de la chimie du canal chauffé dans de l'air humide, a également consisté à étudier si N_2O , qui n'a pas été produit dans le canal chauffé de l'éclair, peut être formé dans la décharge corona accompagnant l'éclair. Dans cette modélisation, il a été estimé une production globale de N_2O de 0.22×10^9 g an^{-1} . De même, il a été constaté que la production de NO par les décharges corona est très significativement inférieure (d'environ quatre ordres de grandeur) à la production par les éclairs dans le canal chauffé. Et si l'on prend en compte les différentes énergies d'alimentation dans une impulsion corona (10^5 J, Hill *et al.* (1984)) et dans un éclair (5×10^7 J, Hill *et al.* (1980)), alors le rendement énergétique de NO dans le canal excède celui dans la décharge corona d'un facteur 14. Les valeurs des taux de production de N_2O citées dans ce paragraphe sont reportées dans le tableau 2.4 (page 68). La dernière modélisation théorique publiée sur la fixation de l'azote par les décharges corona est celle de Coppens *et al.* (1998). Elle a consisté à modéliser la physico-chimie à l'intérieur de l'enveloppe corona entourant toute la longueur du traceur par bonds. Une extrapolation grossière de leur résultats suggèrent qu'environ 10^{16} molécules de NO par éclair sont produits dans toute l'enveloppe corona, ce qui est négligeable comparé à la quantité estimée pour la décharge de retour de haute température d'un éclair nuage-terre (10^{25} par Chameides (1979 (b)) et Hill *et al.* (1980), et 10^{27} par Franzblau et Popp (1989)).

Si les deux types de modèles de la fixation de l'azote par les éclairs ont fourni des informations complémentaires aux données des observations, ils apparaissent également limités dans leur capacité à prédire la production quantitative des NO_x à partir des éclairs d'orage en partie à cause des simplifications qui sont faites en ce qui concerne les réalités physiques des éclairs, telle que l'énergie supposée être déposée dans le canal de décharge (ses estimations manquent encore de précision), mais aussi à cause des difficultés rencontrées pour traiter de problèmes comme la multiplicité ou encore la sinuosité de l'éclair (Franzblau et Popp, 1989).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.1.6.3- Expériences en laboratoire

Les mesures de la production de NO_x dans des conditions contrôlées en laboratoire sont importantes pour comprendre les processus physiques et chimiques impliqués dans la formation d'oxydes d'azote par les processus électriques de l'atmosphère.

Dans plusieurs expériences de laboratoire, il a été mesuré la production de NO due à une décharge par étincelles électrostatiques ou par décharge en arc. Cette mesure est liée à l'énergie de l'étincelle pour estimer le nombre de molécules de NO produit pour un éclair (Chameides *et al.*, 1977 ; Levine *et al.*, 1981 (b) ; Peyrous et Lapeyre, 1982). Les principales hypothèses de cette approche sont que (1) la décharge par étincelles en laboratoire possède les mêmes caractéristiques que l'éclair, tels que le rapport surface sur volume, la relation voltage – courant et les propriétés thermiques des électrodes, et que (2) la production de NO_x augmente linéairement avec l'augmentation de l'énergie de la décharge (Franzblau et Popp, 1989 ; Lawrence *et al.*, 1995).

Hill *et al.* (1988) ont mesuré la production de NO avec un dispositif générant un courant de 70 mA, correspondant à une énergie de 5.7 mJ et ont trouvé une valeur de $(1.4 \pm 0.7) \times 10^{16}$ molécules de NO par joule. Auparavant, Levine *et al.* (1981 (b)) ont utilisé un dispositif de plus forte énergie (12 kJ) et ont estimé un rendement énergétique de $(5 \pm 2) \times 10^{16}$ molécules NO / J. Peyrous et Lapeyre (1982) ont évalué une production de 2×10^{16} molécules NO / J mais n'ont pas reporté l'énergie des décharges étudiées. Chameides *et al.* (1977) ont quant à eux mesuré NO produit en utilisant un générateur électrostatique de 35 kV connecté en parallèle à un condensateur de 59 pF, l'énergie emmagasinée dans chaque cycle étant de 36×10^3 J. Leur estimation de la production de NO est de $(6 \pm 1) \times 10^{16}$ molécules NO / J. En changeant leur détecteur par un dispositif de plus grande énergie, ils ont estimé une nouvelle production de NO de 8×10^{16} molécules / J. Le premier résultat implique une production annuelle de 30×10^{12} g à 40×10^{12} g de NO_x par an, ce qui pourrait contribuer pour 50 % des NO_x totaux produits dans l'atmosphère ou encore pour 10 % de la fixation globale de l'azote sur la Terre. Dans ces expériences, l'amplitude et la variation du courant n'ont pas été spécifiées. Wang *et al.* (1998) ont étudié la production de NO et NO_x au moyen de décharges en arc dans l'air réalisées en laboratoire simulant la variation et l'amplitude réelles du courant (~ 30 kA) de la décharge d'éclair naturelle. Ils ont obtenu une production de NO variant entre $\sim 1 \times 10^{17}$ molécules J^{-1} et $\sim 5 \times 10^{17}$ molécules J^{-1} selon le courant maximum, puis ont déterminé une production globale de 8.3×10^{12} g N an^{-1} pour 100 éclairs / s. De plus, il a été constaté que la production de NO_2 représente moins de 10 % de la

production de NO, ce qui de même implique une production encore plus faible de O₃. Wang *et al.* (1998) ont également créé un modèle numérique pour corroborer leurs résultats expérimentaux. Cette simulation a montré que la majeure partie de NO est générée dans la région du canal loin derrière l'onde de choc, vraisemblablement parce que c'est uniquement dans cette région que la température est suffisamment élevée pour conduire à des vitesses de réactions sensiblement élevées.

D'autres expériences ont utilisé des techniques différentes pour simuler les éclairs. Par exemple, Stark *et al.*, (1996) ont étudié les propriétés des ondes de choc dans des éclairs simulés par la technique de déflexion de faisceau en utilisant un laser He-Ne. Cette technique a été couplée à des décharges électriques d'énergie de 31 à 113 J, initiées entre 2 électrodes de tungstène connectées à un condensateur de 2 µF. Ils ont conclu que le réchauffement par choc est inefficace pour produire les NO_x, étant donné que la vitesse des fronts de choc simulés dans les décharges expérimentales est trop lente pour élever la température de l'air à ~3 000 K, température nécessaire pour que l'azote soit fixé selon le mécanisme de Zel'dovich. Il en résulte que probablement toute la production des oxydes d'azote se réalise dans le gaz situé dans la région du canal chaud refroidissant lentement. Il est également argumenté que la formation de NO s'effectue par mécanisme de "congélation" due à une diminution rapide de la température dans la région du canal de l'éclair, et non pas à cause d'une réduction de la densité comme il a pu être suggéré. (Goldenbaum et Dickerson, 1993). En conclusion de leur travail, Stark *et al.*, (1996) confortent le calcul de Borucki et Chameides (1984) qui prédit un rendement de molécules de NO_x par unité d'énergie des éclairs de $(9 \pm 2) \times 10^{16}$ molécules J⁻¹. Plus récemment, Navarro *et al.* (2001 (a)) ont simulé en laboratoire les éclairs par un plasma chaud induit par un laser d'état solide Nd-YAG. Ils ont fourni la première estimation expérimentale quantitative de la contribution de l'onde de choc ainsi que de celle du canal chauffé dans la production d'oxyde nitrique par les éclairs. Le rendement de production de NO par le réchauffement par choc a été estimé à $(3 \pm 2) \times 10^{14}$ molécules J⁻¹. Par opposition, il a été calculé que $(1.5 \pm 0.5) \times 10^{17}$ molécules J⁻¹ de NO sont produites par le canal chauffé. Le canal chauffé apparaît donc comme la région dominante où se déroule la fixation de l'azote représentant environ 99.8 % de cette fixation.

Lorsque, dans les études expérimentales citées ci-dessus, la production globale annuelle de NO_x par les décharges électriques de l'atmosphère est estimée, la valeur correspondante a été reportée dans le tableau 2.3 (page 67).

Des modélisations théoriques (Hill *et al.*, 1984 ; Bhetanabhotla *et al.*, 1985) ainsi qu'une observation sur le terrain (Levine et Shaw, 1983 ; Brandvold *et al.*, 1996) ont montré

que NO et NO₂ ne sont pas les seuls composés azotés produits durant les décharges électriques atmosphériques : N₂O peut également être une autre forme d'azote fixé durant ces phénomènes. En ce qui concerne les expériences en laboratoire, la production de protoxyde d'azote par les processus électriques a également été confirmée. La plupart de ces études expérimentales ont consisté à simuler les décharges corona générées dans l'atmosphère associées à la formation des éclairs ; seule une étude expérimentale indique que N₂O est formé par les éclairs (Levine *et al.*, 1979). La simple décharge électrique en laboratoire de 17.5×10^3 joules (voltage de 30 kV) réalisée par Levine *et al.* (1979) a mis en évidence la production de N₂O probablement dans l'onde de choc entourant le canal de l'éclair avec un rendement de 4×10^{12} molécules J⁻¹, impliquant une production annuelle de 3.5×10^9 g N par an.

En ce qui concerne l'étude de la production de N₂O par les décharges corona, en 1977, Donohoe et ses collaborateurs ont démontré en laboratoire que les processus corona dans l'air sont une source importante de N₂O alors que le canal chauffé de l'éclair ne génère pas ce composé azoté. Donohoe *et al.* (1977) ont considéré les processus corona qui se réalisent à partir d'objets pointus sur la surface de la Terre, lorsque d'intenses champs électriques se développent sous les nuages orageux. Leur expérience a consisté à étudier la formation de NO et N₂O et de O₃ dans une décharge électrique pulsée dans l'air à la pression atmosphérique. Cette décharge se divise en réalité en deux types de décharges, une décharge en aigrette dans laquelle N₂O et O₃ sont produits, qui simule la décharge corona de pointe, et une décharge de filaments plus chauds générant NO, qui simule la décharge de retour d'un éclair. A partir de leurs résultats expérimentaux, ils ont évalué qu'environ 1.5×10^{12} g de N₂O sont produits par an par les décharges de pointe à la surface de la Terre, ce qui constitue une contribution mineure de ces processus électriques dans la production globale de N₂O. En 1989, Brandvold et ses collaborateurs ont confirmé que N₂O peut se former à partir des processus corona de pointe en réalisant des décharges corona pointe-plan en laboratoire d'intensité inférieure à $\pm 15 \mu\text{A}$ avec un potentiel élevé (tension de 30 kV). Une étude de l'effet de la polarité de la décharge sur la production de N₂O a montré que ce composé est formé en quantités environ 4 fois plus grandes dans la décharge négative que dans la corona positive. Cette dépendance de la polarité de la décharge corona de pointe a également été observée en ce qui concerne la production de NO_x lors d'expériences effectuées par Martinez et Brandvold (1996) mais dans un effet inverse. En simulant aussi les processus corona de pointe à partir d'une décharge pointe-plan, ils ont mis en évidence que la décharge positive génère davantage de NO_x (plus de 95 % de ces NO_x étant NO₂) que la négative. Finalement la production globale de NO₂ a été calculée et la valeur correspondante est de 1.3×10^9 g NO₂ an⁻¹ (valeur reportée dans le

tableau 2.3, p. 67). Hill *et al.* (1988) ont étudié la production de NO, N₂O et O₃ par les processus corona se déroulant dans la région environnante du canal de l'éclair. A cet effet, ils ont utilisé un réacteur à plasma très similaire à celui de Donohoe *et al.*, (1977), opérant sous une pression de 0.1 MPa et sous une température de 300 K. La décharge corona a été établie grâce à un transformateur Tesla capable de délivrer une impulsion de plusieurs kilovolts d'oscillations radiofréquence à travers le réacteur. Les impulsions moyennes de la tension et du courant ont été (630 ± 30) V et (70 ± 5) V, respectivement, fournissant une puissance de (44 ± 5) W et une énergie de (5.7 ± 1.5) × 10⁻³ J. Le rendement de NO a été estimé à (1.4 ± 0.7) × 10¹⁶ molécules J⁻¹, celui de N₂O à (1 ± 0.5) × 10¹⁷ molécules J⁻¹.

Dans le tableau 2.4 (page 68) sont indiquées les valeurs des productions annuelles de N₂O estimées à partir des simulations expérimentales.

Les incertitudes que l'on peut rencontrer dans les simulations en laboratoire sont probablement associées à l'extrapolation des résultats expérimentaux aux éclairs naturels particulièrement parce que la physique de ces décharges n'est pas encore bien comprise.

Avec un grand nombre de paramètres libres impliqués dans la modélisation, on peut s'attendre à avoir un degré d'incertitude élevé dans les estimations théoriques. Cependant, la plupart des évaluations de la production de NO_x à partir de modèles et celles issues d'expériences en laboratoire restent en accord raisonnable. La principale erreur rencontrée lorsqu'on simule théoriquement et expérimentalement la formation des oxydes d'azotes par les décharges électriques provient sans doute de l'estimation de l'énergie moyenne d'un éclair. Dans les publications, les valeurs utilisées pour cette énergie s'échelonnent de 10⁸ à 5 × 10⁹ J / éclair (Biazar et McNider, 1995). Liaw et ses collaborateurs (1990) ont normalisé les précédentes estimations théoriques et expérimentales à 5 × 10⁹ J / éclair. Ils en ont conclu que si l'on utilise cette valeur maximum d'énergie alors les résultats issus des modèles théoriques et des expériences en laboratoire peuvent augmenter d'un ordre de grandeur.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tableau 2.3- Estimations de la production actuelle de NO_x par les processus électriques durant les orages.

ETUDES REALISEES	PRODUCTION GLOBALE DE NO _x (10 ¹² g / an)	TYPE DE DECHARGE ELECTRIQUE
Mesures atmosphériques		
Dawson (1980)	7 (totalement NO ₂)	Eclairs
Drapcho <i>et al.</i> (1983)	30	Eclairs
Chameides <i>et al.</i> (1987)	7	Eclairs + décharges corona
Ridley <i>et al.</i> (1987)	4.4 × 10 ⁻⁴	Eclairs
	8.8 × 10 ⁻⁵	Décharges corona
Franzblau et Popp (1989)	100	Eclairs
Modèles théoriques		
Tuck (1976)	9	Eclairs (onde de choc)
Griffing (1977)	9 – 15	Eclairs + décharges corona
Chameides <i>et al.</i> (1977)	30 - 40	Eclairs (onde de choc)
Chameides (1979 (a))	35 – 90	Eclairs (onde de choc)
Hill <i>et al.</i> (1980)	14.4 (NO ₂), maximum	Eclairs (canal chauffé)
Borucki et Chameides (1984)	2.6	Eclairs (canal chauffé)
Bhetanabhotla <i>et al.</i> (1985)	2.4 (NO), 0.28 (NO ₂),	Eclairs (canal chauffé)
Expériences en laboratoire		
Chameides <i>et al.</i> (1977)	30 – 40	Eclairs (onde de choc)
Levine <i>et al.</i> (1981 (b))	2 – 20	Eclairs
Peyrous et Lapeyre (1982)	9 – 16	Eclairs
Wang <i>et al.</i> (1998)	2.5 pour 30 éclairs / s	Eclairs
	8.3 pour 100 éclairs / s	Eclairs
Martinez et Brandvold (1996)	1.3 × 10 ⁻³ (NO ₂)	Corona de pointe

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tableau 2.4- Estimations de la production actuelle de N₂O par les processus électriques durant les orages.

ETUDES REALISEES	PRODUCTION GLOBALE DE N ₂ O (10 ⁹ g / an)	TYPE DE DECHARGE ELECTRIQUE
Mesures atmosphériques		
Levine et Shaw (1983)	0.3	Eclairs
Modèles théoriques		
Bhetanabhotla <i>et al.</i> (1985)	0.22	Corona autour du canal
Hill <i>et al.</i> (1984)	2.24	Corona autour du canal
Hill <i>et al.</i> (1984)	0.04 – 0.8	Corona de pointe
Expériences en laboratoire		
Donohoe <i>et al.</i> , (1977)	1.5	Corona de pointe
Levine <i>et al.</i> (1979)	3.5	Eclairs (onde de choc)

En conclusion de cette partie, tant les études basées sur les observations des éclairs que les simulations théoriques ou expérimentales de la production d'oxydes d'azote par ces phénomènes démontrent que l'azote peut être fixé, sous forme de NO_x (NO + NO₂), par les décharges électriques dans l'atmosphère actuelle. Il apparaît qu'entre 10¹⁶ et 10¹⁷ molécules / J de NO sont produites par les éclairs, plus probablement dans la région du canal central chauffé que dans l'onde de choc. De même, les productions annuelles estimées entre 2 et 100 × 10¹² g N an⁻¹ suggèrent fortement que les éclairs soient une source importante de NO_x dans la production totale d'oxydes d'azote dans l'atmosphère, mais également une source significative dans la production globale d'azote fixé, si l'on considère qu'environ 175 × 10¹² g N an⁻¹ d'azote est fixé biologiquement et ~70 × 10¹² g N an⁻¹ est fixé par des processus anthropiques non-biologiques (industrie et combustion) comme reporté dans le tableau 2.1 (page 48). Un second phénomène électrique qui se déroule lors des orages peut fixer l'azote dans l'atmosphère : ce sont les décharges corona. Deux types de processus corona ont été étudiés, ceux se déroulant dans la zone entourant de canal de l'éclair et ceux prenant formation à la surface de la Terre à partir d'objets pointus, plus communément désignés comme les décharges de pointe. Le premier groupe a surtout été considéré pour la production

de NO_x et les études sont restreintes. Elles indiqueraient que ces premiers phénomènes contribuent faiblement à la fixation de l'azote dans l'atmosphère par rapport aux éclairs. Le second groupe a plus largement été étudié comme source de protoxyde d'azote. N_2O dans l'atmosphère serait en effet plutôt produit par les décharges corona de pointe que par les éclairs, ce composé azoté ne pouvant certainement pas être fixé aux hautes températures rencontrés dans les éclairs (Bhetanabhotla *et al.*, 1985).

II.2- Sur la Terre primitive

II.2.1- Sources de fixation d'azote

Au début de l'histoire de la Terre, après sa formation, tout apport biologique ou anthropique étant bien évidemment absent, la fixation de l'azote a pu être accomplie uniquement par des processus abiotiques naturels. Ces processus se réfèrent aux sources d'énergie disponibles sur notre planète ancienne. Parmi ces sources, on distingue l'apport des comètes, des particules de poussière interplanétaire, la radiation des rayons cosmiques, le rayonnement ultraviolet, les décharges électriques d'orage et l'apport des volcans. La nature et l'abondance relative des composés azotés formés dans l'environnement terrestre originel soumis à ces différentes sources énergétiques dépendent de l'état d'oxydation de ce milieu. Il a été longuement discuté de la formation de composés organiques azotés, tels que l'acide cyanhydrique (HCN) ou encore l'acétonitrile (CH_3CN), dans un environnement chimiquement réducteur telle une atmosphère contenant principalement CH_4 et N_2 (Zahnle, 1986). Une telle atmosphère apparaît très efficace pour amorcer une chimie prébiotique et finalement donner lieu à la formation de composés plus complexes essentiels pour l'émergence et l'évolution de la vie tels que les acides aminés formant les protéines ou les bases puriques et pyrimidiques composant l'ADN et l'ARN. Cependant, il est plutôt supposé que l'atmosphère primordiale était "neutre", composée de CO_2 et de N_2 (se référer au chapitre I). De prime abord, d'un point de vue prébiotique, une telle atmosphère n'apparaît pas d'un intérêt significatif étant donnée qu'elle ne permet pas la formation de composés organiques, tel que l'acide cyanhydrique, en quantité notable. En effet, dans un environnement CO_2 - N_2 il est impossible de former HCN en absence d'hydrogène. Mais également en présence d'hydrogène, la formation de HCN apparaît difficile parce que cela requiert la rupture des multiples liaisons $\text{N}\equiv\text{N}$ et $\text{O}=\text{C}=\text{O}$. Ces deux liaisons peuvent être rompues par exemple lors de décharges d'éclairs par les hautes températures atteintes au cœur de la décharge, cependant

les atomes C et N générés se combinent plus probablement avec les atomes d'oxygène qu'entre eux à moins que le rapport C:O soit supérieur à 1. Dans le cas contraire, il se forme alors principalement des composés azotés oxygénés, les oxydes d'azotes (NO, NO₂ et N₂O). Par conséquent, sans nul doute la formation de HCN nécessite une source de méthane (Kasting, 1993 ; Zahnle, 1986) ou de CO. On pourrait alors penser que l'atmosphère primitive en majorité composée de gaz carbonique et d'azote moléculaire reflète un milieu défavorable pour la chimie prébiotique et donc l'apparition de la vie. Mais ce n'est pas le cas car une telle atmosphère a pu participer dans l'évolution de la vie primitive en fournissant une source d'espèces azotées réactives importante pour la croissance des organismes microbiens. Ces composés azotés réactifs ont pu être délivrés par des sources exogènes ou fixés par des processus endogènes. Le tableau 2.5 énumère ces différentes sources en spécifiant sous quelle forme l'azote a pu être fixé pour chacune des énergies et quelles sont les productions annuelles estimées pour cet azote fixé, quand elles sont disponibles.

Si l'on se réfère aux données du tableau 2.5, parmi les sources exogènes, les particules de poussière interplanétaire ont probablement contribué majoritairement à la fixation d'azote sur la Terre primitive en générant des composés azotés organiques complexes avec un taux de production d'environ 10¹⁰ g an⁻¹ (Chyba et Sagan, 1992). Mais une caractérisation chimique détaillée de ces composés est nécessaire pour connaître leur rôle dans l'origine de la vie. Quant aux comètes, elles auraient joué un apport modeste dans le budget global d'azote fixé, délivrant depuis l'espace (Chyba *et al.*, 1990 ; Chyba et Sagan, 1992 ; Chyba *et al.*, 1994) ou produisant durant leur impact avec la surface de la planète (Kasting, 1990 ; McKay et Borucki, 1997) ~10⁶ g an⁻¹ de composés organiques complexes et ~10⁷ g an⁻¹ de HCN, NH₃. Dans les deux cas, la contribution des sources exogènes dans la fixation de l'azote sur la Terre primitive aurait été mineure par rapport à celle d'origines exogènes puisque pour ces dernières les taux de production prédits pour les espèces azotées sont supérieurs de plusieurs ordres de grandeur.

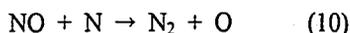
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tableau 2.5 Fixation de l'azote dans la Terre prébiotique à partir de sources exogènes et endogènes (adapté de Navarro-González *et al.*, 2000).

Sources d'énergie	Flux (J an ⁻¹)	Composés	Production (g an ⁻¹)
EXOGENES			
Comètes		HCN, NH ₃	10 ⁷
		N-Organiques complexes	10 ⁶
Particules de poussière interplanétaire		N-Organiques complexes	10 ¹⁰
ENDOGENES			
Rayons cosmiques	2.3 × 10 ¹⁷	NO	10 ⁹ – 10 ¹⁰
Activité électrique			
Décharges corona [§]	5.0 × 10 ¹⁷	NO	
Foudre	1.0 × 10 ¹⁸	NO	10 ¹²
Ondes de choc*		Radicaux CN	
Panaches post-impactaires	1.0 × 10 ²⁰	NO	10 ¹²
Rayonnement ultraviolet			
λ < 270 nm	1.5 × 10 ²²	pas de N-fixation	
λ < 200 nm	6.0 × 10 ²⁰	Atomes N	10 ¹³ – 10 ¹⁴
Volcans			
Chaleur	5.5 × 10 ²¹	pas de N-fixation	
Foudre	1.0 × 10 ¹⁹	NO	10 ¹² – 10 ¹³
Sources hydrothermales		NH ₃	10 ¹⁰ – 10 ¹²

[§] Toupance, 1973 ; * McKenzie et Arnold, 1967.

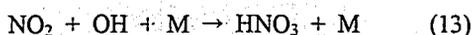
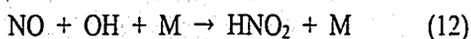
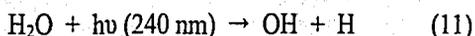
Parmi les sources endogènes, la production d'azote atomique ionosphérique par le rayonnement UV est de loin l'apport le plus important d'azote réactif (10¹³ – 10¹⁴ g an⁻¹) (Zahnle, 1986). Ces atomes d'azote sont par la suite transportés dans la stratosphère où ils peuvent être convertis en molécules de HCN. Mais ce flux descendant d'espèces azotées actives depuis la thermosphère vers la stratosphère nécessite une source de CH₄, ce qui est peu plausible dans le contexte d'une atmosphère primordiale riche en bioxyde de carbone. Ainsi, en absence de méthane, l'azote atomique est efficacement converti en azote moléculaire via la production de monoxyde d'azote (NO) suivant la réaction :



(Navarro-González *et al.*, 1998 ; Navarro-González *et al.*, 2000).

Par conséquent, avec un taux de production compris entre $10^{12} - 10^{13}$ g an⁻¹ de NO, il apparaît que la source la plus importante d'azote réactif dans la basse atmosphère aurait été les éclairs des volcans (Navarro-González *et al.*, 1998), suivis par les éclairs d'orage ($\sim 10^{12}$ g NO an⁻¹) (Mancinelli et McKay, 1988) et les panaches post-impactaires ($\sim 10^{12}$ g NO an⁻¹) (Kasting, 1990), et finalement les rayons cosmiques qui auraient été un apport mineur de NO ($\sim 10^9 - 10^{10}$ g an⁻¹) (Kobayashi *et al.*, 1998) dans l'atmosphère inférieure. Les décharges corona lors de phénomènes orageux auraient également pu alimenter la Terre primitive en azote réactif (Toupance, 1973) mais leur contribution n'a pas encore été estimée. Egalement, récemment, il a été démontré que les sources hydrothermales ont pu aussi jouer un rôle sur la fixation de l'azote sur la Terre prébiotique. La réduction de N₂ en NH₃ aurait été possible dans des conditions très réductrices rencontrées uniquement dans des environnements à hautes pressions bien au-dessous de la surface de la Terre, tels que les sources hydrothermales sous-marines. NH₃ produit par la réduction de N₂ catalysée par un minéral (comme le fer sous forme de pyrite) aurait pu être alors une source importante d'azote réduit dans l'océan hadéen (Brandes *et al.*, 1998). Une telle source aurait alors fourni $10^9 - 10^{11}$ mol N an⁻¹ (Brandes *et al.*, 1998), soit $10^{10} - 10^{12}$ g NH₃ an⁻¹.

Parmi les sources endogènes, NO aurait été l'espèce azotée réactive produite majoritairement dans une atmosphère de CO₂ - N₂. Dans la basse atmosphère, cet oxyde d'azote aurait été converti en acide nitreux et acide nitrique par réaction avec des radicaux hydroxyles provenant de la photolyse de l'eau, selon :

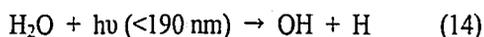


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

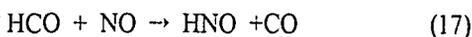
et donc aurait été libéré dans la lithosphère et l'hydrosphère sous forme de pluies acides. Puis HNO₂ et HNO₃ se seraient dissociés en NO₂⁻ et NO₃⁻ (Yung et McElroy, 1979 ; Mancinelli et McKay, 1988).

Par conséquent, les ions nitrite (NO₂⁻) et nitrate (NO₃⁻) auraient été facilement disponibles sur la Terre primitive (Yung et McElroy, 1979).

Kasting et Walker (1981) ont proposé que l'azote fixé dans l'atmosphère n'aurait pas été déposé dans les océans sous forme de HNO₂ et HNO₃ mais plutôt sous forme de nitros-hydrure HNO selon les réactions :



Ou bien encore, dans une atmosphère avec une quantité plus grande de CO₂ :



M représente tout autre constituant atmosphérique tel que N_2 .

(Mancinelli et McKay, 1988).

Une partie importante de HNO produit dans l'atmosphère primitive aurait été déposée dans les océans où il se serait dissocié en H^+ et NO^- . En solution aqueuse, NO^- réagit avec lui-même ou avec NO solubilisé pour former N_2O_2^- et N_3O_3^- et leurs acides conjugués. Ces espèces déclinent rapidement en N_2O , NO_2^- et NO_3^- (Doyle et Mahapatro, 1984 ; Espinosa *et al.*, 1985). L'ensemble de ces réactions aurait donc participé à la création du réservoir de NO_2^- et NO_3^- sur la surface de la planète.

Il a été démontré que la réduction de ces ions en ammoniac par Fe(II) aurait été favorable si l'océan était chaud ($< 25^\circ\text{C}$) et légèrement basique ($\text{pH} > 7.3$) (Summers et Chang, 1993), ce qui aurait permis une disponibilité d'azote sous forme réduite nécessaire, selon les théories actuelles, pour l'origine et l'évolution de la vie.

En conséquence, NO généré abiotiquement sur la Terre primitive aurait finalement conduit aux nitrates et à l'ammoniac, lesquels auraient représenté un réservoir important pour les organismes primitifs. De plus, le monoxyde d'azote est une molécule hautement réactive qui a été efficacement utilisée dans la synthèse de peptides (Collet *et al.*, 1996). Ainsi, définitivement, ce composé aurait pu jouer un rôle plus actif dans l'émergence et le développement de la vie.

Au début de l'histoire de la Terre, dans l'Hadéen et le début de l'ère archéenne, grâce à différentes sources d'énergie capable de fixer l'azote (principalement grâce aux sources endogènes), l'environnement a donc pu être alimenté en azote réactif, principalement sous la forme d'oxyde d'azote capable d'être réduit en ammoniac, nécessaire pour l'émergence de la vie. Après la genèse de la vie, ces sources auraient continué à fournir de l'azote actif aux formes vivantes primitives jusqu'à l'avènement des systèmes enzymatiques capable de réduire N_2 . Cette fixation biologique de l'azote serait apparue assez tôt dans l'histoire de notre planète puisque plusieurs évidences semblent suggérer que ce processus biochimique est l'une des plus anciennes innovations métaboliques (Towe, 1985). En effet, la fixation de l'azote se réalise dans les organismes procaryotes les plus primitifs et dans l'arbre phylogénétique, cette fonction métabolique apparaît à la base de l'arbre (figure 2.2).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

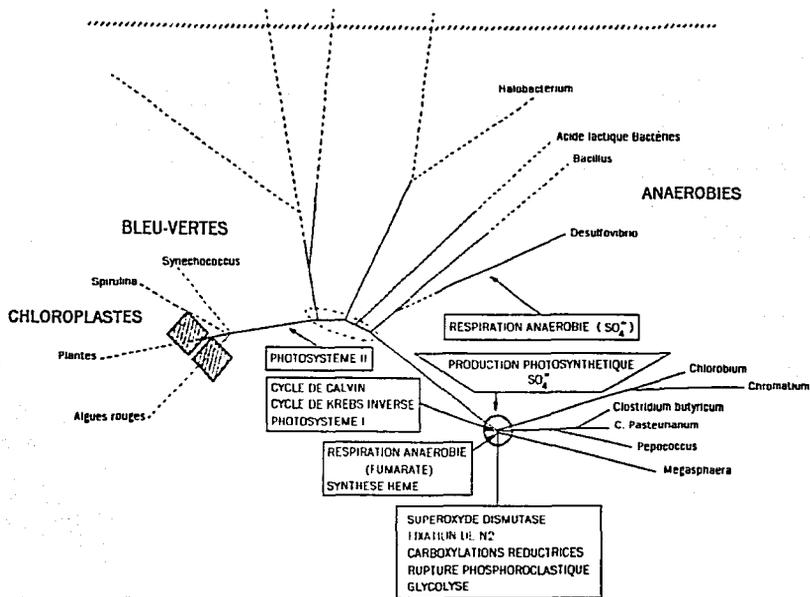


Fig. 2.2- Partie la plus basse de l'arbre phylogénétique de Barnabas *et al.*, (1982) montrant la séquence des innovations métaboliques durant l'évolution. La présence de la fixation de l'azote est située proche ou à la base de l'arbre (adapté de Lowe, 1985).

Si l'on suppose fortement que la fixation de l'azote chez les organismes vivants est un processus biochimique qui est apparu très tôt dans l'histoire de la vie, il n'en demeure pas moins que cette apparition reste un mystère quant à son origine et sa datation. En examinant la possible histoire du cycle de l'azote sur la Terre primitive, Mancinelli et McKay (1988) ont essayé de comprendre l'origine de cette grande innovation métabolique en développant un scénario plausible de l'évolution du cycle de l'azote. En combinant les informations concernant la biochimie du métabolisme de l'azote et celles se reportant à l'histoire de l'atmosphère de la Terre, ils ont fait l'hypothèse que la transformation biologique des composés azotés aurait évolué dans la séquence suivante : Ammonification → Dénitrification → Nitrification → Fixation de l'azote. Les premiers organismes qui ont évolué sur Terre ont probablement d'abord assimilé NH_3 et l'azote organique produits abiotiquement. Rapidement toute cette source d'azote a dû être convertie en biomasse de la même manière que les organismes ont dû consommer facilement tous les nutriments disponibles. Alors pour permettre la production de nouvelle biomasse ils ont dû avoir recouru à un mécanisme de recyclage de cet azote biologique. Pour cela, ils auraient développé la capacité de désaminer les composés azotés organiques produisant ainsi de l'ammoniac (processus décrit comme l'ammonification) de sorte à ce qu'il soit recyclé selon la réaction :



R représentant un groupe organique.

On peut donc envisager l'ammonification, via des réactions simples de fermentation, comme la première étape biologique à s'être développée dans le cycle géochimique de l'azote. A cause de l'augmentation de la biomasse totale et des pertes dans le recyclage de l'azote, la biosphère aurait finalement rapidement épuisé l'ammoniac disponible. Ceci aurait créé une niche pour l'évolution d'organismes capable d'utiliser NO_2^- et NO_3^- produits abiotiquement, à travers l'assimilation (réduction de NO_2^- en NH_3 catalysée par la nitrite réductase) et la respiration anaérobie ou dénitrification (réduction de NO_3^- en N_2). L'apparition en quantité notable de l'oxygène dans l'atmosphère, il y a approximativement 2 milliards d'années, a probablement provoqué l'évolution d'organismes capable d'oxyder NH_4^+ (issu de la dégradation de la biomasse) en NO_2^- et NO_3^- , processus connu comme la nitrification. Avec la croissance de la biosphère à partir du moment où la multicellularité s'est développée, et l'augmentation de l'oxygène atmosphérique, il y a eu probablement une amplification de la demande en azote fixé dans les écosystèmes terrestres et l'on spécule que c'est ce qui a pu déclencher l'évolution du processus énergétiquement coûteux que représente la fixation biologique. Par conséquent, la fixation biologique de l'azote doit être le mécanisme le plus récent dans le cycle de l'azote (Mancinelli et McKay, 1988).

Si l'on se base sur l'hypothèse que le développement des chemins métaboliques pour fixer l'azote s'est réalisé en réponse à une crise dans l'approvisionnement en azote réactif sur la Terre primitive (Cloud, 1968 ; Walker, 1977 ; Schopf, 1983 ; Mancinelli et McKay, 1988 ; Raven et Yin, 1998) il apparaît alors intéressant d'étudier l'apport d'azote fixé par les sources abiotiques dans l'environnement primordial. Dans ce sens, les éclairs d'orage représentent un intérêt particulier. Parce qu'actuellement la production de NO par la foudre représente la source majeure non-biologique et naturelle d'azote fixé (Walker, 1977), contribuant pour environ 4 % à la quantité totale d'azote fixé (voir le tableau 2.1, p.48), il est fortement supposé que sur la Terre primitive, dans une atmosphère dominée par CO_2 et N_2 , ces décharges électriques ont pu être une source importante de monoxyde d'azote (Mancinelli et McKay, 1988). Des études théoriques et expérimentales sur la fixation de l'azote par les décharges électriques sur la Terre primitive ont été réalisées afin d'obtenir davantage d'information sur les taux de fixation de l'azote et par conséquent d'essayer d'estimer la contribution de cette source endogène. Le développement qui suit (partie II.2.2) fait l'inventaire de ces travaux en relatant les différents résultats obtenus.

II.2.2- Travaux sur les décharges électriques

Les recherches effectuées sur la fixation de l'azote par les décharges électriques dans l'environnement prébiotique de la Terre reposent presque essentiellement sur des études théoriques, seules deux expériences en laboratoire ont tenté de simuler des conditions apparentées à ce processus dans une atmosphère dominée par CO₂ et N₂.

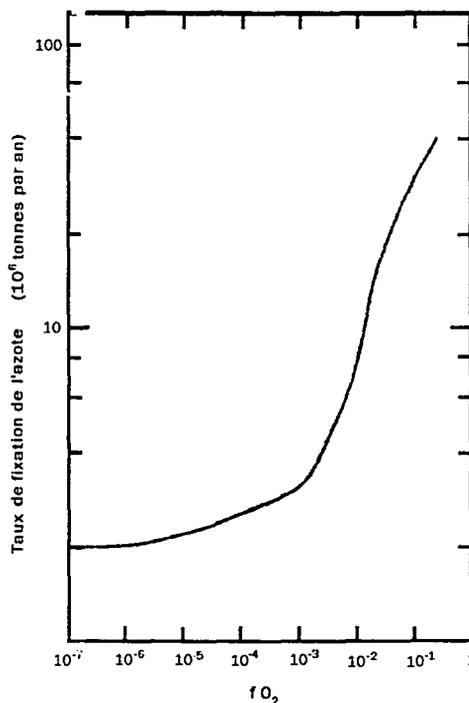
II.2.2.1- Expériences en laboratoire

Le seul travail expérimental quantitatif sur la fixation abiotique de l'azote par les décharges électriques dans une atmosphère riche en CO₂ est celui de Levine *et al.* (1982). Ils ont réalisé des expériences dans lesquelles les éclairs ont été simulés par des décharges par étincelles, avec des énergies variant entre 400 et 1 916 joules, dans un mélange gazeux composé de 95.9 % de CO₂, 3.97 % de N₂, 180 ppm de SO₂, 50 ppm de Ar et 30 ppm de CO, à une pression totale de 1 bar, représentant l'atmosphère de Venus. Ils ont obtenu un taux de production moyen de NO de $3.7 \pm 0.7 \times 10^{15}$ molécules J⁻¹. La production relativement importante de NO dans un mélange de CO₂ - N₂ déficient en O₂, simulant l'atmosphère de Venus, peut avoir également d'importantes implications pour la production de NO dans la paléoatmosphère de la Terre, puisque cette atmosphère primitive a dû être également composée de CO₂ et N₂ (cf. chapitre I, partie I.4).

Un second travail expérimental a été réalisé avant celui de Levine *et al.*, (1982) par Toupance (1973), mais il s'est limité à une étude qualitative. Ses expériences en laboratoire ont consisté à soumettre différents types de mélanges gazeux, modèles de l'atmosphère primitive de la Terre, à des décharges électriques "semi corona", qui correspondent à une ionisation du milieu moins poussée que celle de la décharge en forme d'arc ainsi qu'à des énergies mises en jeu moins élevées. Ces décharges ont été simulées grâce à un dispositif coaxial (tube ou électrode extérieure servant d'anode et électrode centrale servant de cathode tendu dans l'axe du tube) connecté à une alimentation en courant continu délivrant une tension de 2 000 volts et une intensité de 500 mA. En examinant le comportement des mélanges CO₂ - N₂ dans la décharge électrique, il a été constaté que CO₂ se dissocie partiellement en monoxyde de carbone et en oxygène, ce dernier réagissant en partie avec l'azote dans la décharge pour former des oxydes d'azote. Le principal oxyde d'azote formé a été NO, avec peut-être NO₂, et N₂O n'a été formé qu'en très faible quantité. NO n'a pu être dosé car il était élué en même temps que N₂, O₂ et CO sur la colonne chromatographique utilisée (PORAPAK Q).

II.2.2.2- Modèles Théoriques

Yung et McElroy (1979) sont les premiers à avoir considéré que les éclairs aient pu être également une source d'oxydes d'azote sur la Terre primitive, tout comme ils peuvent l'être actuellement. Leur étude a consisté à essayer d'identifier les processus qui ont pu influencer la fixation de l'azote dans l'environnement prébiotique, en considérant particulièrement le rôle des éclairs. Ils ont utilisé un modèle d'équilibre de congélation de NO en association avec un modèle cinétique photochimique pour déterminer la production de NO dans l'atmosphère primitive composée principalement de N_2 avec de la vapeur d'eau et CO_2 à des niveaux similaires à leurs niveaux actuels dans l'atmosphère, mais en variant la quantité de O_2 . Ils ont simulé la variation du taux de fixation de l'azote (azote fixé sous la forme de NO) en fonction de la concentration de l'oxygène en supposant que la fréquence des éclairs dans une atmosphère au début pauvre en oxygène était similaire à celle observée de nos jours. La figure 2.3 représente cette variation.

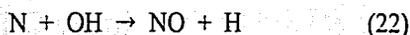
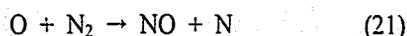
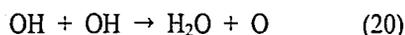
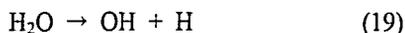


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

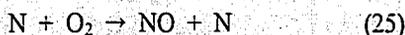
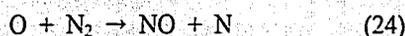
Fig. 2.3- Taux de la fixation d'azote dans l'atmosphère primitive en fonction du rapport de mélange de O_2 selon le modèle de Yung et McElroy (1979). La production de NO par les éclairs dans l'atmosphère contemporaine a été prise considérée comme 40×10^6 tonnes de N par an.

Yung et McElroy (1979) ont proposé un mécanisme réactionnel pour expliquer la formation de NO dans l'atmosphère primitive de la Terre. En supposant que l'abondance de O₂ était faible dans l'atmosphère prébiotique, sous ces conditions, la production de NO par les éclairs aurait été dominée par des réactions impliquant H₂O plutôt que O₂.

A faibles concentrations de O₂ il doit alors être considéré le mécanisme suivant :



en plus des réactions :



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La concentration de NO diminue lorsque la masse d'air chauffé dans l'éclair refroidit selon les réactions :



en comparaison avec le cas d'une atmosphère riche en O₂ dans lequel les deux réactions suivantes jouent un rôle déterminant :



De leur étude, Yung et McElroy (1979) ont conclu que des quantités importantes de NO auraient pu être produites dans l'atmosphère primitive par les éclairs, puis déposées dans l'océan principalement sous la forme de HNO₃ avec un peu de HNO₂.

Cependant, Kasting et Walker (1981) ont étudié plus en détail ce problème et indiquent que l'analyse de Yung et McElroy n'a pas considéré les réactions de H avec NO et NO₂ pour cette atmosphère. Ces réactions génèrent la formation de HNO et sa déposition dans l'océan, et non pas celle de HNO₃ comme suggéré par Yung et McElroy (1979). Les calculs de Kasting et Walker (1981) à partir d'un modèle d'équilibre thermodynamique pour des atmosphères composées principalement de CO₂ conduisent à un taux de production annuelle de NO de plus de 10¹² g an⁻¹.

En 1981, Chameides et Walker, ont élaboré un modèle thermo-chimico-hydrodynamique de la production d'espèces-traces par les décharges électriques (plus particulièrement par les ondes de choc) afin d'estimer les taux de fixation de C et N par les

éclair dans l'atmosphère primitive. Leur calcul a inclus plusieurs mélanges possibles contenant CH₄, CO₂, CO, N₂, H₂ et H₂O. Les résultats ont révélé que les atmosphères contenant plus d'élément carbone que d'élément oxygène (comme une atmosphère riche en CH₄) ont un grand taux de fixation de HCN, supérieur à 10¹⁷ molécules J⁻¹, mais des rendements faibles en NO. Au contraire, lorsque l'élément oxygène prédomine sur l'élément carbone (telle qu'une atmosphère riche en CO₂) alors la fixation sous forme de NO se rapproche de 10¹⁷ molécules J⁻¹ pour une production faible en HCN. Finalement, il a été conclu que, sur la Terre primitive, les éclairs ont pu produire NO à un taux variant entre 10³⁴ molécules an⁻¹, soit 5 × 10¹¹ g an⁻¹ pour une atmosphère riche en CO₂ et moins de 10²⁹ molécules an⁻¹ (5 × 10⁶ g an⁻¹) pour une atmosphère riche en CH₄.

Les précédents calculs de la production de NO par les éclairs dans une atmosphère du type de la Terre primitive composée de CO₂ et de N₂ (Kasting et Walker, 1981 ; Chameides et Walker, 1981) sont basés sur des modèles théoriques sans vérification expérimentale, et pour autant ces résultats s'appuient sur une température de "congélation" de 3 500 K. En comparant des calculs théoriques à des résultats expérimentaux, Mancinelli et McKay (1988) ont démontré que la température de "congélation" est probablement plus proche de 2 000 K et ont utilisé cette valeur dans leur modèle. Pour cela, ces deux auteurs ont calculé le taux de fixation de l'azote par les éclairs dans une vaste gamme de mélanges de CO₂ - N₂ en associant le travail expérimental de Levine *et al.* (1982). La figure 2.4 représente le taux de production théorique de NO pour des pressions de 1, 10 et 100 bars en fonction de la température de l'éclair pour le mélange utilisé par Levine et ses collaborateurs (1982).

Les résultats théoriques de Mancinelli et McKay (1988) ont été obtenus en utilisant un modèle d'équilibre thermodynamique basé sur une température de "congélation", température au-dessus de laquelle les réactions chimiques sont supposées être extrêmement rapides et l'équilibre chimique être atteint. Au-dessous de cette température, les vitesses des réactions chimiques sont présumées être nulles. La comparaison des résultats théoriques avec les valeurs expérimentales semble indiquer d'après la figure 2.4 que la température de "congélation" du monoxyde d'azote est comprise entre 2 000 K et 2 250 K.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN NO SALE
LA BIBLIOTECA

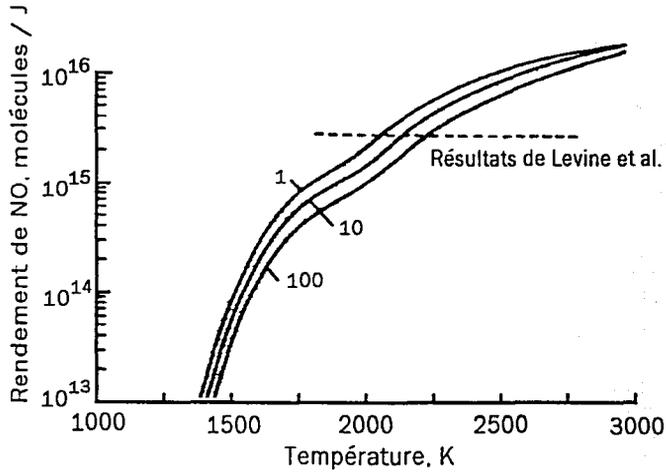


Fig. 2.4- Taux de production théoriques de NO par les éclairs pour des pressions de 1, 10 et 100 bars en fonction de la température dans le cas du mélange gazeux de Levine *et al.* (1982) dont le résultat expérimental est indiqué, selon l'étude théorique de Mancinelli et McKay (1988).

Les résultats de Mancinelli et McKay (1988) suggèrent également que pour le mélange gazeux de Levine *et al.* (1982), le taux de production de NO n'est pas fortement dépendant de la pression. Mancinelli et McKay (1988) ont adopté une température de "congélation" de NO de 2 000 K, mais ils ont également considéré une gamme de températures de "congélation" entre 2 000 K et 2 500 K pour calculer le taux de production de NO sur la Terre primitive. La figure 2.5 montre le résultat de ce modèle pour une pression de 10 bars pour différentes atmosphères de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

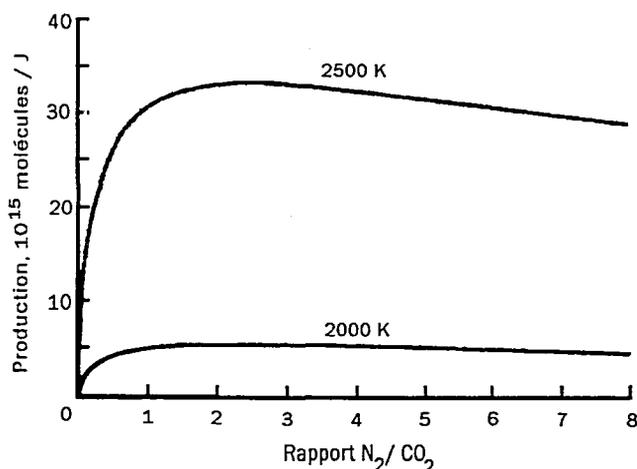


Fig. 2.5- Taux de production théoriques de NO par les éclairs dans des atmosphères de CO₂ - N₂ pour différentes valeurs du rapport N₂ / CO₂ d'après l'étude théorique de Mancinelli et McKay (1988). Ces résultats sont basés sur le modèle de "congélation" de production chimique par choc. La courbe du bas correspond à une température de 2 000 K (valeur nominale choisie par Mancinelli et McKay (1988)), celle du haut à celle de 2 500 K.

La différence entre ces deux courbes montre que les résultats sont très sensibles aux choix de la température de "congélation". En utilisant une température de 2 000 K, les calculs théoriques de Mancinelli et McKay (1988) prédisent un rendement de NO de 8×10^{16} molécules J⁻¹ dans l'atmosphère actuelle, ce qui s'accorde avec l'estimation de Borucki et Chameides (1984) de $(9 \pm 2) \times 10^{16}$ molécules NO J⁻¹. Cela semble alors indiquer que le choix de cette valeur de la température de congélation est convenable. Par conséquent toujours avec cette même valeur de 2 000 K, dans une atmosphère de CO₂ - N₂, Mancinelli et McKay (1988) ont obtenu une fixation de l'azote par les éclairs comprise entre 1 et 3×10^{16} molécules NO J⁻¹. Finalement, il a été calculé la production globale de NO dans l'atmosphère primitive en utilisant le taux de dissipation de l'énergie totale des éclairs fourni pour l'atmosphère actuelle, étant donné que celui-ci (ni la fréquence d'apparition des éclairs) n'est connu pour l'atmosphère primitive. Cette production est alors d'environ 10^{12} g N an⁻¹ pour une atmosphère primordiale composée de quantités égales de N₂ et CO₂.

Le tableau 2.6 résume les études répertoriées dans la littérature concernant la production d'oxydes d'azote (essentiellement NO) par les décharges électriques dans l'atmosphère primitive.

TECIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tableau 2.6- Etudes de la production de NO par les processus électriques durant les orages sur la Terre primitive.

ETUDES REALISEES	PRODUCTION DE NO	TYPE DE DECHARGE ELECTRIQUE
Modèles théoriques		
Yung et McElroy (1979)	$(2 - 50) \times 10^{12} \text{ g an}^{-1}$	Eclairs
Kasting et Walker (1981)	$< 10^{12} \text{ g an}^{-1}$	Eclairs
Chameides et Walker (1981)	$10^{17} \text{ molécules J}^{-1}$ $5 \times 10^{11} \text{ g an}^{-1}$	Eclairs (onde de choc) Eclairs (onde de choc)
Mancinelli et McKay (1988)	$(1 - 3) \times 10^{16} \text{ molécules J}^{-1}$ $10^{12} \text{ g an}^{-1}$	Eclairs Eclairs
Expériences en laboratoire		
Levine <i>et al.</i> (1982)	$(3.7 \pm 0.7) \times 10^{15} \text{ molécules J}^{-1}$	Eclairs
Toupance (1973)	—	Décharges Corona

TF SIS CON
FALLA DE ORIGEN

II.3- Conclusion

Toutes les études sur la fixation de l'azote sur la Terre actuelle démontrent que les éclairs d'orage peuvent fixer l'azote et jouent un rôle non négligeable dans l'approvisionnement en azote réactif nécessaire pour la survie et la croissance des organismes vivants (partie II.1). En ce qui concerne la Terre primitive, il est supposé que les phénomènes électriques ont eu une contribution significative dans la fixation abiotique de l'azote (partie II.2). Les travaux réalisées sur la fixation de l'azote par les décharges électriques dans l'atmosphère primitive, suggèrent en effet que ces processus ont pu être une source probable et non négligeable d'oxydes d'azote, principalement de monoxyde d'azote, dans le paleo-environnement terrestre. Aucune étude ne fait référence à la formation de NO_2 et N_2O , si ce n'est brièvement dans celle de Toupance (1973). L'essentiel des études s'est orienté dans des modèles théoriques, qui, à part celui de Mancinelli et McKay (1988), ne s'appuient sur aucun résultat expérimental, du fait principalement que seules deux expériences en laboratoire ont fait l'objet de publications, l'une se référant à l'atmosphère de Vénus, l'autre ne fournissant

qu'une analyse qualitative. De plus, ces travaux se sont majoritairement limités à la fixation de l'azote par les éclairs, négligeant vraisemblablement la participation des décharges corona sur la Terre primitive, source pourtant possible d'oxydes d'azote dans l'atmosphère, principalement de N_2O , comme observé dans notre atmosphère actuelle. Mais également, ils n'ont concerné qu'un seul type d'atmosphère, l'atmosphère initiale constituée abondamment de CO_2 , et n'ont donc pas pris en compte que l'atmosphère terrestre a évolué dans le passé.

C'est pourquoi, nous avons décidé d'approfondir de manière expérimentale l'étude de la fixation abiotique de l'azote par les décharges électriques sur la Terre primitive en élargissant le domaine d'étude à toute l'histoire de la Terre, car celle-ci a été marquée par l'évolution de son atmosphère, mais également en prenant en compte les décharges corona, autre processus électrique généré lors des orages.

Dans le chapitre suivant, j'ai tenu à décrire les phénomènes orageux des décharges électriques, leurs processus de formation ainsi que leurs caractéristiques physiques principales afin de mieux comprendre leur fonctionnement en tant que source énergétique.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CHAPITRE III- PROCESSUS DE DECHARGES ELECTRIQUES DURANT UN ORAGE

III.1- Un peu d'histoire...

C'est pendant la seconde moitié du XVIII^{ème} siècle que l'étude scientifique des éclairs a démarré. En juillet 1750, Benjamin Franklin, par son intérêt pour l'électricité, fut le premier à concevoir une expérience pour prouver que les éclairs étaient électriques et pour montrer que les nuages étaient électriquement chargés. Mais il ne mit pas en pratique immédiatement son ouvrage puisque c'est un français, Thomas-François d'Alibard, qui réalisa le premier l'expérience, en mai 1752. Elle s'avéra comme un succès : il était prouvé que les nuages orageux contenaient des charges électriques. C'est seulement durant l'été 1752, que Franklin effectua son expérience, celle du fameux cerf-volant, dans laquelle des étincelles sautèrent depuis une clef attachée au bout de la ficelle d'un cerf-volant jusqu'à la main de Franklin. Il avait ainsi vérifié sa théorie et l'avait probablement fait avant de savoir que d'Alibard l'avait déjà prouvée. Franklin fut également l'un des premiers à suggérer le paratonnerre : dans une lettre de publiée en mai 1750 dans *Gentlemen's Magazine* il proposa l'usage de longues tiges de fer placées en hauteur sur des édifices et connectées au sol comme protection contre la foudre. Cette invention de Franklin reçut une variété d'applications, comme celle de l'étude de l'électricité, et reste encore de nos jours le moyen basique de protection de structures contre la foudre.

A la suite des expériences de Benjamin Franklin il n'y eut pas d'important progrès dans la compréhension des éclairs jusqu'à la fin du XIX^{ème} siècle lorsque la photographie et la spectroscopie devinrent disponibles comme des outils de diagnostic dans la recherche sur les éclairs. Hoffert (en 1889) en Angleterre, Weber (en 1889), Walter (en 1902, 1903, 1910, 1912, 1918) en Allemagne, et Larsen (en 1905) aux Etats-Unis furent parmi les premiers chercheurs qui utilisèrent ces méthodes pour identifier les coups individuels compris dans une décharge électrique au sol et le processus de *traceur* qui précède les premiers coups (la définition de *traceur* est développée dans la partie III.5.2).

Les premières mesures de courants des éclairs furent réalisées en Allemagne par Pockels en 1897, 1898 et 1900. En 1916, en Angleterre, Wilson reçut le Prix Nobel pour son invention de la chambre à bulle pour capturer des particules de hautes énergies. Il fut le

premier à utiliser des mesures de champ électrique afin d'estimer la structure électrostatique dans un nuage d'orage et les charges impliquées dans la décharge d'éclair.

La période de 1970 à nos jours a été particulièrement active en recherche. Elle est due en partie à la motivation fournie par les dommages causés par les éclairs aux avions, navettes spatiales et installations fragiles au sol, et au développement de nouvelles techniques de prélèvement et accumulation de données (Uman, 1987).

III.2- Définition générale

Les éclairs sont des décharges électriques qui se produisent dans l'atmosphère, très semblables à des étincelles ; ils se caractérisent par la rupture électrique de l'air isolant pour générer un canal conducteur transitoire, le long duquel un courant peut circuler pour neutraliser les charges.

Les éclairs se produisent surtout durant les orages, dans les nuages, plus particulièrement les cumulonimbus. Cependant les éclairs peuvent aussi être générés durant les tempêtes de neiges, les tempêtes de sables, les explosions nucléaires et dans les nuages au-dessus de volcans en éruption. C'est apparemment un phénomène qui se produit dans des larges volumes de nuages de particules transportés dans l'atmosphère. Les éclairs se produisant lors d'orages sont ceux qui ont été les plus observés et étudiés.

III.3- Les éclairs produits par les nuages d'orage

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La foudre générée lors d'orages peut prendre différentes formes :

- soit elle relie deux points dans le même nuage, la décharge est alors dénommée *décharge de nuage* ou *décharge intra-nuage* ou *décharge interne*
- soit elle raccorde deux nuages adjacents, c'est la *décharge nuage-nuage*
- ou bien encore elle commence dans le nuage et termine dans l'air environnant, elle se prénomme dans ce cas *décharge nuage-air* ou *décharge atmosphérique*
- et finalement elle peut être située entre le nuage et la surface terrestre, c'est la *décharge nuage-terre*.

Les décharges internes produisent une redistribution de la charge électrique dans le nuage. Selon Uman et Krider (1989) plus de la moitié des éclairs dans l'hémisphère nord sont

de cette variété. Les décharges nuage-nuage et nuage-air sont moins communes, et sauf pour l'aviation, ces trois variétés de foudre ont peu d'impact sur l'être humain.

Bien que la forme la plus fréquente de la foudre soit la décharge intra-nuage, les coups de foudre nuage-terre sont également très communs et la majorité des données sur les éclairs concerne la décharge nuage-terre à cause de son intérêt pratique (ils causent de grands dommages, des blessures et des mortalités, dérangent les communications et le transport d'énergie et initient des incendies de forêt) et parce qu'il est plus facile de photographier et étudier avec des instruments optiques les éclairs au-dessous du niveau des nuages.

III.4- Formation d'un nuage orageux

La foudre est associée à l'activité convective dans l'atmosphère. Comme énoncé précédemment, les nuages d'orage et ses charges électriques sont les précurseurs des éclairs. Les conditions nécessaires pour la formation d'un orage local et des nuages orageux sont :

- 1- l'air depuis le niveau du sol jusqu'à plusieurs centaines de mètres doit être humide
- 2- l'atmosphère doit être instable
- 3- la terre doit être réchauffée fortement par le soleil et transférer sa chaleur à l'air près du sol.

Dans une atmosphère instable, de l'air chaud et humide près de la surface s'élève dans des mouvements vifs à des niveaux atmosphériques supérieurs où la température de l'air environnant est plus basse, au-dessous de 0 °C, tandis que de l'air froid et dense localisé en hauteur descend ; ces mouvements convectifs sont à l'origine de la formation des nuages.

Si un volume ou une parcelle d'air s'élève dans l'atmosphère, elle doit être plus légère que l'air qui l'environne. L'air chaud est moins dense que l'air normal, par conséquent pour qu'une parcelle d'air chaud continue à s'élever, elle doit être toujours à une température supérieure à l'air environnant. Etant donné que la température diminue avec l'altitude dans l'atmosphère, le volume d'air chaud venant du sol devrait s'élever continuellement ; ce n'est cependant pas nécessairement le cas car lorsque la parcelle monte en altitude elle rencontre une pression de l'air qui diminue. La parcelle s'étend alors et consécutivement refroidit. Si la pression de vapeur dans le volume d'air ne condense pas, alors le taux de refroidissement sera d'environ -15 °C pour chaque 300 m d'élévation. En conséquence, la température de l'air doit décroître plus rapidement que ce taux pour que la parcelle continue de s'élever, mais bien souvent ce n'est pas le cas dans les altitudes très au-dessus de la surface terrestre.

Heureusement, si le volume d'air est humide, la vapeur d'eau va condenser au fur et à mesure de l'élévation de la parcelle et ce processus de condensation va libérer de la chaleur à la parcelle. Un volume d'air humide refroidit à environ $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour chaque 300 m d'élévation. Si la température atmosphérique diminue plus vite que $-15\text{ }^{\circ}\text{C} / 300\text{ m}$, l'atmosphère est alors dite " instable ", la parcelle continuera à s'élever (Uman, 1986).

Il y a trois étapes dans la vie d'un orage local ou convectif : la phase cumulus, la phase mature et la phase de dissipation.

- Phase cumulus : elle débute lorsque des petits nuages blancs type cumulus se forment à partir des parcelles d'air qui s'élèvent. Puis de nombreux cumulus se combinent pour constituer un plus grand nuage, un congestus cumulus, d'environ 2 kilomètres de diamètre, qui s'élève entre 300 m et 600 m par minute. La caractéristique principale de ce nuage c'est que le mouvement de l'air à travers le nuage est ascendant. Cette phase cumulus dure de 10 à 15 min. Lorsque le congestus cumulus croît, des gouttelettes d'eau et de la glace se forment à l'intérieur du nuage. Finalement la pluie, la grêle et la neige dans le nuage deviennent suffisamment intenses pour qu'elles ne puissent plus être déplacées vers le haut par les mouvements ascendants qui prédominent.
- Phase mature : la formation de fortes précipitations signale le début de cette phase. Les précipitations commencent à tomber entraînant l'air avec elles. Le nuage, devenu cumulonimbus, est envahi à la fois de mouvements ascendants et descendants, et la pluie atteint le sol. Le sommet d'un nuage orageux mature peut atteindre jusqu'à 18 km. Il s'aplatit et prend une forme d'enclume en atteignant la stratosphère, région de l'atmosphère où la température augmente avec l'altitude. Ce stade mature dure entre 15 et 30 min et s'accompagne d'une activité électrique considérable.
- Phase de dissipation : l'orage entre finalement dans cette phase où l'intensité des mouvements violents ascendants et descendants diminue et les précipitations sont moins fortes. Les gouttelettes d'eau dans le nuage s'évaporent et ce qui reste du nuage est dissipé. Cette étape finale est la plus longue durant environ 30 min (Uman, 1986).

En incluant ces trois phases, le temps de vie total d'un nuage convectif est donc approximativement d'une heure. Un seul nuage orageux convectif est techniquement référé comme une *cellule*. Avant qu'une cellule se soit dissipée d'autres peuvent se former, mais si plusieurs cellules se forment en étroite proximité alors il sera impossible de les distinguer depuis le sol. Un orage local moyen peut incorporer comme trois cellules convectives nuageuses. Chacune est électriquement active pendant environ 15 à 30 min (durant la phase

mature) et si les périodes d'activité électrique ne se chevauchent pas beaucoup alors l'orage peut produire une quantité d'éclairs appréciable pendant approximativement 1 heure et à une durée totale d'environ 2 heures (Uman, 1986).

III.5- La décharge d'éclair nuage-terre



Sur toute la superficie terrestre, approximativement 2 000 orages se produisent en moyenne à chaque instant. Un orage typique est supposé générer entre 1 à 3 flashs par minute (un *flash* se réfère à une complète décharge d'éclair) et par conséquent, en considérant tous les orages en cours, probablement entre 30 et 100 décharges nuage-terre ont lieu chaque seconde, soit plus de 8 millions par jour (Uman, 1986).

III.5.1-Electrification du nuage d'orage et phénomène de séparation de charge

Pour qu'un éclair se produise, une région de l'atmosphère doit atteindre une charge électrique suffisamment élevée pour provoquer la rupture électrique de l'air. L'une des sources la plus commune pour la génération d'éclairs est la charge électrique distribuée dans un nuage d'orage (cumulonimbus). L'apparition de charge est induite presque toujours par l'action de vents violents sur des particules (par exemple la poussière ou le sable). Dans un nuage orageux, il y a une genèse de mouvements vigoureux d'air, d'eau et de cristaux de glace en présence d'un champ gravitationnel et d'un gradient de température (la température décroît avec l'altitude). Deux explications ont été proposées pour expliquer la création et le maintien de la structure électrique d'un nuage d'orage : *l'hypothèse de la précipitation* où les petites particules chargées positivement vont être transportées vers le haut par le vent, les grandes particules chargées négativement précipitées vers le bas sous l'influence prédominante de la gravité ; et *l'hypothèse de la convection* selon laquelle le vigoureux mouvement vertical de l'air dans une cellule convective coïnciderait avec l'intensification de l'activité électrique (Lhermitte et Williams, 1983). Dans la première hypothèse, deux mécanismes microphysiques de charge ont été sérieusement étudiés, le transfert de charge par induction et le transfert de charge au cours de la collision entre les particules et les cristaux de glace. Dans l'hypothèse de la convection, l'électrification serait reliée au mécanisme de transport de charges électriques et leur accumulation spatiale sélective à l'intérieur d'un gradient de conductivité. Ces homogénéités dans la conductivité pourraient résulter de la l'évaporation des petites particules dans les parcelles d'air entraînées au sommet des nuages.

Une autre source de répartition de charge lors de la convection pourrait être la production de paires d'ions par les rayons cosmiques (Lhermitte et Williams, 1983).

Actuellement, il est impossible de quantifier l'importance relative de la précipitation sur la convection ou vice et versa car l'information disponible concernant l'électrification du nuage d'orage et sa distribution de charge est insuffisante et, qui plus est, leurs contributions respectives varient certainement d'un nuage électrifié à l'autre.

Dans tous les cas, sous l'interaction probable de ces deux processus, émergent les régions chargées du nuage orageux. Typiquement, la structure principale d'un nuage d'orage est celle d'un dipôle électrique avec la partie supérieure constituée d'une prépondérance de charges positives (+) et la partie inférieure chargée négativement (-). Les régions chargées du dipôle ont un diamètre de l'ordre du kilomètre. En plus des charges principales, il peut y avoir une petite zone de charges positives à la base du nuage. La figure 3.1 montre la distribution probable de charges pour un nuage d'orage.

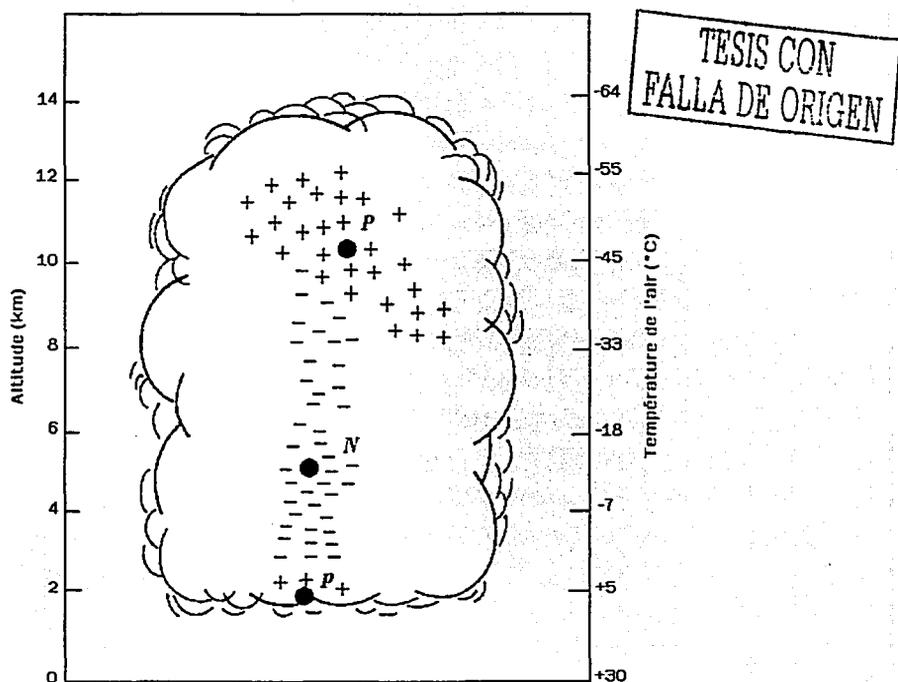


Fig. 3.1- Distribution de charge probable d'un nuage d'orage d'Afrique du sud selon Malan (1952, 1963). Les cercles noirs indiquent la localisation des charges efficaces locales estimées pour fournir l'intensité du champ électrique observé aux environs du nuage orageux.

La première région de charge positive est référée comme la région P , la seconde région de charge négative comme la région N et la dernière petite unité de charge positive comme la région p . Les valeurs exactes des charges dans les régions P , N et p sont encore sujet de controverse. Malan (1963) a suggéré que $P = +40$ coulombs, $N = -40$ coulombs et $p = +10$ coulombs. Quelque soit réellement les valeurs exactes, la charge à l'intérieur du nuage doit être supérieure à la charge qui circule dans l'éclair puisque c'est le nuage qui fournit la charge pour ce canal (voir la partie III.5.2.). La base de la région N d'un nuage d'orage est généralement située à une altitude à laquelle la température atteint le point de congélation de l'eau (0 °C). Plus cette région est proche du sol et plus il est probable que se forme la décharge nuage-terre. La base des nuages est relativement élevée aux latitudes équatoriales car l'air près de la surface terrestre est chaud ; elle diminue lorsque la latitude nord ou sud augmente puisque à ces niveaux la température de l'air est plus basse. Ceci implique que le nombre de décharges de nuage relatif au nombre de décharges nuage-terre est plus grande à l'équateur qu'au pôle nord ou sud. Les orages tropicaux produisent environ 10 décharges de nuage pour une décharge nuage-terre, alors que par exemple en Norvège (latitude 60 ° nord), il y a environ le même nombre de décharges internes que de décharges nuage-terre. Ces chiffres se réfèrent bien évidemment à une moyenne d'orages typiques, mais si l'on tient uniquement compte des orages individuels alors il y a en une grande variation dans le type de décharges produites pour une localisation géographique donnée.

III.5.2- Processus de formation de la décharge nuage-terre

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Une décharge typique nuage-terre prend place depuis la région N du nuage vers le sol (coup de foudre négative), à une distance approximative de 3 kilomètres. Souvent le trajet de cette décharge s'effectue dans l'air libre de précipitations. Un éclair typique nuage-terre décharge au sol environ 25 coulombs de charge négative provenant de la région N du nuage. Occasionnellement les décharges nuage-terre s'initient depuis les régions P ou p (coups de foudre positifs) ; la probabilité d'obtenir un coup de foudre négatif (70 à 90 %) est nettement plus importante que celle d'obtenir un coup de foudre positif (10 à 30 %) et par conséquent le développement de l'éclair nuage-terre négatif est mieux connu que celui de l'éclair positif.

Chaque coup de foudre commence par une pré-décharge très légèrement lumineuse, appelée *traceur par bonds*, qui progresse depuis le nuage vers le sol. Cette décharge laisse derrière elle un canal ionisé, qui lorsque le traceur atteint le sol et rencontre un objet (arbre, toit d'un édifice, clocher), sert de chemin entre le sol et le nuage et laisse passer une *décharge de retour* puissante très lumineuse. Aussitôt s'écoule un très fort courant électrique qui

remonte le long du canal ouvert par le traceur : c'est le coup de foudre. Dans la partie qui suit, chaque étape de la formation de la décharge nuage-terre est décrite en détail, d'après Uman (1987, 1986, et 1984) et Uman & Krider (1989).

III.5.2.1- Initiation et propagation du traceur par bonds

Il est suggéré qu'une foudre nuage-terre normale commence comme une décharge locale entre la région p et la région N du nuage, appelée pré-décharge p - N (voir figure 3.2). Cette décharge libère dans la région N des électrons qui étaient auparavant immobilisés par attachement à des molécules d'eau ou des particules de glace. A cause de leur petite masse, les électrons libres sont extrêmement mobiles comparés aux atomes de l'air ou aux molécules d'eau et particules de glace, ainsi qu'ils envahissent la région p en neutralisant sa faible charge positive puis ils continuent leur trajet vers le sol. Le véhicule par lequel se déplace la charge négative vers la terre est désigné *traceur par bonds*. On ne connaît pas exactement le mode de fonctionnement de ce traceur (ou *précurseurs* ou *leader*), mais on sait qu'il avance du nuage vers le sol en de rapides bonds lumineux longs de 45 mètres environ. Dans les figures 3.2 et 3.3 ces bonds sont représentés par des pointes obscurcies apparaissant sur le canal du traceur moins lumineux qui s'étend depuis le nuage vers le bas. Chaque marche du leader se déroule en moins d'un milliardième de seconde. Le temps entre chaque bond est d'environ 50 microsecondes. Le traceur peut se diviser créant ainsi des ramifications. La charge négative est continuellement abaissée depuis la région N du nuage dans le traceur. La vitesse moyenne du traceur par bonds durant son voyage vers le sol est d'environ 10^5 m.s^{-1} ; ce qui signifie que le trajet entre le nuage et la terre dure approximativement 20 millièmes de seconde. Quand il approche le sol, un traceur par bonds typique contient environ 5 coulombs de charge négative répartie sur toute sa longueur. Pour établir cette quantité de charge, le traceur doit avoir un courant moyen de 100 à 200 A qui circule durant tout le processus. Le diamètre lumineux du traceur a été estimé entre ~1 et 10 mètres par mesures photographiques. Il a été suggéré que la majorité du courant du traceur circule au centre de celui-ci dans un tube conducteur de moins de 2 cm de diamètre. Le large diamètre photographié est probablement dû à la décharge corona lumineuse entourant ce tube conducteur.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

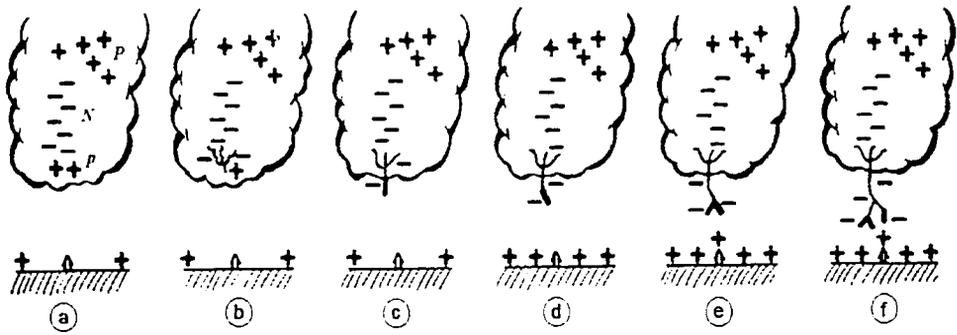


Fig. 3.2- Initiation et propagation du traceur par bonds. (a) Distribution de la charge dans le nuage juste avant la pré-décharge *p-N*. (b) Pré-décharge *p-N*. (c) à (f) Déplacement du traceur par bonds vers le sol en phases de 45 m séparées chacune d'entre-elles d'environ 50 millièmes de seconde (Uman, 1984).

III.5.2.2- Initiation et propagation de la décharge de retour

Lorsque le traceur par bonds est près du sol, sa charge négative relativement grande induit d'importantes régions de charges positives au sol, spécialement sur des objets élevés en contact avec la surface (figure 3.3). L'attraction de charges de polarités opposées implique que les charges positives tentent de rejoindre les charges négatives et par ce phénomène s'initient des décharges ascendantes. L'une de ces décharges ascendantes rentre en contact avec le traceur descendant et détermine alors le point de foudre. Lorsque le leader est connecté au sol, les charges négatives à la pointe du canal ionisé se déplacent violemment vers la surface terrestre, causent la circulation de forts courants électriques au sol et le canal près du sol devient très lumineux, c'est le déclenchement de la *décharge de retour* (ou *contre-précurseur* ou *précurseur de capture*), le coup de foudre a lieu. Cette puissante décharge de retour positive remonte en continu le long du canal ouvert par le traceur à une vitesse comprise entre 30 000 et 100 000 km/s. Le trajet entre le sol et le nuage dure environ 100 microsecondes. Lorsque le contre-précurseur remonte il entraîne avec lui de forts courants positifs. Lorsque initialement le traceur touche le sol, de nombreux électrons circulent à des altitudes de plus en plus élevées. En tous points du canal descendant les électrons se déplacent toujours vers le bas même si la région de grande charge positive et forte luminosité remonte. Finalement, en quelques millisecondes, la quantité de charge portée par le canal précurseur a totalement circulé vers le sol. Etant donné que la décharge de retour est un bon conducteur et est liée au sol chargé positivement, cette dernière va également acquérir une charge positive, en réponse à la charge négative présente dans la partie inférieure du nuage.

C'est la décharge de retour qui produit le canal brillant de haute température que nous voyons depuis le sol. Ce contre-précurseur génère la plupart du tonnerre que nous pouvons entendre.

Une fois que le courant de la décharge de capture a cessé de circuler, l'éclair peut se terminer, dans quel cas la décharge est appelée *décharge de retour simple*.

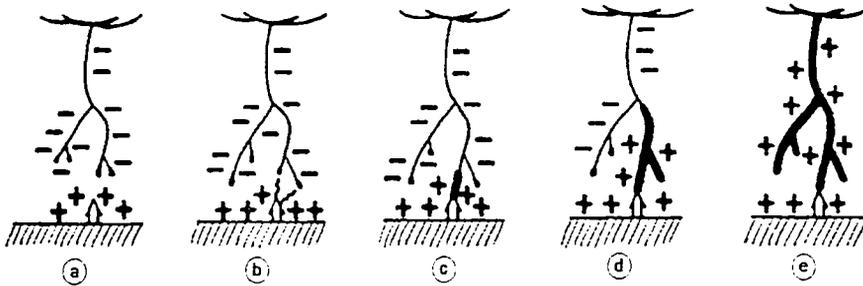


Fig. 3.3- Initiation et propagation de la décharge de retour. (a) Etapes finales de la descente du traceur par bonds. (b) Initiation des décharges ascendantes pour rencontrer le traceur descendant. (c) à (e) Propagation continue de la décharge de retour depuis le sol vers le nuage en ~ 100 millièmes de seconde (Uman, 1984).

III.5.2.3- Traceur de dard et décharges de retour subséquentes

La plupart des éclairs sont constitués en moyenne de 3 ou 4 décharges de retour, typiquement séparées par des intervalles de 40 à 50 millisecondes. Des décharges de retour subséquentes sont initiées seulement si une charge additionnelle est disponible en haut du premier canal de retour moins de 100 millisecondes après que le courant ait arrêté de circuler dans le précédent contre-précurseur. Cette charge supplémentaire peut être générée par l'action de décharges électriques (dénommées dards K et dards J) qui se déplacent depuis le haut de la précédente décharge de retour vers des zones plus élevées de la région N du nuage (figure 3.4).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

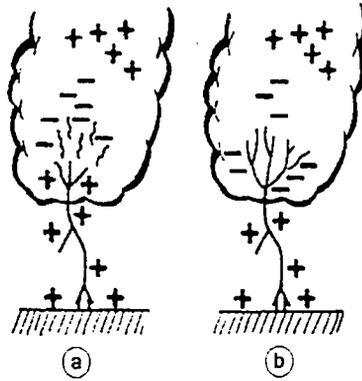


Fig. 3.4- Décharges K-streamers et J-streamers responsable de la charge négative supplémentaire disponible en haut du canal traceur durant ~50 millisecondes après la cessation de la circulation de courant dans la première décharge de retour (Uman, 1984).

Lorsque cette charge additionnelle est disponible, un traceur continu, le *traceur de dard*, peut descendre du nuage vers le sol par un circuit direct (en opposition à la trajectoire par bonds du contre-précurseur), déposant à nouveau des charges négatives depuis la région *N* le long du canal. Ce traceur de dard fixe l'étape de la seconde (ou subséquente) décharge de retour (figure 3.5). Contrairement à la première décharge de retour fortement ramifiée, les décharges subséquentes montrent peu de ramifications ou pas car le traceur de dard suit généralement le canal principal tracé par la décharge précédente.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

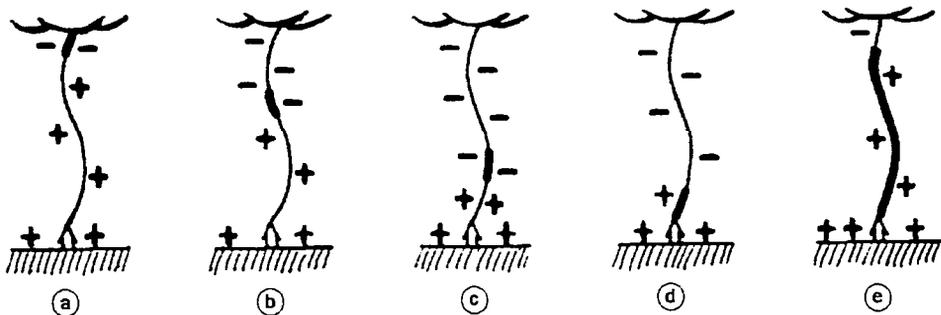
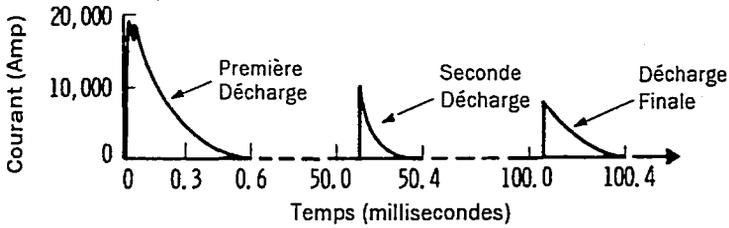
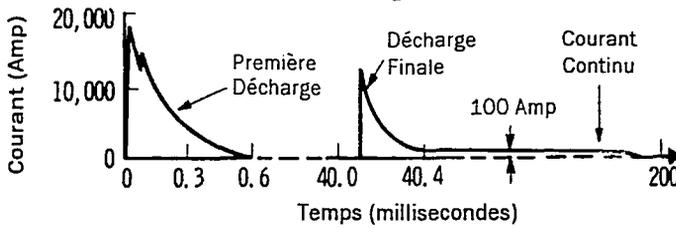


Fig.3.5- Traceur de dard et décharge de retour subséquentes. (a) à (c) Le traceur de dard dépose des charges négatives sur la défunte première décharge de retour. (d) à (e) La décharge de retour subséquente se propage depuis le sol vers le nuage (Uman, 1984).

Le trajet du traceur de dard vers le sol dure quelques millisecondes. Cette décharge dépose généralement moins de charges le long de sa trajectoire que ne le fait le traceur par bonds, et en conséquence, les décharges de retour subséquentes transportent communément moins de charges et ont des courants plus faibles que le premier contre-précurseur (figure 3.6).



(a)



(b)

Fig.3.6- (a) Courant au sol dû à un éclair typique sans courant continu (éclair "froid"). (b) courant au sol dû à un éclair typique avec courant continu (éclair "chaud") (Uman, 1984).

Le temps entre chaque décharge subséquentes suivant la même trajectoire peut être de quelques dixièmes de seconde si un courant continu circule dans le canal entre chaque décharge.

La figure 3.7 résume les différentes étapes du coup de foudre.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

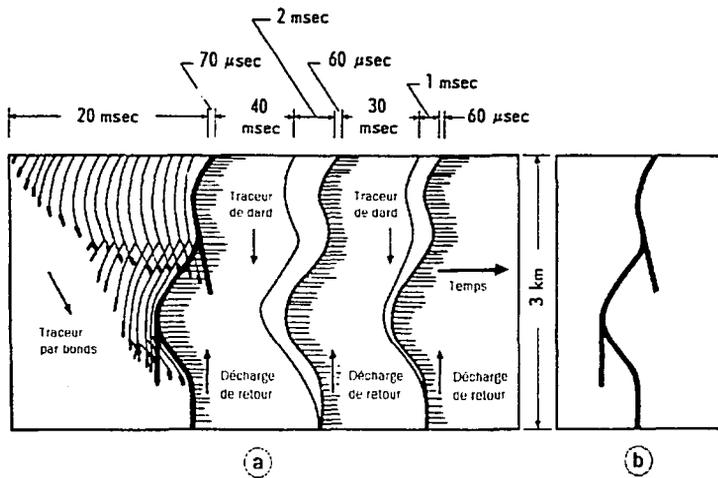


Fig. 3.7- Description des différentes étapes du coup de foudre nuage-terre, représentation de ses caractéristiques lumineuses. (a) Caractéristiques lumineuses d'un éclair comme il serait enregistré par un appareil photographique avec une lentille fixe et une pellicule en mouvement. Le temps s'accroît en allant vers la droite. (b) le même éclair enregistré par un appareil photographique avec une pellicule stationnaire (Uman, 1984).

III.5.2.4- Coup de foudre positif

Le traceur par bonds ordinaire transporte des charges négatives depuis le nuage vers le sol. Cependant, occasionnellement il peut transporter des charges positives. Ces coups de foudre positifs sont probablement initiés entre la région P du nuage et le sol lorsque des vents forts emportent le nuage de telle façon que la région P se retrouve relativement proche de la surface terrestre ou d'une élévation au sol (structures de grandes hauteurs, montagnes,...). Ce type de décharge est rarement constitué de plus d'une décharge de retour. Les courants au sol caractéristiques des coups de foudre positifs ont été estimés ~ 5 fois plus faibles que pour les éclairs négatifs et les transferts de charges environ 3 fois plus élevés que les éclairs négatifs. Le transfert de charge maximum mesuré pour les éclairs positifs est de 300 coulombs.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

III.6- Caractéristiques physiques de l'éclair

III.6.1- Longueur de la trajectoire d'un éclair

Un éclair peut s'étendre verticalement en moyenne jusqu'à 5 à 6 km avec un maximum de 10 km ou plus rencontré pour la décharge ordinaire nuage (région N) - terre. Lors d'un éclair à multiples décharges, chaque décharge subséquente est plus longue d'environ 500 m que la précédente. Le canal d'un éclair ne se présente pas comme une trajectoire rectiligne : elle est très sinueuse constituée de zigzags d'environ 100 m de long, eux même constitués d'autres zigzags plus petits. Le fait que le canal soit tortueux n'est pas encore réellement bien justifié cependant quelques suppositions suggèrent que le traceur par bonds effectue un itinéraire aléatoire au gré des régions spatiales de charge qui le détournent, ayant seulement pour objectif de se rapprocher du sol et donc de se déplacer vers le bas. Les sinuosités plus petites dans le canal doivent se former en même temps que se créent les bonds du traceur ou bien par action de forces magnétiques associées avec le courant de la décharge de retour.

III.6.2- Diamètre de l'éclair

Le diamètre de l'éclair oscille entre 1.5 cm et 13 cm s'il est estimé par le diamètre des sillons causés par les éclairs dans les arbres ou les roches, entre 1.3 cm et 5 cm s'il correspond au diamètre des fulgurites (les fulgurites sont des structures solidifiées créées, lorsque la foudre frappe le sable ou des roches, par la fusion de matériel causée par la chaleur du canal ; elles sont bien souvent un registre du diamètre et de la trajectoire de l'éclair). Cependant, la définition du diamètre de l'éclair demeure ambiguë car il n'y a pas réellement de limite définie entre le canal et l'air entourant ce canal et que ce diamètre peut changer avec le temps en réponse au changement de courant.

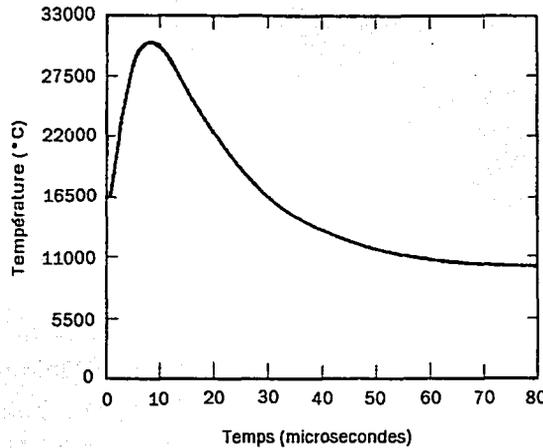
III.6.3- Température de l'éclair

La décharge de retour de l'éclair est 5 fois plus chaude que la surface du soleil. La température maximale de l'éclair est supérieure à 30 000 °C (la surface du soleil atteignant une température d'environ 6 000 °C). La température d'un éclair a été déterminée en étudiant les caractéristiques de la lumière émise par le canal.

TESTS CON
FALLA DE ORIGEN

Le canal de l'éclair est composé d'air très chaud. Lorsque la température de l'air à la pression atmosphérique dépasse la température ambiante d'environ 6 500 °C, la chaleur cause la dissociation des molécules en atomes. Quand la température s'élève davantage et atteint environ 20 000 °C, chaque atome perd un de ses électrons, pour une température encore plus élevée (au-dessus de 30 000 °C) plusieurs électrons sont perdus, et par conséquent l'atome devient ionisé.

Dans l'air ambiant actuel, l'éclair est composé essentiellement d'atomes et d'ions d'azote, d'oxygène, et d'électrons libres. Chaque molécule, atome ou ion ayant sa propre signature spectrale, la température de l'air peut être déterminée à partir de la radiation émise par ces molécules, atomes ou ions le constituant, en examinant les caractéristiques des bandes spectrales grâce à un spectromètre. La figure 3.8 ci-dessous est une représentation graphique de la température d'une décharge de retour ordinaire en fonction du temps.



TFSIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 3.8- Evolution de la température d'une décharge de retour typique en fonction du temps (Uman, 1984).

La température maximale mesurée est d'environ 30 000 °C. En approximativement 30 microsecondes, cette température chute de moitié. Pour un courant de ~100 A dans le canal (associé à la décharge de retour avec courant continu), la température atteint entre 8 000 °C et 11 000 °C. Lorsque le courant s'arrête, ce canal refroidit d'une trentaine de degrés en quelques centièmes de seconde (Uman, 1984).

La température dans le canal associée à la première phase du traceur par bonds a été estimée également à ~30 000 °C. Il a été observé que cette température diminue avec la distance au canal et a une valeur d'environ 14 000 °C cinq longueurs d'étapes après la première.

De plus, il a pu être déterminé la densité des particules du canal de l'éclair par spectroscopie quantitative (Uman, 1984) ; celle-ci est estimée aux alentours de 5×10^{17} électrons libres par cm^3 .

Il est également possible d'estimer la pression dans le canal de l'éclair par spectroscopie. La pression initiale causée par la haute température du canal est ainsi probablement supérieure à 100 fois la pression atmosphérique et c'est elle qui est à l'origine du tonnerre perçu depuis le sol. En effet, le bruit caractéristique de la foudre s'explique par la violence de l'échauffement de l'air situé sur la trajectoire du canal du coup de foudre. L'espace considéré constitue une sorte de tube d'environ 3 centimètres de diamètre (en moyenne) dont la température dépasse les 30 000 °C. Cette élévation brutale de température, particulièrement rapide, provoque une dilatation quasi instantanée de l'air dans le canal, et l'air environnant est comprimé ce qui provoque une explosion soudaine et violente. Ces turbulences sonores de l'air se propagent vers l'extérieur dans toutes les directions, sous la forme d'*ondes de choc* qui se déplacent à une vitesse plus rapide que la vitesse du son. Le tonnerre que nous entendons est donc dû à l'expansion explosive de l'air dans le canal de foudre qui accompagne une montée soudaine et rapide de la température durant une décharge de retour.



III.7- Décharges corona de pointe

Bien souvent, lorsqu'on parle de phénomènes électriques atmosphériques durant un orage, on se réfère principalement aux décharges d'éclair ; cependant d'autres processus électriques sont impliqués lors des perturbations orageuses, comme les décharges corona de pointe. Ces décharges sont des décharges électriques se générant dans l'atmosphère qui ne sont pas aussi énergétiques et violentes que la foudre bien qu'elles soient intimement liées à ce dernier phénomène. Elles se divisent en deux grandes catégories : les décharges de pointe à partir de protubérances sur la surface terrestre (décharge de pointe au sol) et les décharges corona à partir d'hydrométéores à l'intérieur du nuage d'orage. Mais il peut exister également des décharges de pointe à la surface des océans, cependant elles restent encore très méconnues car leur documentation et leur étude sont insuffisantes. Le premier groupe de décharges a été un sujet d'étude depuis l'époque de Benjamin Franklin car elles pourraient contribuer significativement dans le budget électrique total de l'atmosphère (voir partie III.8), de même elles pourraient influencer la croissance du champ électrique dans le nuage et finalement modifier la distribution de charge dans les précipitations lorsqu'elles tombent depuis le nuage

vers le sol. Le second groupe de décharges constitue un sujet d'étude moins vaste car il est assez récent. Son importance résiderait principalement dans le fait que les éclairs seraient probablement déclenchés par ce type de décharges. Dans le cas contraire, la conductivité électrique de l'air augmenterait localement et par conséquent la croissance supplémentaire de champ électrique dans ces régions serait inhibée (Latham et Stromberg, 1977). Dans cette partie, nous nous limiterons à la description des décharges corona à partir d'objets pointus.

a) Mécanismes des décharges corona au voisinage d'objets pointus

La plupart de l'information existant sur les propriétés des décharges corona au voisinage d'objets pointus a été obtenue en étudiant les décharges de pointes métallisées mais il a été démontré que la nature de ces décharges est la même qu'elles aient lieu sur des pointes métallisées, sur des gouttes d'eau ou sur des arbres.

Pour une pointe métallisée dans l'air, le processus de décharge est initié dans un petit volume d'air près de la pointe, où le champ électrique est suffisamment élevé pour permettre l'excitation et l'ionisation des molécules gazeuses de l'air avoisinant par collision avec des électrons qui ont été accélérés dans le champ électrique durant leur libre parcours moyen, leur énergie cinétique ayant alors excédé le potentiel d'ionisation du gaz. Cette action libère davantage d'électrons qui peuvent agir de la même manière. Par conséquent, il se réalise un processus d'ionisation cumulative, connu comme une *avalanche d'électrons*, lequel est d'une importance fondamentale dans toutes les formes de décharges corona. Pour que l'avalanche commence, la présence d'un électron initial est nécessaire ; cet électron peut être fourni par l'activité des rayons cosmiques ou bien comme le résultat de la décroissance radioactive naturelle (Latham et Stromberg, 1977).

Dépendant de la polarité du champ électrique, les décharges corona de pointe peuvent être soit positive, soit négative. Dans le cas d'un objet pointu chargé positivement, la décharge (dite alors positive) commence par de petites impulsions (*streamers*) qui consistent en des ions à travers lesquels les électrons se déplacent. Ces streamers progressent de l'extérieur vers l'objet pointu en raison de leur propre champ de charge spatiale. Par photoionisation, la pointe du streamer ionise les molécules d'oxygène de l'air en avant de la pointe ce qui initie de nouveaux électrons pour que des avalanches se produisent. Les avalanches d'électrons se propagent dans la direction de la force croissante du champ électrique. Pour qu'un streamer se forme, la force du champ électrique doit être de l'ordre de quelques MV/m. Le streamer va grandir en longueur jusqu'à ce que le champ électrique environnant soit complètement protégé par le restant d'ions positifs produits par les avalanches. Puis il atteint un état

d'équilibre dynamique avec le champ électrique, et la décharge se produit sous la forme d'une décharge lumineuse sans impulsions. De nouvelles molécules sont ionisées par photoionisation aussi longtemps qu'il y a recombinaison d'électrons libres en ions positifs. Cette description est aussi applicable pour les objets pointus chargés négativement, avec la subtile différence que l'avalanche d'électrons se déplace dans ce cas depuis l'objet pointé vers l'extérieur ; elle entre alors dans une région de champ électrique plus faible et se propage donc dans la direction de la force décroissante du champ électrique.

Il convient d'ajouter qu'il a été estimé que la charge nette transférée au sol est prédominamment négative (Schonland, 1928). Wormell (1927, 1930) a mesuré le rapport de la quantité de charge négative sur la quantité de charge positive fournie au sol par la décharge de pointe en utilisant un point métallisé élevé et a trouvé une valeur de 2.0. Depuis, des mesures de ce rapport ont été effectuées dans plusieurs parties du monde et ont montré qu'il varie d'environ 1.5 à 2.9, la plus grande valeur se référant aux régions tropicales (références dans Latham et Stromberg, 1977).

b) Nature physique des décharges de pointe

Parmi les décharges corona au voisinage d'objets pointus naturels, la plus communément rencontrée est celle s'initiant depuis les arbres dû à leur relative hauteur, leur géométrie pointue et leur grand nombre (Latham et Stromberg, 1977). Cependant, dans des champs électriques plus élevés, la décharge de pointe au sol peut débuter à partir d'objets moins protubérants tels que les étendus d'herbes.

Les courants électriques qui circulent pour affaiblir le champ électrique intense près de la surface terrestre, appelés courants de décharge de pointe, se développent au-dessous des nuages d'orage à partir des arbres, buissons, ou autre structure élevée si la force du champ excède environ 2 kV m^{-1} , ce qui dépend de l'exposition de l'objet. Pour des champs électriques d'orage de 10^4 V m^{-1} (orage ordinaire), les courants qui circulent à partir de chaque objet exposé et isolé sont de l'ordre de quelques microampères. Sous ces conditions, il a été observé des courants de densités circulant dans l'air qui atteignent jusqu'à 10 nA m^{-2} (Moore et Vonnegut, 1977). Des mesures réalisées sur une plantation d'arbres en Angleterre (Stromberg, 1971) ont permis de calculer la charge nette transférée à travers un arbre, s'estimant à $-156 \mu\text{C}$ en 31 min, soit un courant de décharge de $-0.084 \mu\text{A}$, et une densité de courant de décharge de $2.3 \times 10^{-9} \text{ A m}^{-2}$ pour un espace moyen entre les arbres de 6 m (Stromberg, 1971 ; Ette et Utah, 1973 ; Latham et Stromberg, 1977). D'autres mesures extensives (Ette et Utah, 1973) avec des palmiers, des pointes métallisées et du gazon ont

donné des courants de densités moyens de 1.2×10^{-9} A m⁻². En choisissant une aire de nuage d'orage efficace typique de 50 km² (Ette et Utah, 1973 ; Latham et Stromberg, 1977), les courants totaux estimés sont de 0.12 et 0.06 A, respectivement pour les 2 valeurs de courant de densités considérées, soit un courant contemporain moyen de 0.09 A circulant sous un nuage d'orage typique (Chyba et Sagan, 1991).

III.8- Rôle des décharges électriques dans le maintien du champ électrique global de l'atmosphère

Les éclairs d'orage et les décharges corona contribue significativement au maintien du champ électrique global de l'atmosphère ; s'ils étaient éliminés, il est évident que cette balance changerait. Maintenant quelle serait la répercussion d'un tel changement atmosphérique sur le climat ? Actuellement il est impossible de le préciser, les connaissances sur les phénomènes électriques n'étant pas encore suffisamment développées. La résistance électrique de l'atmosphère décroît avec l'altitude. Cette résistance est suffisamment basse à une altitude d'environ 50 km pour que le voltage ne varie pas beaucoup au-dessus de ce point. La région commençant au-dessus de ces 50 km et s'étendant vers le haut se définit comme l'électrosphère. Dans des conditions de beau temps, le voltage entre la terre et l'électrosphère est approximativement de 300 000 volts. Pour maintenir cette tension, la terre possède une charge négative d'environ 1 million de coulombs à sa surface et une charge nette positive égale est distribuée à travers l'atmosphère. Des mesures ont montré que la charge négative sur terre reste à peu près constante avec le temps. De prime abord, cela peut paraître difficile à comprendre puisque la charge sur la terre s'échappe continuellement dans l'atmosphère conductrice. En fait, des modèles montrent que si la terre n'était pas constamment réapprovisionnée, sa charge disparaîtrait en moins d'une heure. La terre est constamment rechargée par les orages. Les orages délivrent une charge nette négative à la terre, résultat de l'ensemble des processus suivants (figure 3.9) :

- (1) la charge négative est apportée depuis le nuage jusque la terre par les éclairs
- (2) la charge positive fournie depuis le nuage jusqu'au sol par la pluie
- (3) la charge positive transmise depuis le sol vers le haut, à travers l'air sous et au-dessus d'un nuage par les décharges corona au sol à partir d'arbres, d'autres objets pointus ou encore d'étendues d'herbe (Uman, 1986).

Les décharges corona de pointe sous un nuage d'orage qui apportent des charges positives à la basse atmosphère, constituent sans doute le mode dominant de transfert de charge au-

dessus de la surface terrestre (les 2 autres modes étant les précipitations et les éclairs) (Moore et Vonnegut, 1977). Cette charge positive libérée est attirée par la région *N* du nuage, mais parce que la vapeur d'eau et les nuages sont de faibles conducteurs (100 fois plus faibles que l'air), la charge reste à la base du nuage et par conséquent donne probablement origine à la petite région *p* observée dans le cumulus.

Le courant total circulant au-dessous d'un nuage d'orage en progression, à un moment donné est supposé être de 2 000 A, et dans une direction telle qu'il charge négativement la terre. Un courant opposé d'une intensité approximativement similaire circule dans des régions atmosphériques où domine le beau temps. Le résultat est que la charge nette négative au sol et celle positive dans l'atmosphère restent à peu près constantes.

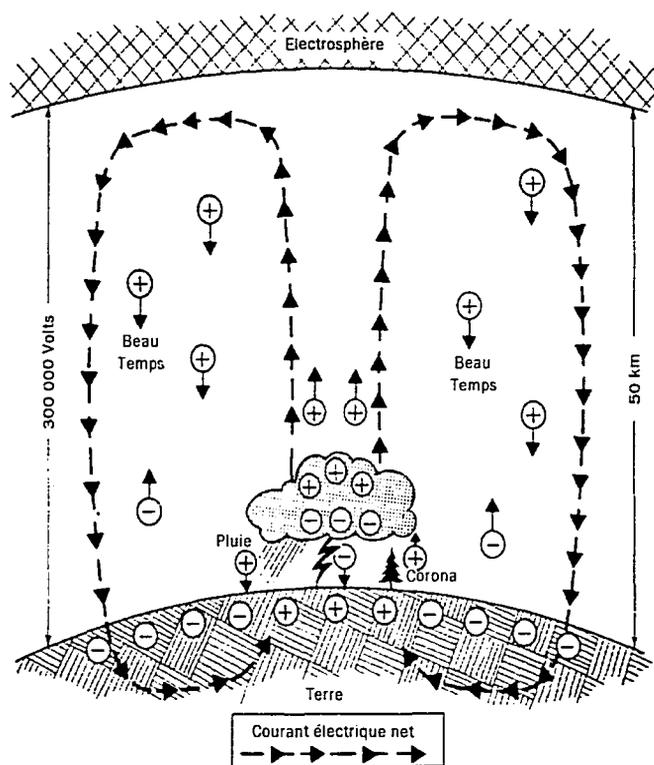


Fig. 3.9- Maintien du champ électrique global de l'atmosphère. Les orages agissent comme des batteries pour garder la terre chargée négativement et l'atmosphère positivement. Les courants électriques atmosphériques circulent vers le bas en condition de beau temps et vers le haut lors d'orages. Ces derniers délivrent de la charge à la terre par les éclairs, la pluie et les décharges corona.

III.9- Conclusion

Les décharges électriques, incluant les éclairs et les processus corona, qui se produisent durant les orages sont des phénomènes fréquents sur la Terre. Elles peuvent être considérées comme des sources d'énergies contribuant à la production, en quantité abondante, de composés chimiques importants, particulièrement les oxydes d'azote, qui sont une forme d'azote réactif utilisée par les organismes vivants. La plupart des recherches sur les éclairs s'est concentrée sur la décharge type nuage-terre bien que plus de la moitié des éclairs soient sous forme de décharges intra-nuage (Martin *et al.*, 1997). Néanmoins, puisqu'il est supposé que la décharge nuage-terre dissipe plus d'énergie, d'environ un ordre de grandeur, que la décharge de nuage (Price *et al.*, 1997), ce premier type de décharge est considéré comme la source naturelle dominante des NO_x dans la troposphère. Une décharge nuage-terre est composée de plusieurs éléments, un traceur par bonds, une décharge de retour, des dards K et J, un traceur de dard, et des décharges de retour subséquentes (Uman, 1987). Le processus le plus énergétique est la décharge de retour, et par conséquent on consent généralement qu'elle est responsable de la formation de NO_x par les éclairs (Laurence *et al.*, 1995).

Il est très probable que les éclairs (et par conséquent les décharges corona générées durant ces processus) aient été présents sur la Terre primitive lorsque la vie a évolué. L'analyse d'anciennes fulgurites, structures solidifiées rencontrées dans le sable ou les roches qui ont été formées suite au passage de l'éclair dans le sol, a fourni la preuve de l'existence d'éclairs il y a 250 mille ans (Harland et Hacker, 1966). Si ces processus ont existé dans le passé, il a été suggéré qu'ils aient pu être une source de formation de molécules essentielles, à partir desquelles la vie a pu se développer (Miller et Urey, 1959 ; Chameides et Walker, 1981). De même, les éclairs ont pu être une source importante d'azote fixé abiotiquement dans l'environnement primitif (Chameides et Walker, 1981 ; Kasting et Walker, 1981 ; Mancinelli et McKay, 1988) et, par conséquent, ont pu participer significativement à l'approvisionnement en nutriments nécessaires pour le développement des écosystèmes terrestres.

C'est dans ce contexte, que nous avons décidé de reproduire expérimentalement la formation d'azote réactif par les décharges nuage-terre et les processus corona de pointe durant l'évolution de la Terre. Cette approche expérimentale est développée dans le prochain chapitre.

CHAPITRE IV- NOUVELLE APPROCHE EXPERIMENTALE

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.1- Introduction

Dans le développement du chapitre II, il a été montré que la production d'azote réactif (NO , NO_2 et N_2O) dans la troposphère, par les éclairs d'orages, représente de nos jours l'unique source naturelle d'azote fixé utilisable par la biosphère. Sur la Terre primitive, il est supposé que la fixation abiotique de l'azote ait été une condition sine qua non pour l'origine et le maintien de la vie jusqu'à l'apparition de la fixation biologique de l'azote. Les phénomènes électriques orageux pourraient avoir joué un rôle important dans l'approvisionnement d'azote réactif nécessaire pour l'ensemble des micro-organismes émergeant dans l'environnement terrestre primordial.

Dans l'ensemble des travaux publiés rejoignant cette hypothèse (sous-chapitre II.2), quelques modèles théoriques ont conforté l'idée qu'il ait pu y avoir une contribution significative des éclairs dans la fixation non-biologique de l'azote. Ces recherches théoriques se sont strictement limitées à l'étude d'une atmosphère riche en dioxyde de carbone. Il en est de même pour l'unique travail expérimental en rapport avec ce sujet, puisqu'il a consisté à simuler la production de monoxyde d'azote par les éclairs dans l'atmosphère de Venus (96 % CO_2). Dès lors que l'on se place dans le champ étendu de l'évolution de l'atmosphère de la Terre, ces recherches apparaissent restrictives, attendu qu'une atmosphère très abondamment constituée de dioxyde de carbone se réfère à la première étape de l'histoire de notre planète succédant à sa formation, qui ne représente au plus qu'un milliard d'années sur toute l'échelle géologique de la Terre. En effet, les diverses données fournies par des analyses géologiques et paléontologiques de notre planète montrent que la Terre a subi des changements atmosphériques durant son développement (chapitre I, parties I.4.2 et I.4.3). Si, durant l'Hadéen et le début de l'Arquéen, son atmosphère était riche en CO_2 (pression partielle entre 1 à 10 bars), cette abondance a diminué drastiquement dans l'ère archéenne, et, au début du Protérozoïque (il y a environ 2.2 milliards d'années) les niveaux de dioxyde de carbone atteignaient moins de 0,04 bar. C'est approximativement à cette même période que l'oxygène a augmenté significativement dans l'atmosphère pour progressivement atteindre son abondance actuelle de 21 % pour 78 % d'azote.

Par conséquent, une étude de la fixation de l'azote se limitant à la période de l'atmosphère terrestre composée majoritairement de CO_2 ne représente approximativement que le quart des informations susceptibles d'être apportées sur la fixation globale de l'azote

durant l'évolution atmosphérique de la Terre. Une telle étude préfigure dès lors une analyse incomplète et inachevée.

Conjointement à cette lacune, il ressort également des travaux effectués jusqu'à maintenant sur la fixation de l'azote par les phénomènes électriques atmosphériques sur la Terre primitive, que la participation des décharges corona en a quasi totalement été exclue. Seule une expérience essentiellement qualitative a pu mettre en évidence la formation de NO (avec un peu de NO₂ et très peu de N₂O) à partir de ces processus dans une atmosphère de CO₂ - N₂ (Toupance, 1973). Or, il a été observé, démontré théoriquement et expérimentalement que les décharges corona peuvent être une source d'azote fixé, principalement de protoxyde d'azote dans l'atmosphère contemporaine (chapitre II, partie II.1.6).

Il en résulte que les recherches menées jusqu'alors, pour essayer de quantifier l'azote qui aurait pu être fixé par les phénomènes électriques dans l'atmosphère primitive de la Terre, s'avèrent insuffisantes, d'un point de vue théorique et davantage d'un point de vue expérimental, pour répondre plus précisément à l'interrogation concernant la contribution de ces processus atmosphériques dans la fixation abiotique globale de l'azote dans l'environnement terrestre primitif évoluant vers notre environnement actuel.

Nous nous proposons donc, dans ce travail, d'apporter d'un point de vue expérimental des données supplémentaires sur la fixation de l'azote par les décharges électriques sur la Terre primitive, mais également d'essayer d'acquérir des informations nouvelles sur cette fixation tout au long de l'évolution de l'atmosphère ; ce qui n'a jamais été réalisé jusqu'à maintenant.

Par conséquent, l'objectif principal de ce travail consiste à fournir la première étude expérimentale de la fixation atmosphérique de l'azote par les décharges électriques, incluant les éclairs d'orage nuage-terre et les décharges corona de pointe, durant toute l'histoire géologique de la Terre, depuis une atmosphère prédominante en dioxyde de carbone dans l'Hadéen et l'Archéen (de -4.5 à -2.5 milliards d'années) jusqu'à l'atmosphère oxygénée actuelle riche en azote moléculaire. Pour autant, cette étude consiste à essayer de délimiter expérimentalement l'implication des décharges électriques dans le réservoir global de l'azote réactif nécessaire pour l'émergence, le maintien et l'évolution de la vie sur Terre.

Cette démarche expérimentale consiste en une première étape à simuler le plus fidèlement possible les conditions atmosphériques supposées avoir préexisté depuis la formation de l'atmosphère, pendant son évolution, jusqu'à sa composition actuelle. La seconde étape a pour objet de reproduire au mieux les processus physiques rencontrés dans les éclairs et les décharges corona de pointe qui sont générés pendant les orages. L'analyse qualitative et quantitative des produits azotés formés durant ces décharges en laboratoire constitue la troisième étape, ayant pour finalité de déterminer le taux de production d'azote fixé par ces mécanismes électriques dans les différentes atmosphères recrées. La réalisation de cette simulation expérimentale est décrite ci-après, ainsi que les résultats détaillés et leurs discussions.

IV.2- Simulation expérimentale



IV.2.1- Préparation des modèles d'atmosphères terrestres

IV.2.1.1- Dispositif de mélange des gaz

Les atmosphères simulées composées de CO_2 et N_2 ou O_2 et N_2 , représentatives de l'atmosphère terrestre à différentes étapes de son évolution, sont préparées au moyen d'un dispositif de contrôle et mesure de flux massique à réponse rapide (voir schéma de la figure 4.1, p.110) qui permet le mélange de gaz aux proportions désirées. Ce dispositif se compose d'une console principale *Linde*, modèle FM-4660, qui comporte huit canaux électroniques permettant de contrôler et de mesurer le flux massique du gaz par conductivité thermique. Chaque canal est connecté par un câble à un module de contrôle de flux massique, qui lui-même est connecté à une bouteille de gaz par un réseau de tuyauteries en acier inoxydable. Les huit modules sont donc connectés à huit bouteilles de gaz. Ces containers cylindriques sont munis de vannes de contrôle manuel, puis de régulateurs de pression à deux étages et finalement de filtres de particules empêchant le passage de corpuscules de plus de $2 \mu\text{m}$ de diamètre. Les flux des gaz sont contrôlés grâce aux modules qui sont calibrés pour travailler avec une pression d'entrée de 4.135 mbar, un flux de sortie maximum de 20 ml min^{-1} et minimum de 2 ml min^{-1} . Les vannes pneumatiques situées à l'entrée des modules permettent le contrôle de l'entrée des gaz. La sortie des huit modules est reliée à trois containers cylindriques d'acier inoxydable de capacité de 4 litres, pouvant emmagasiner une pression totale de 60 psi (~ 4 bars). Entre ces containers et les modules, sont connectées des valves de

restriction de flux qui empêchent que les gaz ne recirculent en sens contraire dans la tuyauterie afin d'éviter tout risque de contamination du système. A la sortie de ces valves, les gaz se mélangent, rentrent dans un réservoir et y sont stockés. L'ouverture et la fermeture des réservoirs sont contrôlées par des valves manuelles situées aux entrées et sorties de ceux-ci. La pression du mélange de gaz s'accumulant dans le container est mesurée par une jauge de pression *Omega* (DP-350). Le système comporte également une jauge à vide *Combitron* (CM-351) opérant dans un intervalle de pression de 10^{-3} à 1 070 mbar, et d'une jauge de température digitale *Omega* (DP-80) ayant une précision de 0.1 °C et une exactitude de ± 0.2 °C.

IV.2.1.2- Rampe à vide et système de pompage

La sortie du container du mélange gazeux est connectée, grâce à un réseau de tubes d'acier inoxydable, à une rampe à vide en verre Pyrex (conçue dans l'atelier de verrerie de l'institut ICN, Mexico). Cette rampe à vide est équipée de huit robinets dont un est relié au réseau de tubes permettant la connexion avec le réservoir, et un autre raccordé à un système de pompage (figure 4.1). Les six autres robinets permettent le raccord avec le réacteur afin de pouvoir le remplir et le vider. Lorsque le mélange gazeux circule vers la rampe à vide, il passe à travers une valve pneumatique, deux valves manuelles de flux millimétrique *Nupro* (SS-4BMG et SS-4BMRG) qui permettent de contrôler le flux de sortie du mélange vers la rampe et une valve de libération qui, en cas de dépassement de la pression totale de plus de 1 053 mbar, ferme toutes les valves pneumatiques et détient le flux du gaz. Cette mesure de sécurité évite une rupture possible de la rampe à vide, qui dans le cas contraire pourrait occasionner un accident.

Le système de pompage est constitué d'une pompe sèche *DUO Balzers Vacuum Components* (modèle 008) permettant d'atteindre un vide primaire (10^{-3} mbar) et d'une pompe turbomoléculaire *Balzers* permettant d'atteindre un vide secondaire (10^{-5} mbar).

Trois capteurs de pression *Leybold* permettent une lecture précise de la pression, entre 5 et 1 200 mbar pour le capteur DI-2000 (modèle 15813), entre 10^{-3} et 1 000 mbar pour le capteur TR 301 (modèle 15740) et enfin entre 10^{-6} et 10^{-2} mbar pour le capteur PR 35 (modèle 15751).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.2.1.3- Réalisation des mélanges gazeux

Avant de réaliser un mélange gazeux, il faut avant tout faire le vide ($\sim 10^{-3}$ mbar) dans le réservoir qui va stocker les gaz et vérifier la pression à la sortie des bouteilles de gaz (elle ne doit pas excéder 60 psi, capacité maximale du réservoir ; dans le cas contraire il faut évacuer toute la ligne correspond au gaz puis refixer la pression à 60 psi). On peut alors initier le mélange.

En résumé des parties précédentes, la préparation d'un mélange gazeux se gère depuis la console de contrôle du flux et mélange de gaz. A partir du moment où l'on connaît la composition du mélange, on peut identifier le (ou les) canau(x) dont on va se servir puisque ceux-ci sont reliés aux câbles correspondant aux gaz. Dans le cas de notre simulation expérimentale, nous avons dû préparer deux types de mélanges : $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$. Nous avons donc manipulé les canaux se référant aux gaz CO_2 , N_2 et O_2 (les caractéristiques de ces réactifs sont données en annexe 1, A.1.1, p.178). La console permet de rentrer les données des mélanges, le pourcentage de chaque gaz afin d'obtenir la composition souhaitée, et le flux total afin de pouvoir contrôler la durée avec laquelle va se faire le mélange. Elle permet également d'enclencher la préparation du mélange par l'ouverture automatique des modules. Une fois celle-ci amorcée, les gaz circulent dans tout le réseau de tuyauteries métalliques et s'accumulent dans le réservoir, après fermeture de la valve manuelle de sortie de ce cylindre. Il convient de préciser que la fermeture de cette valve n'est effectuée qu'une fois avoir laissé le mélange circuler quelques instants dans tout le système de mélange et de rampe à vide. Cette mesure est prise afin d'évacuer au maximum le réservoir et d'éviter ainsi toute contamination.

IV.2.1.4- Remplissage des réacteurs



Deux types de réacteurs sont utilisés comme récipients des mélanges gazeux (ou atmosphères terrestres simulées), l'un pour la décharge d'éclairs et l'autre pour la décharge corona. Le premier réacteur est un simple ballon en verre Pyrex (150 mm de diamètre interne, 2.5 mm d'épaisseur) de volume 1.08 litres. Le second réacteur constitué de deux électrodes présente une géométrie coaxiale (détails dans la partie IV.2.2.2, p.115) et a un volume de 0.48 litres. La détermination des volumes des réacteurs est décrite en annexe 1 (A.1.3, p.179).

Les mélanges gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ sont introduits dans les réacteurs préalablement nettoyés (description du nettoyage en annexe 1, A.1.2, p.178) à travers la rampe à vide décrite dans le paragraphe IV.2.1.2. Dans toutes les expériences, les réacteurs ont été vidés jusqu'à $\sim 5 \times 10^{-4}$ mbar, remplis à la pression de 1 000 mbar, excepté lorsqu'on a

voulu étudier la variation de la pression et lorsqu'on a réalisé l'étalonnage des appareils d'analyse.

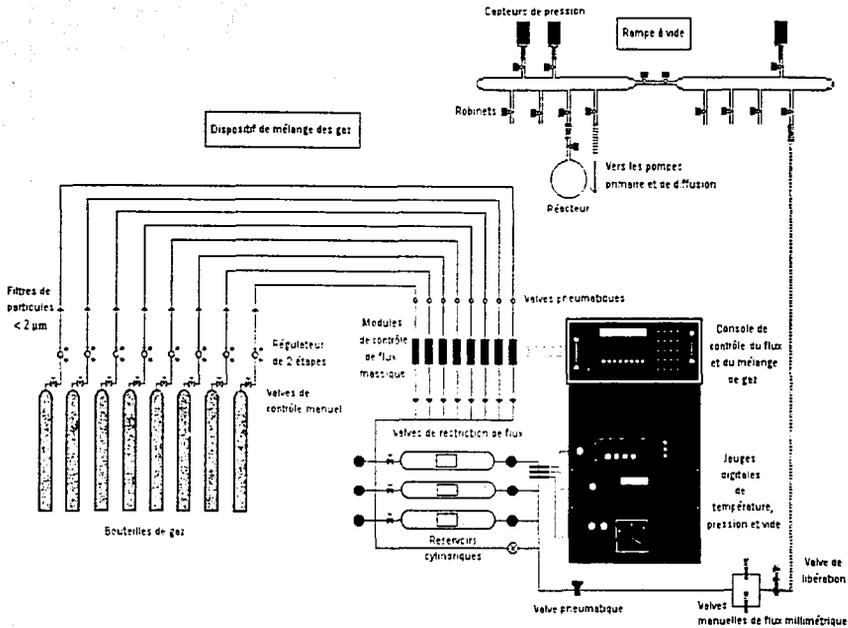


Fig. 4.1- Représentation schématique de l'ensemble du dispositif permettant la préparation des mélanges gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ puis le remplissage des réacteurs utilisés pour l'irradiation des atmosphères simulées.

IV.2.2- Simulation des décharges électriques

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Afin de simuler au mieux les phénomènes électriques atmosphériques étudiés, éclairs nuage-terre et décharges corona de pointe, deux sortes d'irradiations ont été réalisées, l'irradiation par plasma induit par laser et l'irradiation par décharge corona, respectivement. Ce sous-chapitre décrit le matériel, les dispositifs et les caractéristiques spécifiques de ces irradiations.

IV.2.2.1- Plasma induit par laser

L'utilisation de l'irradiation par plasma induit par laser est une technique assez récente (elle est apparue milieu des années 80) permettant de simuler fidèlement les éclairs. Les premières expériences de simulation des éclairs ont consisté à réaliser des décharges par étincelles de hautes énergies ou par décharges en arc (Chameides *et al.*, 1977 ; Levine *et al.*, 1981 (b) ; Hill *et al.*, 1988 ; Wang *et al.*, 1998). Cette technique de simulation est devenue

assez commune. Mais il a été constaté que ce type de dispositif impliquait l'utilisation d'électrodes métalliques qui vraisemblablement sont une source de contamination du système. Il a alors été développée une nouvelle approche pour recréer les éclairs en laboratoire. Cette méthode emploie le faisceau focalisé d'un laser pulsé de forte puissance pour générer un plasma induit par laser (PIL) dans le gaz échantillon. Le plasma produit par cette détonation a été démontré être un bon analogue des éclairs naturels d'un point de vue physique, en terme de propriétés spectrales (Borucki *et al.*, 1985 ; Borucki et McKay, 1987) et en terme de température et de densité électronique (Jebens *et al.*, 1992) , d'un point de vue optique, en terme d'efficacités, (Borucki *et al.*, 1985 ; Borucki et McKay, 1987) et finalement d'un point de vue chimique, en terme d'espèces chimiques produites dans les expériences (Scattergood *et al.*, 1989). De plus, nous avons estimé que l'énergie dissipée par unité de longueur dans la décharge simulée en laboratoire par PIL est d'environ 10^4 J m^{-1} (Navarro-González *et al.*, 2001 (b)), ce qui est en très bon accord avec les éclairs naturels (Stark *et al.*, 1996). Donc le plasma induit par laser représente une utile, voire même la meilleure simulation en laboratoire des éclairs planétaires. De même, un avantage non négligeable du PIL c'est qu'il est produit sans électrodes et par conséquent exclut toute possible contamination par les ions ou les atomes métalliques. En effet, les métaux sont connus pour être des catalyseurs efficaces de beaucoup de réactions organiques, incluant la dissociation photosensible des hydrocarbures mais également la conversion d'oxygène atomique en O_2 dans l'atmosphère de la Terre (Scattergood *et al.*, 1989).

Il convient de préciser que les éclairs simulés par le PIL font référence aux décharges d'éclairs nuage-terre et non aux autres variétés de foudre (comme la décharge de nuage) car ces types de décharges très communes font l'objet de plus vastes observations et études ce qui permet d'avoir un plus grand éventail de données, caractéristiques physiques et optiques pour pouvoir essayer de les simuler en laboratoire.

Le plasma chaud simulant en laboratoire les éclairs se génère à partir d'un laser pulsé Nd-YAG et d'un dispositif spécifique que nous décrivons ci-dessous.

IV.2.2.1.1- Laser pulsé Nd-YAG



Le laser utilisé pour générer le plasma chaud est un laser à l'état solide, non-conducteur, de néodyme – yttrium – aluminium – grenat (Nd - YAG) (Continuum, modèle Surelite II-10) qui libère un faisceau de photons de longueur d'onde $1.06 \mu\text{m}$, avec une énergie d'impulsion variant de 0 à 600 mJ, une fréquence d'impulsion de 1 à 10 Hz, une durée d'impulsion de 5 à 7 ns et une puissance d'impulsion de 1 à 5 W. La tension maximale du

laser est de 1.56 kV. Le laser est muni d'une lampe à xénon pressurisée à 1 – 2 atm dont le rôle est d'exciter la barre solide de Nd – YAG. Ce type de laser permet de faire varier différents paramètres d'irradiation.

Un autre laser a été utilisé dans le cadre de la série d'expériences d'irradiations à double impulsion. Il s'agit également d'un laser Nd – YAG (*Continuum*, modèle Surelite I-10) opérant aux longueurs d'onde de 532 nm et 355 nm (le montage de l'irradiation à double impulsion est décrit en annexe 1, A.1.5, p.183).

IV.2.2.1.2- Dispositif de la décharge d'éclair

La décharge d'éclair nuage-terre est simulée en laboratoire par un plasma chaud créé en focalisant le faisceau infrarouge du laser (d'un diamètre de 6 mm) à l'intérieur du réacteur en verre, grâce à une lentille optique plano-convexe en quartz fondu ayant une distance focale de 5 cm (figure 4.2). Le faisceau est orienté vers le centre du réacteur grâce à un jeu de miroirs. Dans les expériences, le laser opère avec une fréquence d'impulsion de 10 Hz et délivre une énergie de 300 mJ en 7 ns. Le plasma ne se produit pas par absorption multiphotonique parce que l'énergie des photons est très faible (rayonnement infrarouge). C'est en focalisant le faisceau que le champ électrique augmente puis excède le potentiel d'ionisation du mélange gazeux pour finalement produire la rupture électrique (Navarro-González *et al.*, 2001 (a)). D'une manière plus simplifiée, les électrons qui sont générés par la focalisation du faisceau de photons dans le gaz, à l'intérieur du réacteur, absorbent les photons émis et produisent encore plus d'électrons, et ainsi de suite. C'est cette réaction en chaîne qui crée l'ionisation du gaz. Le plasma produit est de courte durée, de haute température (~ 20 000 K après 3 μ s de mise en route de la décharge) et de pression élevée, et par conséquent il apparaît très similaire à celui généré dans le canal d'un éclair (Sobral *et al.*, 2000 ; Navarro-González *et al.*, 2001 (a)).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

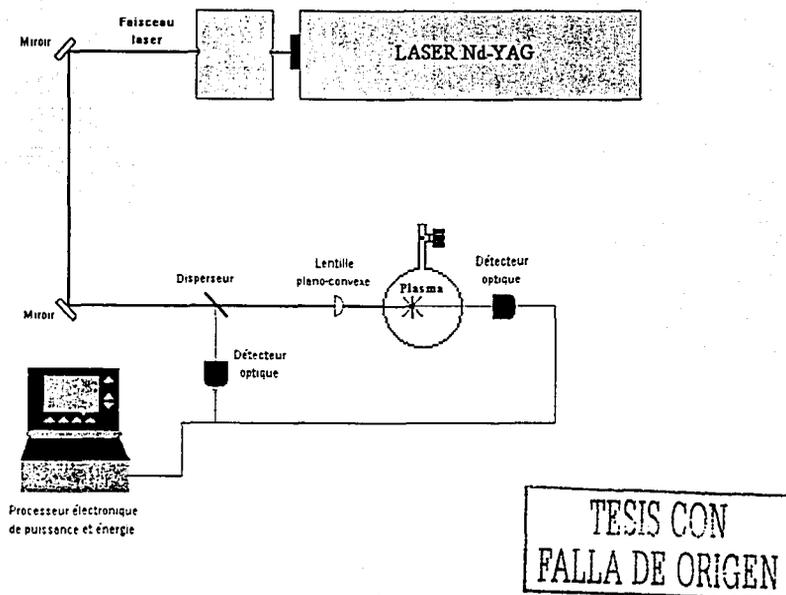


Fig. 4.2- Représentation schématique de l'irradiation par plasma induit par laser simulant les éclairs nuage-terre dans les atmosphères terrestres.

Lors d'une étude de radiographie et d'interférométrie de l'évolution temporelle du plasma, de l'onde de choc et du noyau chaud produit par un PIL dans l'air (Sobral *et al.*, 2000), il a été observé qu'au bout de 30 ns après la rupture électrique, le plasma est long de 1.5 mm, présente une forme conique et sa température excède 60 000 K. Au bout de 1 μ s après la mise en route de la décharge, l'onde de choc s'est déjà décollée du plasma puis elle continue à se propager au cours du temps. Au bout de 100 μ s, l'air froid de la région du point focal pénètre dans le noyau chaud de l'air. Dans ces expériences, le volume du plasma a varié de 0.2 mm³ à 20 ns après le démarrage de la décharge à 200 mm³ à 15 μ s (pour une énergie incidente de 150 mJ). Sobral et ses collaborateurs (2000) ont également constaté que pour des temps < 100 ns, la température obtenue correspond à la température du plasma en expansion, puisque l'onde de choc ne s'est toujours pas détachée du plasma. De plus, grâce à un modèle, ils ont établi que, pour des temps > 1 μ s, le gaz chaud a atteint une pression comparable à la pression atmosphérique non perturbée. Finalement, à partir d'une simulation numérique de la dynamique du gaz, ils ont obtenu l'évolution temporelle de la température du plasma chaud de l'air. Si dans les premières dizaines de nanosecondes la température du plasma est extrêmement élevée (> 25 000 K), le temps de refroidissement du plasma expérimental est très rapide, celle-ci atteignant 2 000 K en 50 μ s. Par opposition, les éclairs naturels

refroidissent plus lentement et atteignent ces températures en des temps de l'ordre de la milliseconde. Cependant, puisque le temps de relaxation des oxydes d'azote est de l'ordre de la milliseconde à 2 000 K (Borucki et Chameides, 1984), leur température de congélation n'en est pas affectée. Par conséquent, Sobral *et al.* (2000) ont conclu que le plasma induit par laser est une bonne simulation des éclairs.

IV.2.2.1.3- Détermination de l'énergie dissipée

L'énergie dissipée à l'intérieur du réacteur peut se déterminer par deux méthodes différentes : la méthode calorimétrique ou la mesure optique.

La calorimétrie consiste en la mesure de la variation de température (T) à l'intérieur du réacteur en fonction du temps d'irradiation (t), soit la mesure du rapport dT/dt , pour différentes puissances libérées par le laser. Une description plus détaillée de cette méthode est donnée en annexe 1, A.1.4 (page 180).

La méthode optique consiste quant à elle à mesurer directement la puissance incidente du faisceau infrarouge du laser et la puissance transmise à la sortie du réacteur. Pour déterminer la puissance incidente du faisceau laser, une fraction de la lumière est déviée par un diviseur de faisceau vers une première tête-déetectrice optique. Le reste du faisceau se focalise à l'intérieur du réacteur grâce à la lentille plano-convexe. A 5 cm en aval du réacteur, une seconde tête-déetectrice mesure la puissance transmise (figure 4.2). Les deux têtes-déetectrices sont connectées à un processeur électronique (*Scientech* modèle 365) permettant la lecture des puissances. La fraction de la puissance déposée dans le réacteur (ou puissance dissipée), absorbée par le mélange gazeux, se calcule par différence des deux puissances mesurées par le système de détection optique. Le processeur électronique peut également donner les valeurs mesurées par les têtes-déetectrices en énergies d'impulsion. Connaissant la fréquence d'une impulsion, que l'on a préalablement sélectionnée, les puissances se calculent en multipliant les valeurs des énergies d'impulsion (en J) par la fréquence (en Hz). Notons que dans toutes nos expériences, la fréquence d'impulsion a été maintenue constante à 10 Hz.

La puissance P dissipée dans le réacteur qui a été mesurée est ensuite convertie en énergie dissipée (en joule*) selon :

$$E = P \times t \quad (1)$$



Où t représente le temps durant lequel se réalise l'irradiation (en seconde).

P la puissance dissipée dans le réacteur (en watt)

* 1 joule = 1 watt seconde

IV.2.2.2- Décharge corona

Dans nos expériences, les processus corona de pointe se générant dans l'atmosphère, lors de la formation des éclairs, sont simulés par une décharge électrique appelée décharge corona. Ce type de décharge génère un plasma froid. Le principe de base d'une telle décharge repose sur l'établissement d'une différence de potentiel entre deux électrodes. Le procédé peut sembler identique à celui des décharges en arc, cependant il se traduit par l'apparition de phénomènes très différents qui dépendent des conditions de départ. Lorsque des électrodes métalliques sont utilisées, la forme de la décharge dépend essentiellement de la pression et de la tension appliquée aux électrodes. Aux hautes pressions et aux fortes tensions, on obtient la plupart du temps une décharge en forme d'arc qui correspond à l'ionisation très poussée d'une partie très limitée de l'espace qui est ainsi suffisante pour assurer la conduction du courant. Les énergies mises en jeu au sein de l'arc sont très élevées. En outre, la décharge n'intéresse qu'une faible portion du mélange gazeux. Lorsque la pression diminue ou qu'un faible courant est appliqué aux électrodes (dans un intervalle de 10^{-2} – 10^2 mA), on constate qu'un nouveau régime de décharge apparaît sous forme d'effluve (Chyba et Sagan, 1991). Il s'agit d'une décharge dans laquelle la conduction est assurée par tout le gaz présent entre les électrodes et qui est le résultat d'une ionisation beaucoup moins poussée du milieu. Les particules chargées émises par les électrodes, ou bien existant spontanément dans le milieu au repos, sont accélérées par la différence de potentiel établie entre les électrodes. Quand l'énergie cinétique accumulée devient suffisante, elle est transférée à une autre particule qui s'excite ou s'ionise à son tour, et qui peut prendre part à la conduction du milieu. Les énergies maximales qui interviennent au cours de ces processus sont donc toutes de l'ordre de grandeur de l'énergie d'excitation minimale des molécules. Par conséquent, ce type de décharge fournit une excitation énergétique très favorable à la synthèse chimique et il évite la destruction des produits formés par des conditions d'excitation excessives (Toupance, 1973). Selon la forme et la disposition des électrodes, divers noms sont donnés à l'effluve. Dans notre cas où nous avons choisi de monter un dispositif avec un réacteur à géométrie coaxiale, le terme attribué à l'effluve est généralement "décharge corona". Elle représente par le niveau des énergies mises en jeu un bon modèle électrique des décharges corona de pointe.

IV.2.2.2.1- Réacteur Coaxial

Le réacteur utilisé dans le montage de simulation de la décharge corona de pointe est particulier puisqu'il présente une géométrie coaxiale (figure 4.3). Il est constitué d'un tube de verre Pyrex d'un diamètre interne de 7.5 cm, d'une longueur de 15 cm et d'une hauteur de 10 cm. Sa capacité est de 0.48 litres (calcul du volume du réacteur annexé en A.1.3, p.179). Il se compose à l'intérieur d'une tige de tungstène (diamètre interne de 1 mm, longueur de 12 cm) ou électrode interne soudée au centre du réacteur au moyen d'un amalgame de verre et d'uranite. La paroi interne du réacteur est tapissée d'une plaque en acier inoxydable (20 cm de longueur, 8 cm de largeur et 2 mm d'épaisseur) reliée à une petite électrode de tungstène pour permettre la connexion.

IV.2.2.2.2- Dispositif de la décharge corona

La décharge corona est générée à l'intérieur du réacteur à configuration coaxiale par l'établissement d'une différence de potentielle entre les électrodes (figure 4.3). L'électrode interne est connectée à un générateur réglé haute-tension à courant direct (*Glassman High Voltage, Inc.*, série EH) et l'électrode cylindrique autour de la paroi interne du réacteur reliée à la terre. Les connexions se font par l'intermédiaire de câbles de haute-tension (RG-8U) et unions isolantes en téflon. Le générateur haute-tension délivre un courant maximal de 3 mA et une tension maximale de 30 kV, et il est possible de changer la polarité du voltage appliqué. Sa puissance de sortie est de 100 W. Deux indicateurs digitaux permettent de lire la tension et le courant de sortie avec une précision de 0.2 %.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

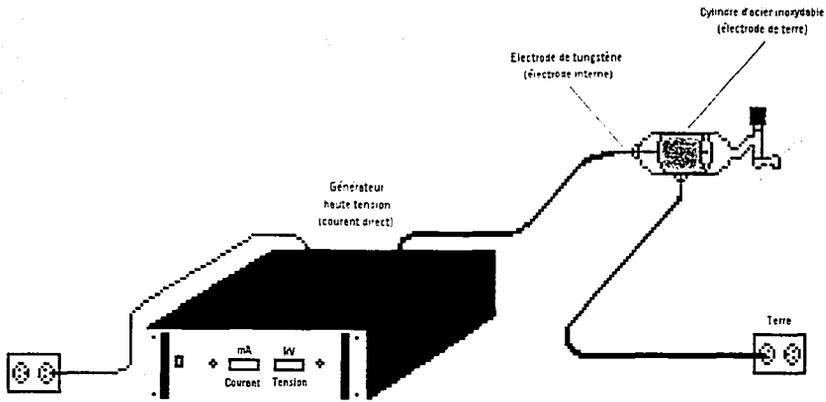


Fig. 4.3- Représentation schématique de l'irradiation par décharge corona simulant les processus corona de pointe au sol dans les atmosphères terrestres.

IV.2.2.2.3- Détermination de l'énergie dissipée

L'énergie électrique introduite dans les expériences de décharge corona, ou énergie dissipée dans le réacteur est estimée en déterminant la puissance de sortie (P). Elle se dérive en utilisant l'équation :

$$P \text{ (watt)} = V \times I \quad (2)$$

Où V représente la tension de sortie du générateur exprimée en volts

Et I le courant de sortie du générateur exprimé en ampères

Ces deux grandeurs sont directement lues sur les indicateurs digitaux du générateur.

L'énergie en joule se déduit selon l'équation 1.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.2.3- Analyse qualitative et quantitative

Tous les échantillons gazeux produits lors des irradiations par plasma induit par laser et par décharge corona sont immédiatement analysés après simulation.

L'analyse qualitative et l'analyse quantitative sont effectuées au moyen d'un système couplé de chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse, spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (CPG-SM-IRTF) pour l'analyse de NO et N₂O et, parallèlement, par spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier, pour l'analyse de NO₂. L'analyse qualitative permet la détection des composés azotés, l'analyse quantitative la détermination des taux de production des oxydes d'azotes produits lors des simulations, estimés en molécules par joule et gramme par an.

IV.2.3.1- Analyse par CPG-SM-IRTF

IV.2.3.1.1- Appareillage et conditions d'analyse

L'appareillage de l'analyse CPG-SM-IRTF comprend un chromatographe en phase gazeuse (CPG) couplé avec un spectromètre de masse (SM) et un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF). Cette technique d'analyse nous semble appropriée pour la détection, l'identification et la détermination quantitative des composés gazeux de nos mélanges de simulation, particulièrement des oxydes d'azote, pour différentes raisons :

- Elle est très sensible pour les espèces en phase gazeuse de faible masse moléculaire molaire ($< 50 \text{ g mol}^{-1}$).
- Elle permet une analyse rapide : détection et identification des composés gazeux en quelques minutes.
- Le système couplé CPG-SM-IRTF permet une analyse sensible et spécifique.

Le système de séparation est un chromatographe en phase gazeuse *Hewlett Packard* (modèle 5890, séries II) composé d'un système d'injection de gaz automatique de six ports uni à un circuit d'injection de 10 ml, avec un diviseur de flux. Le rapport de "split" utilisé a été de 21:2. L'injection en mode de division de flux évite la saturation des pics chromatographiques, c'est un système d'injection simple et directe, qui couplé à une colonne capillaire, comme celle incorporée dans le chromatographe, fournit une efficacité élevée de l'analyse.

La colonne chromatographique est une colonne capillaire de couche poreuse PoraPLOT Q *Hewlett Packard* de silice fondue de 25 mètres de longueur, 0.32 mm de diamètre interne et ayant une épaisseur de film (copolymère poreux de styrène-divinylbenzène) de 10 μm . Cette colonne a été sélectionnée pour son excellente facilité à séparer et éluer des composés volatils polaires et non polaires, organiques et même certains inorganiques, sa grande stabilité thermique et chimique, son caractère hydrophobe et sa grande résolution. Le film à fine épaisseur permet une séparation plus efficace, une perte de phase stationnaire minimale même à températures élevées, et un "bleeding" faible. Dans notre cas spécifique, cette colonne nous permet de pouvoir détecter et séparer deux oxydes d'azote, NO et N₂O. La détection de NO₂ n'est malheureusement pas possible car malgré le caractère hydrophobe de la colonne, le système chromatographique n'est pas totalement étanche et les quelques traces d'eau qui pénètrent dans la colonne réagissent rapidement avec NO₂ pour former les anions NO₂⁻ et NO₃⁻ qui se fixent sur la colonne.

Pour obtenir une séparation optimale des composés gazeux, un programme de température est établi : isotherme à 30° C durant les quatre premières minutes, augmentation de 13 °C par minute jusqu'à atteindre la température de 240 °C, puis finalement isotherme à nouveau à 240 °C jusqu'à la fin de l'analyse de 26 min. L'hélium (haute pureté) est utilisé comme gaz vecteur avec un flux de 2 ml / min. On utilise l'hélium car c'est un gaz inerte, de faible viscosité, faible masse moléculaire, faible coefficient de diffusion, haut potentiel d'ionisation, et également parce qu'il présente une bonne efficacité lorsqu'il est couplé aux colonnes capillaires. Le chromatographe en phase gazeuse est connecté aux deux détecteurs indépendants, le spectromètre de masse et le spectromètre infrarouge, par des interfaces chauffées à 260 °C. Ces deux détecteurs sont le spectromètre de masse et le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

Le spectromètre de masse *Hewlett Packard* (modèle 5989B) est de type quadropole. Il opère en mode d'impact électronique avec une énergie des électrons de 70 eV, un intervalle spectral de 10 à 2 000 m/z et une résolution de 1 uma (unité de masse atomique). Ce détecteur présente les avantages d'être sensible, sélectif et spécifique pour chaque masse atomique et moléculaire, c'est à dire spécifique pour chaque composé. Il permet l'identification de pratiquement toutes les espèces formées et la quantification de celles qui nous intéressent pour notre étude. Afin d'améliorer la sensibilité de la méthode analytique pour permettre une meilleure quantification, nous avons programmé le détecteur en mode de contrôle sélectif des ions. Ce programme consiste à sélectionner, par leur masse, les ions qui doivent être détectés, sachant quels sont les composés formés et quels sont ceux qui portent un intérêt dans notre

étude grâce à l'analyse qualitative des échantillons gazeux. Les masses intégrées dans le programme ont été les suivantes : 12, 14, 15, 16, 28, 30, 32, 44, 46, 47, 48, 62 et 63, correspondant aux ions moléculaires et ions fragments de NO, NO₂, CO, O₂, N₂O, O₃, HNO₂, HNO₃.

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier *Hewlett Packard* (modèle 5965B) possède une résolution spectrale de 4 cm⁻¹ et peut travailler dans un intervalle spectral de 4 000 à 500 cm⁻¹. Dans ce cas, l'utilisation de ce détecteur pour l'analyse permet seulement de corroborer l'identification des composés, c'est donc une méthode complémentaire d'identification.

Grâce aux différentes caractéristiques et conditionnements des appareils, le couplage CPG-SM-IRTF apparaît comme une technique performante pour permettre l'identification de tous les composés formés, particulièrement de NO et N₂O, ainsi que leur quantification.

IV.2.3.1.2- Analyse qualitative

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

L'identification des composés gazeux séparés par chromatographie en phase gazeuse s'effectue par l'association de trois méthodes. La première méthode consiste simplement à injecter séparément les composés témoins ou composés standards, ici NO et N₂O, et de noter leur temps de rétention. Cependant, il a été observé que NO est élué en même temps que le pic correspondant à la réponse de la colonne (air contenu dans la colonne), mais également que les pics de l'azote et de l'oxygène, par conséquent, nous avons utilisé une seconde méthode d'identification : l'interprétation des spectres de masse. En effet, chaque composé possède un spectre de masse unique étant donné qu'aucune molécule n'est fragmentée et ionisée de la même manière par le bombardement des électrons émis par la source ionique du spectromètre de masse. Le spectre de masse se compose alors des masses de l'ion moléculaire et des ions fragments caractéristiques du processus de fragmentation et ionisation de la molécule. En ce qui concerne NO et N₂O, les masses des ions moléculaires sont 30 et 44, respectivement. Le programme d'exploitation des chromatogrammes et des spectres de masses fournis avec l'appareillage nous permet de pouvoir obtenir un chromatogramme en sélectionnant une ou plusieurs masses. Donc si l'on sélectionne la masse 30, le chromatogramme va présenter le pic de NO qui était auparavant dissimulé dans le pic de l'air. On peut procéder de la même manière pour N₂O si l'on veut être conforté dans l'identification du pic. Enfin, pour confirmer plus fortement que les identifications préalables

des composés sont correctes, on peut s'aider des spectres infrarouges constitués des bandes de vibration des composés. Seul NO a été détecté par notre spectromètre infrarouge. On suppose que N₂O était produit en trop faible quantité pour être détecté par l'appareil. L'inconvénient majeur de la spectrométrie infrarouge est que ce n'est pas une méthode aussi sensible que les techniques de chromatographie en phase gazeuse et de spectrométrie de masse.

Les chromatogrammes, spectres de masse et spectres infrarouges obtenus pour NO et N₂O sont présentés dans le sous-chapitre IV.3 *Résultats et Discussion* (pages 135 à 137) et leurs spectres infrarouge de référence sont en annexe 2, A.2.2 (page 186).

Les données chromatographiques et spectrales de NO et N₂O analysés lors de nos expériences sont données dans le tableau 4.1 de la page suivante.

IV.2.3.2- Analyse par IRTF

Etant donné que le dioxyde d'azote n'a pas pu être détecté donc quantifié par l'analyse par CPG-SM-IRTF, et que nous voulions déterminer sa production pour réaliser une étude complète de la fixation de l'azote par les décharges électriques durant l'histoire de la Terre, nous avons choisi une autre technique d'analyse, la spectrométrie infrarouge. Dans la méthode par CPG-SM-IRTF, NO₂ ne peut être détecté par l'IRTF car dans la colonne chromatographique située en amont du détecteur, il réagit immédiatement avec le peu d'eau qui peut pénétrer dans le système.

IV.2.3.2.1- Appareillage et conditions d'analyse



Le spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier *Perkin Elmer* (modèle Paragon 500) utilisé pour l'analyse de NO₂ possède un intervalle spectral de 4 400 à 450 cm⁻¹. Il se compose d'un laser He - Ne (faisceau de 633 nm, puissance < 0.4 mW), d'un photomètre à simple faisceau comme système optique et d'un détecteur moyen infrarouge LITA (détecteur standard pyroélectrique). Le compartiment de l'échantillon se délimite par deux fenêtres de KBr. Le mélange gazeux est introduit à l'intérieur d'une cellule pour les gaz (fabriquée dans l'atelier de mécanique de l'ICN, Mexico). Cette cellule est en acier inoxydable, mesure 12.3 cm de longueur et possède un volume de 8.7 cm³. Les fenêtres à ses extrémités sont en CdTe ; elles ont un diamètre de 25 mm, une épaisseur de 4 mm. Elles absorbent depuis 5 000 jusqu'à 360 cm⁻¹, et surtout sont étanches, ce qui empêche toute éventuelle trace d'eau de réagir avec NO₂.

L'analyse infrarouge est effectuée avec une résolution de 4 cm^{-1} , un nombre de scans de 64, lequel donne un temps d'analyse de 4.3 min. Ces conditions ont été volontairement choisies afin d'optimiser l'analyse. En effet, le fait d'augmenter le nombre de scans ou de diminuer la valeur de la résolution permet d'obtenir une meilleure limite de détection (mais cela entraîne une augmentation du temps d'analyse). On considère qu'un motif est significatif lorsqu'on utilise un rapport signal sur bruit de fond $S/B \geq 3$.

IV.2.3.2.2- Analyse qualitative

L'identification de NO_2 a pu être obtenue par analyse préalable du composé pur et par comparaison avec le spectre de référence des bandes d'absorptions de NO_2 (base de données de Aldrich). Le spectre infrarouge obtenu pour NO_2 dans nos expériences est donné p. 137 (figure 4.9) et son spectre de référence en annexe 2, A.2.2 (p.186).

Le tableau ci-contre donne pour chaque oxyde d'azote la technique utilisée pour leur analyse qualitative ainsi que leur temps de rétention et les bandes de vibrations.

Tableau 4.1- Résumé de l'analyse des oxydes d'azote par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge, et par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier.

Composé azoté	Technique d'analyse	Temps de rétention	Bandes de vibrations
NO	CPG-SM-IRTF	3.66 min (masse 30)	$1\ 934.5 \text{ cm}^{-1}$, $1\ 893.9 \text{ cm}^{-1}$, $1\ 850.2 \text{ cm}^{-1}$, $1\ 808.7 \text{ cm}^{-1}$
N_2O	CPG-SM-IRTF	5.97 min (masse 44 et masse 30)	Non détecté
NO_2	IRTF		$2\ 917.8 \text{ cm}^{-1}$, $1\ 629.2 \text{ cm}^{-1}$, $1\ 589.7 \text{ cm}^{-1}$

IV.2.3.3- Analyse quantitative

Pour toutes les compositions gazeuses $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ irradiées par plasma induit par laser et par décharge corona, nous avons quantifié NO , NO_2 et N_2O qui ont été produits en calculant leur taux de production (en nombre de molécules par joule) et leur production globale annuelle (en gramme par an).

La quantification de NO et N₂O a été effectuée en mesurant l'aire de leurs pics chromatographiques et en réalisant les étalonnages à partir des gaz témoins. En effet, la surface d'un pic correspondant à chaque composant d'un mélange est proportionnelle à la quantité de ce composant. Les étalonnages absolus ont consisté à injecter différentes pressions de gaz témoin puis à mesurer l'aire des pics pour chaque pression. En reportant graphiquement ces mesures, on obtient les courbes d'étalonnage de NO et N₂O dont la régression linéaire nous donne des équations du type :

$$\text{Aire du pic NO} = (a_1 \times \text{Pression de NO}) + b_1 \quad (3)$$

$$\text{Aire du pic N}_2\text{O} = (a_2 \times \text{Pression de NO}) + b_2 \quad (4)$$

a_1 = pente de la courbe d'étalonnage de NO

b_1 = ordonnée à l'origine pour la courbe d'étalonnage de NO

a_2 = pente de la courbe d'étalonnage de N₂O

b_2 = ordonnée à l'origine pour la courbe d'étalonnage de N₂O

Pour NO₂, c'est en mesurant l'absorbance de la bande de vibration principale de ce composé et en faisant un étalonnage à partir du gaz pur que nous avons pu quantifier sa production. La loi de Beer-Lambert fournit une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration du composé absorbant :

$$A = \text{Log}(I_0/I) = \text{Log}(1/T) = \epsilon \times l \times C \quad (5)$$

A = Absorbance

T = Transmittance

I₀ = Intensité incidente

I = Intensité transmise

E = Coefficient d'extinction molaire

L = Longueur de la trajectoire du faisceau de radiation à travers le milieu absorbant

C = Concentration du composé absorbant



L'étalonnage absolu de NO₂ consistant à mesurer l'absorbance de la bande principale de NO₂ pour différentes valeurs de pressions nous donne une courbe dont l'équation de la régression linéaire est du type :

$$\text{Absorbance} = (a_3 \times \text{Pression de NO}_2) + b_3 \quad (6)$$

a_3 = pente de la courbe d'étalonnage de NO₂

b_3 = ordonnée à l'origine

Les courbes d'étalonnages de NO, N₂O et NO₂ sont regroupées en annexe 2, A.2.1 (p.184).

* Détermination des taux de production des oxydes d'azote

Ces taux de production représentent les nombres de molécules de NO, N₂O et NO₂ formées par unité d'énergie dissipée lors des irradiations par plasmas induit par laser et par décharges corona. Le nombre de molécules se calculent à partir de l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\text{Nombre de molécules} = (P_N \times V \times N_A) / (R \times T) \quad (7)$$

P_N = Pressions partielles de NO, N₂O y NO₂ (en bar)

V = Volume des réacteurs = 1.08 L réacteur de la décharge d'éclair
0.48 L réacteur de la décharge corona

N_A = Nombre d'Avogadro = 6.022045×10^{23} molécules mol⁻¹

R = Constante des gaz parfaits = 0.0820568 L.atm.mol⁻¹.K⁻¹

T = Température à laquelle se réalisent les expériences = 293 K

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Finalemnt, le taux de production est déterminé en représentant sur un graphique le nombre de molécules de NO, N₂O et NO₂ en fonction de la quantité d'énergie déposée dans les réacteurs. Il correspond à la pente de la partie linéaire de la courbe (graphes en annexe 2, A.2.3).

* Détermination des productions globales annuelles des oxydes d'azote

Les productions annuelles de NO, N₂O et NO₂ par les éclairs et les décharges corona de pointe dans les atmosphères terrestres simulées expérimentalement sont déterminées selon :

$$\text{Production annuelle} = \frac{\text{nombre de molécules J}^{-1} \times M}{N_A} \times E_d \text{ (J an}^{-1}\text{)} \quad (8)$$

(g an⁻¹)

Où

$$N_A = \text{Nombre d'Avogadro} = 6.022045 \times 10^{23} \text{ molécules mol}^{-1}$$

M = Masse moléculaire de l'espèce azotée

$$M_{\text{NO}} = 30 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{N}_2\text{O}} = 44 \text{ g mol}^{-1}$$

$$M_{\text{NO}_2} = 46 \text{ g mol}^{-1}$$

Et

Ed = Taux de dissipation de l'énergie globale des éclairs ou des décharges corona

$$= 1 \times 10^{18} \text{ J an}^{-1} \text{ pour les éclairs et } 5 \times 10^{17} \text{ J an}^{-1} \text{ pour les décharges corona de pointe}$$

(Chyba et Sagan, 1991)

Les valeurs prises pour les taux de dissipation de l'énergie globale pour les éclairs et les décharges corona de pointe sont celles recommandées par Chyba et Sagan (1991). Elles sont les plus récentes. Jusqu'alors, la majorité des estimations sur la production annuelle des oxydes d'azote par les décharges électriques ont pris comme référence les premières approximations de la dissipation de l'énergie globale des éclairs et des décharges corona reportées par Miller et Urey (1959). Celles-ci étaient $2 \times 10^{19} \text{ J an}^{-1}$ pour les éclairs et $6 \times 10^{19} \text{ J an}^{-1}$ pour les décharges corona. Mais ces estimations sont très anciennes et de plus récents travaux sur l'étude des décharges électriques terrestres ont suggéré que ces valeurs auraient été surestimées d'environ un facteur 20 et 120, respectivement (Borucki et Chameides, 1984, Chyba et Sagan, 1991). Chyba et Sagan (1991) ont regroupé toutes les données reportées sur les caractéristiques physiques des éclairs et des décharges corona de pointe, en ont fait une synthèse puis ont remis à jour les estimations. Pour les éclairs, ils ont ainsi recommandé la valeur estimée par Borucki et Chameides (1984) de $1 \times 10^{18} \text{ J an}^{-1}$. En ce qui concerne les décharges corona, en se basant sur des données récentes, ils ont proposé une nouvelle estimation de $5 \times 10^{17} \text{ J an}^{-1}$. Ces approximations ont été obtenues avec les données actuelles sur les phénomènes électriques dans l'atmosphère. Elles ont été adoptées pour la Terre primitive, comme il en a été fait de même pour toutes les anciennes estimations. Cette supposition que la dissipation de l'énergie globale des décharges électriques dans l'atmosphère n'ait pas varié au cours de l'évolution de la Terre est sans doute la source principale d'incertitudes dans les calculs de productions annuelles. Cependant, aucune étude théorique n'a été réalisée jusqu'à maintenant pour tenter d'estimer ces énergies qui auraient pu être disponibles dans l'environnement primitif. Par conséquent, nous optons pour cette hypothèse et nous nous référons donc aux données les plus récentes de Chyba et Sagan (1991).

IV.2.4- Expériences réalisées

Le travail expérimental a été très lourd puisque, à elles seules, les simulations des atmosphères terrestres de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ soumises aux décharges d'éclairs et décharge corona recrées en laboratoire ont représenté 462 expériences. Si l'on rajoute les études complémentaires, comme la variation de la pression, la variation de l'énergie, la calorimétrie, et la série d'irradiations à double impulsion alors ce chiffre devrait atteindre environ 600. C'est pourquoi, je me limiterai à résumer dans ses grandes lignes, avec concision, ce qui a été réalisé expérimentalement, sans toutefois omettre l'essentiel.

IV.2.4.1- Pour les atmosphères $\text{CO}_2 - \text{N}_2$

Afin de simuler la variation de la pression partielle de CO_2 dans l'atmosphère au cours de l'évolution de la Terre, différentes compositions du mélange gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ ont été préparées allant de 0 à 100 % de CO_2 dans N_2 , à la pression totale P_T de 1000 mbar. 1 bar a été choisi comme la pression des mélanges gazeux introduite dans le réacteur dans le but se rapprocher au mieux de la pression totale supposée avoir caractérisé l'atmosphère de l'Hadéen et du début de l'Archéen, lorsque le dioxyde de carbone et l'azote moléculaire la composaient. Il est vrai qu'on suppose que durant les premières centaines de millions d'années de l'histoire de la Terre, la pression de CO_2 aurait pu osciller entre 1 à 10 bars (la pression de l'azote se serait quant à elle toujours maintenue à 1 bar) (cf. Chapitre I, partie I.4). Cependant l'instrumentation du laboratoire ne nous permet pas de manipuler des pressions supérieures à la pression atmosphérique. C'est pourquoi nous avons été limités à 1 bar. Nous avons cependant réalisé une série d'expériences en faisant varier la pression totale du mélange gazeux afin d'examiner si la pression pouvait avoir une influence sur le rendement des produits. Cette étude est détaillée dans le sous-chapitre *Résultats et Discussion* (page 149).

IV.2.4.1.1- Décharge d'éclair

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Toutes les expériences de simulation de la décharge d'éclair dans les atmosphères de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ ont été conduites avec une énergie d'impulsion de 300 mJ (puissance de 3 W, voltage 1.3 kV), une fréquence d'impulsion de 10 Hz et une durée d'impulsion de 7 ns (selon le dispositif de la figure 4.2, p.113). Les mélanges gazeux ont été irradiés pendant différents temps pour lesquels la puissance dissipée dans le réacteur a été à chaque fois mesurée. Le

tableau 4.2 de la page 129 rassemble les conditions d'expériences en donnant les différents mélanges gazeux réalisés, les temps d'irradiation et la puissance dissipée.

Il faut ajouter que pour toutes les expériences, pour chaque mélange (pour les deux types d'atmosphères simulées, $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$), un blanc a été effectué. Le blanc consiste à analyser le mélange sans irradiation afin de vérifier qu'il n'est pas contaminé.

En plus de cette série d'expériences de simulation, d'autres études expérimentales ont été effectuées :

- une étude calorimétrique afin de déterminer par une autre méthode que la mesure optique l'énergie dissipée dans le réacteur de décharge d'éclairs. Celle-ci a été effectuée pour chaque mélange gazeux. Cette expérience est décrite en annexe 1, A.1.4 (page 180).
- une étude de la variation de la pression totale du mélange gazeux initial. Elle a été réalisée pour deux compositions gazeuses, 80 % CO_2 dans N_2 et 20 % CO_2 dans N_2 , en variant la pression de 200 à 1 000 mbar, en irradiant les mélanges pendant 5 min avec une énergie d'impulsion du laser de 300 mJ (puissance de 3W, voltage de 1.3 kV).
- Une étude de la variation de la puissance du laser pour deux mélanges gazeux, 80 % CO_2 dans N_2 et 20 % CO_2 dans N_2 . Pour cela on a fait varier le voltage du laser de 1.1 à 1.5 kV et pour chacune de ces tensions, on a procédé à des irradiations de 5 min des mélanges pressurisés à 1 000 mbar.
- Une étude de l'influence d'ajout de vapeur d'eau dans les mélanges gazeux. Deux mélanges gazeux de 0.5 % de CO_2 dans N_2 de pression totale de 1 bar, l'un sans vapeur d'eau, l'autre avec rajout de vapeur d'eau à sa pression de vapeur de 23 mbar, ont été irradiés pendant 5 min avec une énergie d'impulsion du laser de 300 mJ (puissance de 3W, voltage de 1.3 kV).

IV.2.4.1.2- Décharge corona

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Similairement aux décharges d'éclairs, différents mélanges gazeux de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ entre 0 et 100 % CO_2 (voir tableau 4.2, p.129) ont été préparés à 1 000 mbar de pression totale, puis irradiés à différents temps (voir tableau 4.2) selon le dispositif de décharge corona (figure 4.3, p.117). La tension délivrée par le générateur a été réglée à 27 kV, pour une intensité maximale de 3 mA. Les courants délivrés par l'appareil étant très faibles, c'est en jouant sur la tension que l'on amorce la décharge corona. On a choisi cette valeur de la tension a été

choisie car au-dessus de 27 kV, la décharge se transforme en décharge en arc et il y a création d'une étincelle. De plus, en dessous de 17.9 kV, la décharge corona ne s'amorce pas.

Une étude préalable de la variation de la tension de sortie du générateur a été réalisée afin de déterminer à quel voltage nous allons réaliser les expériences de simulation pour être dans les conditions optimales de formation des oxydes d'azotes. Nous avons fait varier la tension de 17.9 kV à 27 kV. Pour chaque tension, des atmosphères de 80 % de CO₂ à la pression de 1 bar ont été irradiées pendant 2 heures. L'analyse CPG-SM-IRTF a montré que l'on n'obtient des quantités détectables de N₂O qu'au-dessus de 19.4 kV, alors que pour NO, dès 17.9 kV, on peut le détecter convenablement (figure 4.4, a et b).

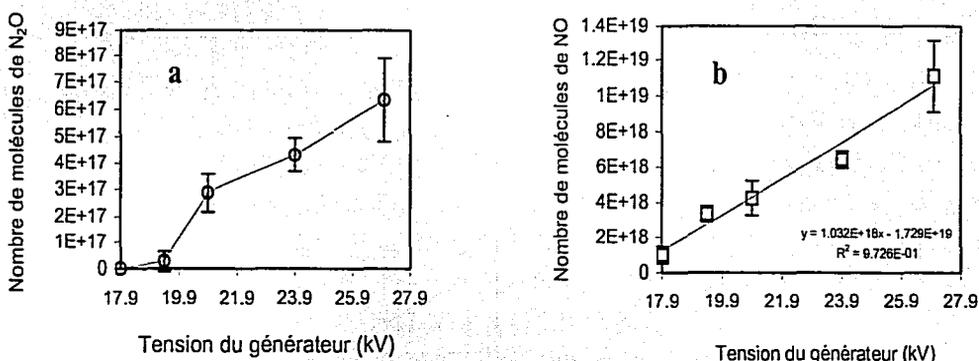


Fig. 4.4- Variation de la quantité de N₂O (a) et NO (b) produite par décharge corona lors d'irradiations de 2 heures de 80 % CO₂ dans N₂ (pression totale de 1 000 mbar). Les barres d'erreurs sont établies sur trois séries de mesure.

On a pu alors procéder à la série de simulations utilisant des mélanges gazeux de CO₂ – N₂ (à 1 000 mbar de pression totale) irradiés pendant différentes durées. Pour ce type de décharge, la puissance dissipée dans le réacteur a varié selon la composition du mélange. De plus, on a observé qu'il y avait des fluctuations de la puissance (dues à des fluctuations de l'intensité) durant les irradiations. En conséquence, nous avons décidé de mesurer la puissance à des intervalles réguliers de temps pendant les irradiations, puis nous avons pris en compte la puissance moyenne pour calculer l'énergie dissipée dans le réacteur.

Pour savoir si cette approximation du calcul de la puissance moyenne est correcte, nous avons procédé à une autre méthode pour la déterminer. Nous avons reporté sur un graphique la variation de la puissance en fonction du temps, pour chaque durée d'irradiation et chaque composition gazeuse. Nous avons ensuite intégré les équations des courbes puissance = f (temps) pour déterminer l'aire sous la courbe, qui correspond à l'énergie

moyenne dissipée pour chaque irradiation. Les deux méthodes de détermination de l'énergie dissipée dans le réacteur ont donné des valeurs pratiquement similaires. Nous en déduisons que l'on peut se confier à la première méthode que nous avons utilisée (celle de prendre la moyenne des puissances mesurées) pour déterminer l'énergie moyenne dissipée.

Tableau 4.2- Résumé des conditions expérimentales pour les atmosphères CO₂ - N₂ simulées.

Type de décharge	Mélanges réalisés (P _T = 1 bar)	Durées des irradiations	Puissance dissipée
Décharge d'éclair	0 - 0.5 - 2.5 - 10 - 25 - 37.5 - 50 - 65 - 80 - 90 - 97.5 - 100 % CO ₂	5 à 30 min	2.74 W
Décharge corona	0 - 10 - 20 - 35 - 50 - 65 - 80 - 90 - 100 % CO ₂	8 min à 2 heures	variable selon la composition

IV.2.4.2- Pour les atmosphères O₂ - N₂

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dans l'histoire de la Terre, il est prédit que l'atmosphère initiale de CO₂ - N₂ aurait évolué vers une atmosphère plus oxydée lorsque des microorganismes ont été capables de réaliser la photosynthèse et ainsi de consommer le CO₂ pour produire de l'oxygène. L'oxygène serait alors apparu il y a environ 2 milliards d'années (chapitre I, partie I.4.3, p.30), se serait petit à petit accumulé dans l'atmosphère, en passant par trois phases d'augmentation puis se serait stabilisé à partir du crétacé (135 - 65 Ma) à son niveau actuel (21 %). Afin de reproduire cette perturbation atmosphérique, nous avons décidé de réaliser une deuxième grande série de simulations expérimentales. Elle a consisté à irradier par décharge d'éclair et par décharge corona différents mélanges gazeux de O₂ - N₂ de 1 000 mbar de pression totale. On suppose qu'après que CO₂ ait diminué fortement dans l'atmosphère, N₂ aurait prédominé à une pression partielle de 1 bar qui serait restée constante durant toute l'histoire de la Terre (Kasting, 1993) (chapitre I, sous chapitre I.4, p.19), d'où le choix de cette pression pour nos mélanges. Cependant il convient de préciser qu'il n'existe pas de données issues d'études géologiques et paléontologiques permettant d'estimer

réellement la pression partielle de l'azote moléculaire présent dans l'atmosphère primitive et de sa possible évolution dans le temps.

IV.2.4.2.1- Décharge d'éclair

Dans ce groupe de simulations, toutes les irradiations par décharge d'éclair ont été réalisées avec une énergie d'impulsion de 400 mJ (voltage de 1.38 kV, puissance de 4W), une fréquence d'impulsion de 10 Hz et une durée d'impulsion de 7 ns. Des compositions de 0 à 100 % O₂ dans N₂ de pression totale de 1 000 mbar ont été irradiées dans ces conditions pour différentes durées d'irradiation. Le tableau 4.4 (page 132) résume les conditions expérimentales (compositions, temps d'irradiation et puissance dissipée).

Deux études ont été réalisées en complémentarité de cet ensemble de simulations :

- la première est celle de la variation de la pression totale du mélange gazeux initial. Pour cela, de l'air sec à des pressions totales variant de 100 à 1 000 mbar a été irradié pendant 10 min avec les mêmes conditions physiques du laser que celles citées précédemment.
- La seconde a consisté à essayer de déterminer expérimentalement l'influence de multiples décharges de retour sur la production des oxydes d'azote. Il a été observé que dans l'atmosphère actuelle, lors des phénomènes électriques orageux, suite à la formation de la décharge de retour de l'éclair, il peut se poursuivre d'autres décharges, appelées décharges subséquentes, de plus faibles courants. Aussi, nous avons décidé d'étudier si la multiplicité de la décharge peut avoir un effet sur la quantité d'oxydes d'azote produite. Nous avons ainsi simulé une double impulsion, soit une décharge d'éclair suivie d'une décharge subséquente. Cette simulation s'est réalisée grâce au dispositif décrit en annexe 1, A.1.5 (page 183). Deux lasers ont été utilisés, le premier a été fixé avec une énergie d'impulsion de 150 mJ (Voltage de 1.40 kV, puissance de 1.5 W). Pour le second, notre laser, il a été sélectionné une première énergie d'impulsion de 300 mJ (Voltage de 1.27 kV, puissance de 3 W) pour une première simulation. Pour ce couplage, nous avons fait varier la séparation temporelle des deux impulsions de 60 à 120 μ s. Dans une seconde simulation, l'énergie d'impulsion du second laser a été fixée à 150 mJ (Voltage de 1.14 kV, puissance de 1.5 W) et la séparation temporelle des deux impulsions a été de 60 μ s. Les expériences

ont consisté à irradier avec ce dispositif couplé, de l'air sec à la pression de 770 mbar (pression de l'atmosphère à Mexico) durant 15 min. L'énergie dissipée dans le réacteur a été déterminée par la méthode optique. Préliminairement, deux simulations indépendantes, l'une à 300 mJ, l'autre à 150 mJ ont été effectuées toujours avec 770 mbar d'air sec et une durée d'irradiation de 15 min. Ci-dessous, le tableau 4.3 synthétise les expériences réalisées pour la simulation de la double impulsion.

Tableau 4.3- Résumé des expériences de simulation de double impulsion

Impulsion	Séparation temporelle (μ s)	Conditions expérimentales
Simple impulsion		Air sec, pression de 770 mbar
300 mJ (1)	Expériences indépendantes	(1) : Voltage de 1.27 kV, puissance de 3 W
150 mJ (2)		(2) : Voltage de 1.14 kV, puissance de 1.5 W
Double impulsion		
300 mJ + 150 mJ (3)	60, 80, 100, 120	(3) : (1) couplé à Voltage de 1.40 kV, puissance de 1.5 W
150 mJ + 150 mJ (4)	60	(4) : Voltage de 1.40 kV, puissance de 1.5 W couplé à Voltage de 1.14 kV, puissance de 1.5 W

IV.2.4.2.2- Décharge corona

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Les expériences de décharge corona pour les atmosphères $O_2 - N_2$ se sont limités à des mélanges de compositions variant de 0 à 40 % de O_2 compte-tenu de la durée des irradiations. En effet, en réalisant des expériences préliminaires pour analyser qualitativement les oxydes d'azote, nous avons pu observer que NO , N_2O et NO_2 formés par irradiations par décharge corona des atmosphères oxydées ne sont détectables par nos appareils qu'à partir de durées de simulation assez longues, NO à partir de 3 heures et NO_2 à partir de 14 heures. Seul N_2O est formé en quantités détectables à partir de 15 min d'irradiation. Ceci a donc bouleversé quelque peu notre programme compte tenu du temps qui nous restait imparti. Nous avons donc décidé de limiter l'étude aux strictes compositions qui reflètent l'évolution de O_2 dans l'atmosphère au cours de l'histoire de la Terre. Au chapitre I, partie I.4.3, nous avons vu que

la pression partielle maximale atteinte par l'oxygène dans l'atmosphère terrestre a probablement été de 0.39 bar, soit 39 % de O₂. C'est pourquoi nous avons jugé que nous pourrions restreindre les expériences à des compositions gazeuses comprises entre 0 et 40 %, sans pour autant perturber par trop l'étude.

Les simulations expérimentales ont donc été réalisées en irradiant des mélanges gazeux O₂ - N₂ de 1 000 mbar de pression totale, de compositions variant de 0 à 40 % avec une tension délivrée par le générateur de 27 kV, l'intensité variant selon la composition du mélange. Pour les longues irradiations, l'énergie dissipée dans le système a été déterminée en prenant la valeur de la puissance de sortie donnée à la fin de l'expérience (nous avons constaté que pour ces mélanges, l'intensité de sortie restait constante au bout de 10 min d'irradiations). Pour les plus courtes irradiations (< 1 heure), nous avons opté pour mesurer les puissances régulièrement et d'en faire une moyenne. Dans ce cas l'énergie a donc été déterminée à partir de la puissance dissipée moyenne.

Le tableau 4.4 ci-contre regroupe les compositions des mélanges O₂ - N₂ préparés et les durées d'irradiations réalisées pour la simulation des décharges d'éclairs et des décharges corona.

Tableau 4.4- Résumé des conditions expérimentales pour les atmosphères O₂ - N₂ simulées.

Type de décharge	Mélanges réalisés (P _T = 1 bar)	Durées des irradiations	Puissance dissipée
Décharge d'éclair	0 - 3 - 4 - 5 - 7.5 - 10 - 15 - 21 (air sec) - 30 - 40 - 50 - 57 - 60 - 70 - 75 - 80 - 90 - 95 - 100 % O ₂	2 à 12 min	3.35 W
Décharge corona	0 - 9 - 15 - 21 (air sec) - 30 - 40 % O ₂	15 min à 22 heures	variable selon la composition

Pour conclure cette partie de description expérimentale, je préciserai que toutes les expériences citées ont été réalisées à température ambiante (293 K). A la fin de chaque simulation, le mélange gazeux irradié a été soumis à la seule analyse CPG-SM-IRTF pour les

atmosphères $\text{CO}_2 - \text{N}_2$. Alors que pour les échantillons $\text{O}_2 - \text{N}_2$, du fait de la production de NO_2 , l'analyse a nécessité l'utilisation de deux techniques indépendantes la CPG-SM-IRTF et l'IRTF. Compte tenu de cette double analyse, nous avons dû faire une répétition des expériences dans le cas des atmosphères $\text{O}_2 - \text{N}_2$ afin de quantifier correctement les oxydes d'azote. En effet, si l'on réalise les deux analyses consécutivement, alors on risque de sous-estimer leur production car il y aura eu des pertes de produits par injection du mélange dans le chromatographe ou par introduction dans la cellule infrarouge.

Le sous-chapitre suivant est dédié à la discussion des résultats obtenus.

IV.3- Résultats et discussion

IV.3.1- Formation des oxydes d'azote dans les atmosphères terrestres "neutres" et oxydées

a) Premières constatations issues de l'analyse qualitative

Grâce à l'analyse qualitative par chromatographie en phase gazeuse couplée aux spectrométries de masse et infrarouge à transformée de Fourier (CPG-SM-IRTF), et par spectroscopie infrarouge indépendante (IRTF), nous avons observé la formation de trois composés azotés pour une large gamme de compositions $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ des atmosphères terrestres recréées et pour les deux décharges électriques simulées. Trois oxydes d'azote ont été détectés : le monoxyde d'azote (NO), le protoxyde d'azote (N_2O) et le dioxyde d'azote (NO_2). NO et N_2O ont été détectés par CPG-SM-IRTF, NO_2 par IRTF (voir conditions d'analyses dans le sous-chapitre IV.2.3). Dans les figures 4.5, 4.6, 4.7, 4.8 et 4.9 (pages 135 à 137), sont représentés un chromatogramme et les spectres de masse de NO et N_2O , et les spectres infrarouges de NO et NO_2 .

On a pu constater que la formation de ces trois oxydes d'azote dépend de l'oxydation des mélanges gazeux mais également du type de décharge. Le tableau 4.5 de la page suivante synthétise les résultats qualitatifs obtenus pour l'ensemble des expériences de simulation.

Tableau 4.5- Formation des oxydes d'azote dans les atmosphères terrestres par décharge d'éclair et décharge corona.

	Atmosphères $\text{CO}_2 - \text{N}_2$	Atmosphères $\text{O}_2 - \text{N}_2$
Décharge d'éclair	NO	NO, NO_2
Décharge corona	NO, N_2O	NO, NO_2 , N_2O

Ce tableau nous indique que NO est généré dans toutes les conditions expérimentales, aussi bien lors des décharges d'éclair, que lors des décharges corona, dans les atmosphères "neutres" ($\text{CO}_2 - \text{N}_2$) comme dans les atmosphères oxydées ($\text{O}_2 - \text{N}_2$). Le fait que NO soit produit dans les deux types de décharges électriques conforte des résultats d'observations sur le terrain (Noxon, 1978 Chameides *et al.*, 1987 ; Ridley *et al.*, 1987) mais également certaines études théoriques, notamment celle de Griffing (1977). De nombreux travaux d'observation, de modélisation théorique et expérimentale sur l'étude des phénomènes électriques dans l'atmosphère actuelle ont confirmé l'efficacité des éclairs à fixer l'azote sous forme de monoxyde d'azote (se référer au chapitre II, partie II.1.6, p.53). En ce qui concerne les décharges corona, les recherches ont été beaucoup moins poussées mais il a été démontré que NO peut être synthétisé également lors de ces processus de faible énergie. Cependant, pour l'ensemble de ces études, il a été fait référence seulement aux décharges corona se générant autour du canal chauffé de l'éclair. Dans le cas de notre travail expérimental, nous simulons les processus corona de pointe, et par conséquent notre analyse met en évidence la formation de NO par ces mécanismes atmosphériques, aussi bien dans les atmosphères "neutres" ($\text{CO}_2 - \text{N}_2$) que dans les atmosphères oxydées ($\text{O}_2 - \text{N}_2$), en incluant l'air sec.

Dans le cas du dioxyde d'azote, on peut remarquer que sa formation n'a lieu qu'à partir des mélanges oxydés. Cela semble cohérent, puisque la synthèse de NO_2 est étroitement liée à la présence de la molécule d'oxygène dans ces atmosphères simulées. En effet, NO_2 provient de la conversion de NO suite à sa réaction avec l'ozone, lequel est produit à partir de la photodissociation de l'oxygène moléculaire qui peut se réaliser dans les deux types de décharges (Noxon, 1976, 1978 ; Hill *et al.*, 1980, Hill *et al.*, 1988 ; Martinez et Brandvold, 1996).

Une troisième constatation au vu des premiers résultats qualitatifs concerne le protoxyde d'azote. Dans nos expériences, ce produit est observé uniquement dans les mélanges qui ont été soumis aux décharges corona. Soit il ne se forme pas lors des irradiations par plasma induit par laser, soit il est formé mais à des quantités si faibles qu'il ne peut pas être détecté par les instruments d'analyse. Ceci corrobore les prédictions sur la formation de N_2O par les décharges électriques dans lesquelles il est proposé que cet oxyde d'azote soit

préférentiellement produit dans les décharges de plasma froid plutôt que dans les processus de plasma chaud (Hill *et al.*, 1980, Bhetanabhotla *et al.*, 1985).

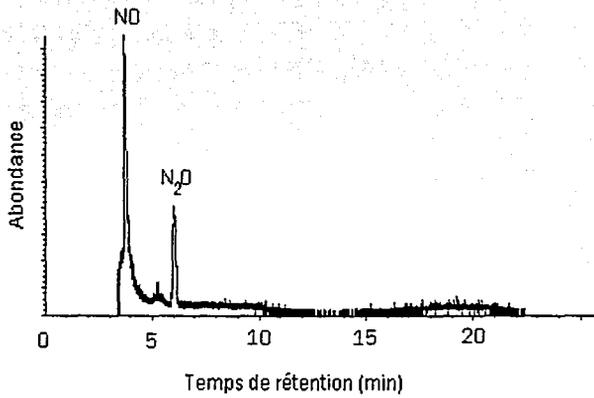


Fig. 4.5- Chromatogramme du mélange obtenu après 1 heure d'irradiation de 1 bar de 50 % CO₂ dans N₂ par décharge corona. Les conditions d'analyse chromatographique ont été les suivantes : système d'injection de 10 ml avec diviseur de flux (relation de flux de 21:2), flux du gaz vecteur (He) de 2 ml / min, colonne PoraPLOT Q de silice fondue, de longueur 25 m, de diamètre interne 0.32 mm et d'épaisseur de film 10 µm (film de copolymère de styrène-divinylbenzène). Programme de température : isotherme à 30 °C durant 4 min, rampe de 13 °C / min jusqu'à 240 °C, et isotherme à 240 °C pendant 5.62 min. Détecteur : spectromètre de masse. Pics de NO à 3.66 min et N₂O à 5.97 min. Ce chromatogramme a été obtenu en sélectionnant la masse 30.

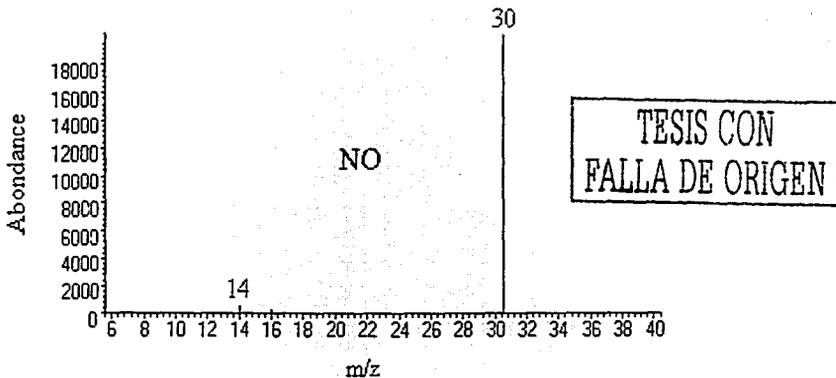


Fig. 4.6- Spectre de masse de NO obtenu pour le mélange 50% CO₂ dans N₂ (1 bar) après 1 heure d'irradiation par décharge corona. Conditions spectrométriques : énergie des électrons de 70 eV, intervalle spectral de 10 à 2 000 m/z, résolution de 1 uma.

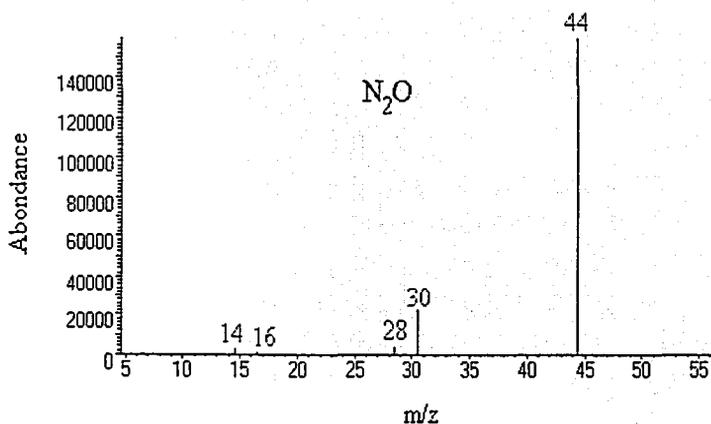


Fig. 4.7- Spectre de masse de N₂O obtenu pour le mélange 50% CO₂ dans N₂ (1 bar) après 1 heure d'irradiation par décharge corona. Conditions spectrométriques : énergie des électrons de 70 eV, intervalle spectral de 10 à 2 000 m/z, résolution de 1 uma.

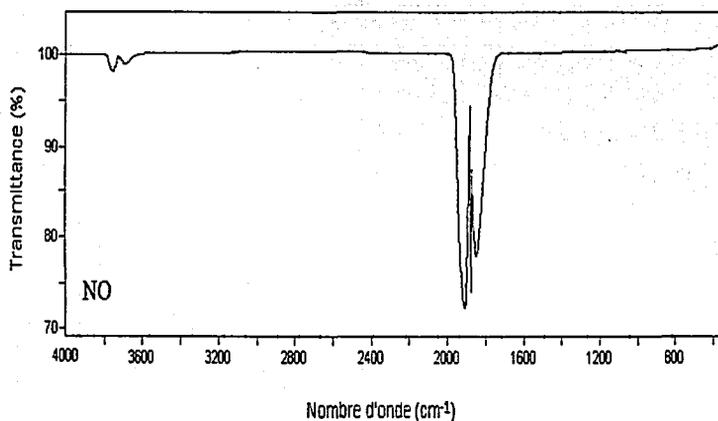


Fig. 4.8- Spectre infrarouge de NO obtenu pour l'air sec (1 bar) après 10 min d'irradiation par plasma induit par laser. Conditions spectrophotométriques : spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, résolution spectrale de 4 cm⁻¹, intervalle spectral de 4 000 à 600 cm⁻¹, 64 scans. Bandes de vibrations de NO : 1 934.5 cm⁻¹, 1 893.9 cm⁻¹, 1 850.2 cm⁻¹, 1 808.7 cm⁻¹.

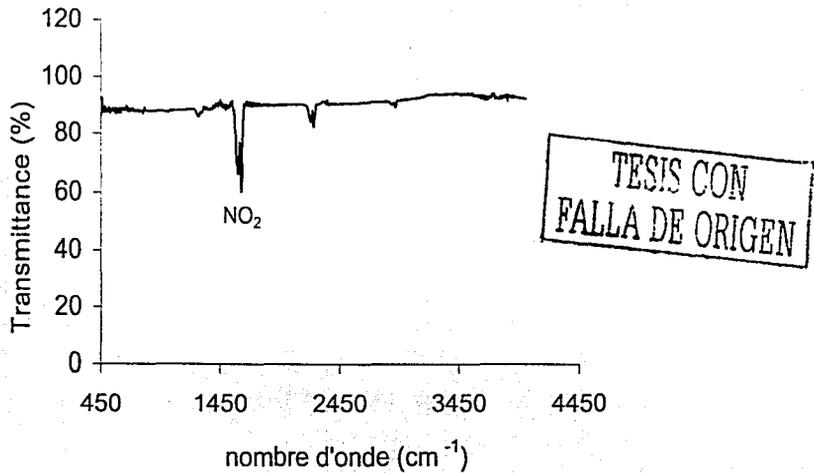


Fig. 4.9- Spectre infrarouge de NO_2 obtenu pour l'air sec (1 bar) après 14 heures d'irradiation par décharge corona. Conditions spectrophotométriques : spectromètre infrarouge à transformée de Fourier, résolution spectrale de 4 cm^{-1} , intervalle spectral de $4\,400$ à 450 cm^{-1} , 64 scans. Bandes de vibrations de NO_2 : $2\,917.8 \text{ cm}^{-1}$, $1\,629.2 \text{ cm}^{-1}$, $1\,589.7 \text{ cm}^{-1}$.

b) Rendements énergétiques et productions annuelles des oxydes d'azotes par les décharges d'éclairs et les décharges corona

Pour chaque type de décharge électrique, il a été suivi la variation de la production des oxydes d'azote en fonction de la composition des mélanges gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$. Les résultats sont donnés par les figures 5.0, 5.1 (pages 138-139), 5.5 et 5.6 (page 146).

Atmosphères $\text{CO}_2 - \text{N}_2$

Les résultats de nos simulations expérimentales pour les atmosphères "neutres" ont montré que les taux de production ainsi que les productions annuelles des oxydes d'azote sont très sensibles aux fractions molaires de CO_2 (χ_{CO_2}) (Nna Mvondo *et al.*, 2001). En effet, les tendances représentées en figure 5.0 pour les décharges d'éclairs et en figure 5.1 pour les décharges corona, montrent des fluctuations dans la production de NO. Dans le cas des décharges d'éclairs, le taux de production de NO augmente de $\sim 1.9 \times 10^{15}$ molécules J^{-1} à $\sim 1.2 \times 10^{16}$ molécules J^{-1} entre $\chi_{\text{CO}_2} \sim 0.98$ et $\chi_{\text{CO}_2} \sim 0.80$, puis se maintient à $\sim 1.2 \times 10^{16}$

molécules J^{-1} jusqu'à environ $\chi_{CO_2} \sim 0.50$, diminue drastiquement jusque $\sim 2.4 \times 10^{14}$ molécules J^{-1} à $\chi_{CO_2} \sim 0.20$, et finalement décroît plus lentement pour atteindre $\sim 1.1 \times 10^{14}$ molécules J^{-1} à $\chi_{CO_2} \sim 0.025$. Dans le cas des expériences de décharges corona, on retrouve le même profil de variation, pour $CO_2 / N_2 \geq 1$ la production de NO augmente lorsque la quantité de N_2 croît dans le mélange gazeux, puis elle atteint un maximum pour $\chi_{CO_2} \sim 0.5$ avec un rendement de $\sim 3.3 \times 10^{14}$ molécules J^{-1} . Pour $CO_2 / N_2 \leq 1$, ou aux faibles fractions molaires de CO_2 , le taux de production de NO diminue.

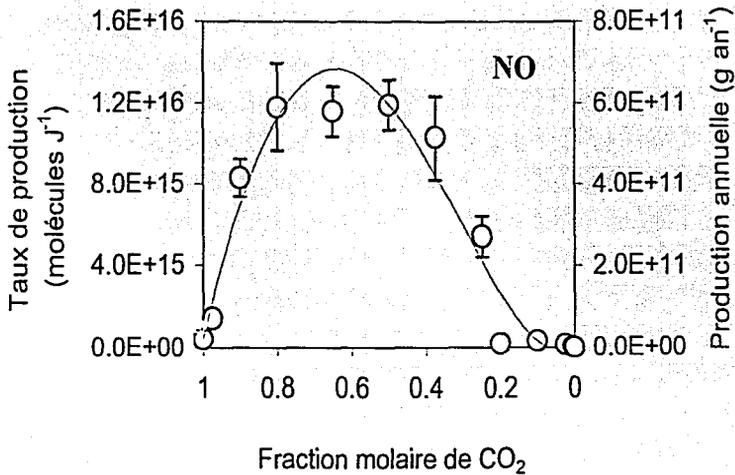
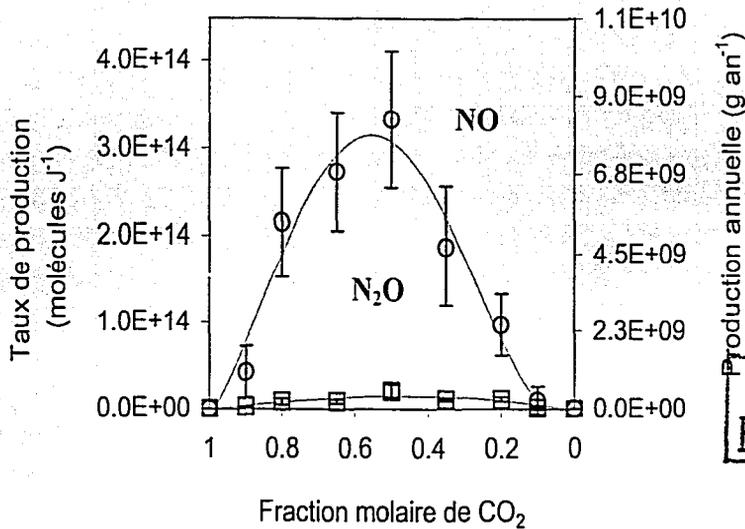


Fig. 5.0- Variation de la production de NO (O) en fonction de la fraction molaire de CO_2 pour la décharge d'éclairs. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard sur six valeurs de rendement énergétique (nombre de molécules / J) calculé pour chaque temps d'irradiation réalisé pour chacune des compositions atmosphériques.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 5.1- Variation de la production de NO (O) et N₂O (□) en fonction de la fraction molaire de CO₂ pour la décharge corona. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard sur six valeurs de rendement énergétique (nombre de molécules / J) calculé pour chaque temps d'irradiation réalisé pour chacune des compositions atmosphériques.

Si l'on compare la valeur du maximum de production de NO obtenu dans les décharges d'éclairs avec celui estimé pour les décharges corona, on remarque qu'il existe une différence de presque deux ordres de grandeur. Nos résultats semblent démontrer que les éclairs sont environ cent fois plus efficaces que les processus corona de pointe dans la synthèse de NO. Si l'on compare maintenant les productions annuelles pour les deux types de décharges, on constate également un écart de deux ordres de grandeurs entre les valeurs estimées ($\sim 6 \times 10^{11}$ g NO an⁻¹ pour les éclairs et $\sim 8 \times 10^9$ g NO an⁻¹ pour les décharges corona). Nous pouvons alors supposer que dans l'atmosphère terrestre primitive, la production de monoxyde d'azote par les phénomènes électriques a dû être dominée par les éclairs. Outre cette constatation, on observe une autre différence importante entre les deux types de décharge, c'est la production de protoxyde d'azote seulement dans la décharge corona. On explique ces divergences dans la synthèse des oxydes d'azote par les distinctions physiques rencontrées entre les deux processus énergétiques. La décharge corona génère un plasma froid d'électrons superthermiques mais les ions, les molécules et les fragments moléculaires dans le gaz environnant restent à température ambiante. Le système n'est donc pas en équilibre thermique. Au contraire, les décharges d'éclairs simulées par plasma induit par laser

produisent des plasmas chauds dans lesquels la cinétique et les températures d'excitation de toutes les espèces sont très élevées et tout le système est en équilibre thermochimique (Chyba et Sagan, 1991). Par conséquent, la chimie qui se réalise dans les décharges d'éclair est considérablement différente de celle qui a lieu dans les décharges corona, ce qui peut se répercuter sur l'efficacité de synthèse des oxydes d'azote à partir des deux processus électriques.

Les différences existant entre les chimies qui prennent place dans les décharges d'éclairs et les décharges corona sont les suivantes :

- Dans la chimie de corona, il est reconnu que la synthèse se déroule à travers l'ionisation et l'excitation (radiation ionisante). La majeure partie des espèces impliquées dans les réactions sont des espèces chargées et des radicaux libres, l'autre partie sont des atomes ou des molécules excitées (Bhetanabhotla *et al.*, 1985 ; Hill *et al.*, 1984).
- Les décharges d'éclairs, quant à elles, impliquent la participation seulement d'espèces neutres et de radicaux libres formés essentiellement par dissociation thermique étant donné que les molécules sont chauffées à une température extrêmement élevée (Spinks et Woods, 1990). Dans les décharges d'éclairs, la fixation de l'azote est gouvernée par les réactions chimiques de hautes températures (Borucki et Chameides, 1984 ; Navarro-González *et al.*, 1998). La température du plasma initial est supérieure à 30 000 K. Lorsque le gaz se refroidit, les ions et les électrons se recombinent générant des radicaux libres et des molécules stables. Lorsque ces espèces se refroidissent davantage, elles mènent aux produits finaux. Le mécanisme chimique pour expliquer la formation de ces produits finaux est déterminé exclusivement par les réactions entre radicaux et/ou molécules stables se déroulant à haute température.

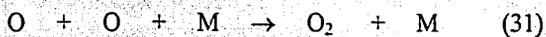
Ainsi, l'une des raisons pour laquelle N_2O ne se forme pas dans les décharges d'éclairs c'est que ce composé est instable à des températures élevées. Alors que NO apparaît comme une espèce plus stable à de hautes températures ($> 1\ 500\ K$), N_2O est plus stable à des températures plus basses (Bhetanabhotla *et al.*, 1985).

En tenant compte de ces différences chimiques, nous proposons un mécanisme de réaction pour la production de NO dans la décharge d'éclairs et dans la décharge corona, et nous suggérons de même un schéma de réactions pour la production de N_2O dans la seconde décharge. Ces mécanismes réactionnels ont également pour objectif d'essayer d'expliquer la variation de la production des oxydes d'azote avec la composition du mélange $CO_2 - N_2$ initial.

* Dans les décharges d'éclairs

La fixation de l'azote dans les décharges d'éclairs est gouvernée par les réactions chimiques de hautes températures. Le dioxyde de carbone est dissocié thermiquement et forme de l'oxygène atomique et du monoxyde de carbone selon la réaction 28.

- dans les mélanges où CO_2 prédomine ($0.20 \leq \chi_{\text{CO}_2} \leq 1$) :



M représente un tiers-corps qui peut être un gaz présent dans le milieu, comme N_2 ou même CO_2 .

La majeure partie de l'oxygène atomique se recombine en oxygène moléculaire via la réaction à tiers corps (réaction 31), mais une petite fraction réagit avec l'azote moléculaire et mène à la formation de NO *via* une réaction en chaîne (réactions 32 et 33) qui se déroule seulement à températures supérieures à 1 500 K.



- dans les mélanges où N_2 prédomine ($\chi_{\text{CO}_2} \leq 0.20$), la diminution dans la production de NO est attribuée à la recombinaison efficace de l'azote (réaction 34) rendant la réaction 32 négligeable :



Les réactions entrant en compétition que détruisent NO sont :



La détection du monoxyde de carbone (CO) durant les expériences de simulation des décharges d'éclairs (voir chromatogramme de la figure 5.2 et spectre de masse de la figure

5.3) indique que CO_2 est facilement dissocié en CO et O comme nous le suggérons dans notre mécanisme réactionnel.

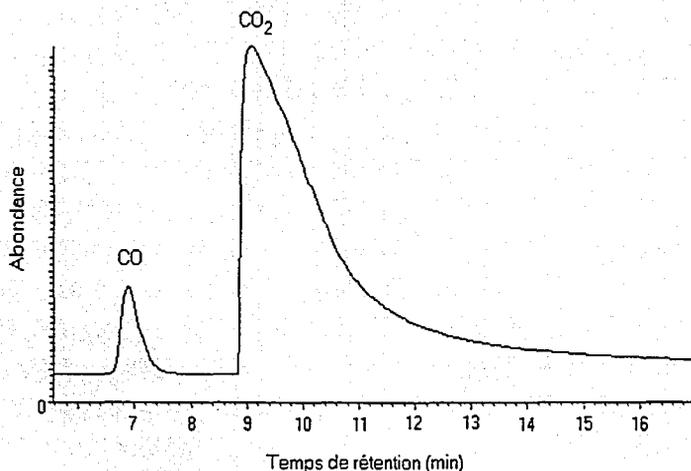


Fig. 5.2- Chromatogramme du mélange obtenu après 30 minutes d'irradiation par plasma induit par laser de 1 bar de 50 % CO_2 dans N_2 . Les conditions d'analyse chromatographique ont été les suivantes : système d'injection de 10 ml avec diviseur de flux de 21:2, flux du gaz vecteur (He) de 2 ml / min, colonne PoraPLOT Q de silice fondue, de longueur 25 m, de diamètre interne 0.32 mm et d'épaisseur de film 10 μm (film de copolymère de styrène-divinylbenzène). Programme de température : isotherme à 30 °C durant 4 min, rampe de 13° C / min jusqu'à 240° C, et isotherme à 240° C pendant 5.62 min. Détecteur : spectromètre de masse. Pics de CO à 6.90 min et CO_2 à 9.22 min. Ce chromatogramme a été obtenu en sélectionnant la masse 12.

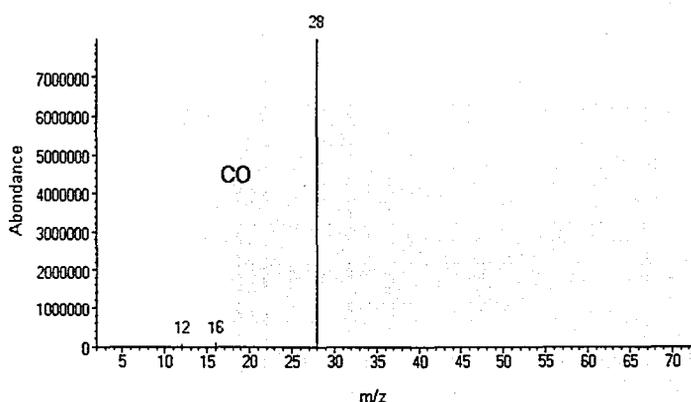


Fig. 5.3- Spectre de masse de CO obtenu pour le mélange 50% CO_2 dans N_2 (1 bar) après 30 minutes d'irradiation par plasma induit par laser. Conditions spectrométriques : énergie des électrons de 70 eV, intervalle spectral de 10 à 2 000 m/z, résolution de 1 uma.

Le rapport CO / NO varie en fonction de la fraction molaire de CO₂ (figure 5.4) comme on aurait pu s'y attendre d'après notre mécanisme réactionnel. Dans nos expériences, la valeur de CO / NO est supérieure à 200 pour des fractions molaires de CO₂ proche de l'unité, puis elle diminue rapidement à des valeurs comprises entre 60 et 30 pour des fractions molaires de CO₂ (χ_{CO_2}) entre 0.8 et 0.2. En dessous de $\chi_{CO_2} = 0.2$, CO / NO s'élève à nouveau à de hautes valeurs, atteignant 180 pour $\chi_{CO_2} = 0.025$. La forme de la courbe pour $\chi_{CO_2} > 0.2$ est celle prédite dans le cas où la température de "congélation" reste constante. Cependant, l'augmentation de CO / NO pour des faibles valeurs de χ_{CO_2} n'est pas attendue dans un tel modèle de congélation constante. Afin d'expliquer ces divergences, il serait nécessaire alors de modéliser des variations de température de "congélation" d'environ 1 000 K, de même que celles de différentes températures de congélation pour NO et CO. Dans le mécanisme réactionnel que nous proposons, l'importance croissante de la réaction 34 aux faibles valeurs de χ_{CO_2} peut expliquer l'augmentation du rapport CO / NO.

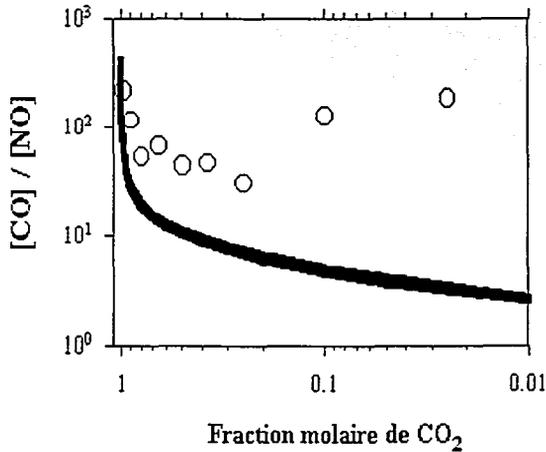
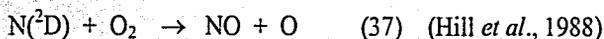


Fig. 5.4- Rapport de NO sur CO produits dans les décharges d'éclairs simulées en laboratoire en fonction de la fraction molaire de CO₂. Les mesures expérimentales sont représentées par les cercles blancs. La courbe noire montre les prédictions des modèles de "congélation" pour des températures entre 2 000 et 3 000 K (intervalle limite de ces modèles). Figure issue de Navarro-González *et al.* (2001 (b)).

* Dans les décharges corona

Les seuls processus de réactions proposés pour la chimie corona prennent en compte des espèces excitées réagissant avec O₂ (Hill *et al.*, 1984, 1988 ; Fraser *et al.*, 1990). Il a été proposé que NO soit formé par réaction d'espèces excitées de l'azote selon :



La formation de N₂O s'explique alors par les réactions 38 et 39 de N₂O :



N(^2D) et N₂(A) sont des espèces excitées de N et N₂ respectivement.



La destruction du monoxyde d'azote s'effectue selon la réaction 41 :



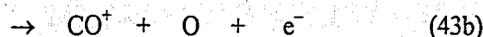
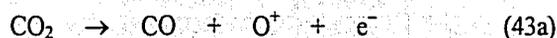
Et celle du protoxyde d'azote selon la réaction 42 :



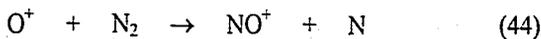
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Cependant, Bhetanabhotla *et al.* (1985), en simulant les décharges corona, ont observé que durant de tels processus électriques il se formait davantage d'espèces chargées qu'excitées. En conséquence il serait préférable de considérer les réactions chimiques qui impliquent des espèces électriquement chargées, et plus précisément des entités de charge positive, car dans la majeure partie des systèmes irradiés, les seules entités négativement chargées produites sont les électrons. Une minorité de composés sont capables de former des ions négativement chargés (Spinks et Woods, 1990). Ainsi nous proposons un autre mécanisme réactionnel dans lequel participent des espèces chargées positivement.

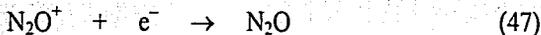
Dans les mélanges où prédominent le dioxyde de carbone, CO₂ peut être dissocié par les électrons de la décharge corona selon la réaction suivante:



Puis O^+ peut réagir avec l'azote moléculaire pour former NO^+ que conduit à NO neutre :



N_2O peut être formé par réaction de NO^+ avec les atomes d'azote:



En plus des réactions 43 à 47, les réactions 30, 31, et 33 à 36 peuvent aussi se produire dans les processus corona. Cependant, la réaction 32 ne participe pas dans ces processus car pour que la constante de vitesse soit significativement rapide la température du gaz doit être supérieure à 1 500 °C.

Il est important de préciser que le mécanisme proposé ci-dessus n'est seulement qu'une illustration des processus chimiques qui peuvent se réaliser dans nos expériences de décharge d'éclairs et de décharge corona. Il serait important de développer un modèle cinétique pour expliquer quantitativement les taux de la fixation d'azote observés. Actuellement, il y a de grandes incertitudes sur les mécanismes chimiques de formation de NO et N_2O par les processus corona.

Atmosphères $O_2 - N_2$

Les résultats des simulations expérimentales des décharges d'éclairs et des décharges corona dans les atmosphères oxygéniques $O_2 - N_2$ de la Terre indiquent également que les productions de NO et NO_2 sont sensibles à la composition du mélange initial (figures 5.5 et 5.6). Pour NO, sa production augmente de 0 à 30 % de O_2 , atteint un maximum entre 30 et 50 % O_2 avec $\sim 2 \times 10^{16}$ molécules J^{-1} ($\sim 1 \times 10^{12}$ g an^{-1}), puis diminue jusque $\sim 2 \times 10^{15}$ molécules J^{-1} ($\sim 1 \times 10^{11}$ g an^{-1}) à 95 % O_2 . Dans le cas de NO_2 , le maximum de production se situe entre 40 et 70 % O_2 avec $\sim 9 \times 10^{16}$ molécules J^{-1} ($\sim 7 \times 10^{12}$ g an^{-1}).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

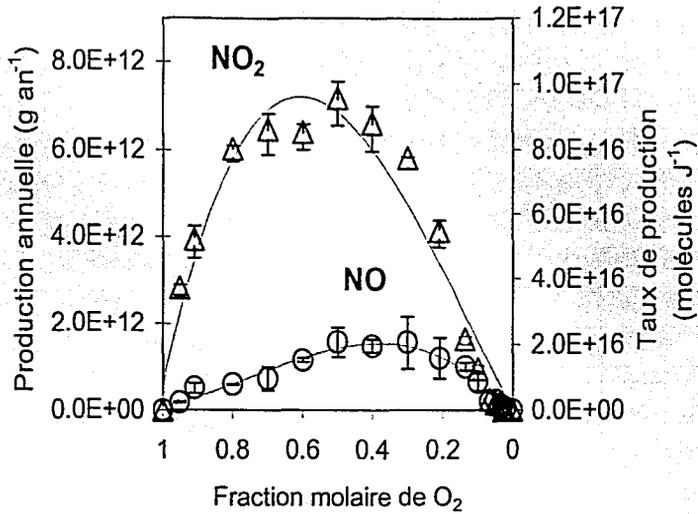
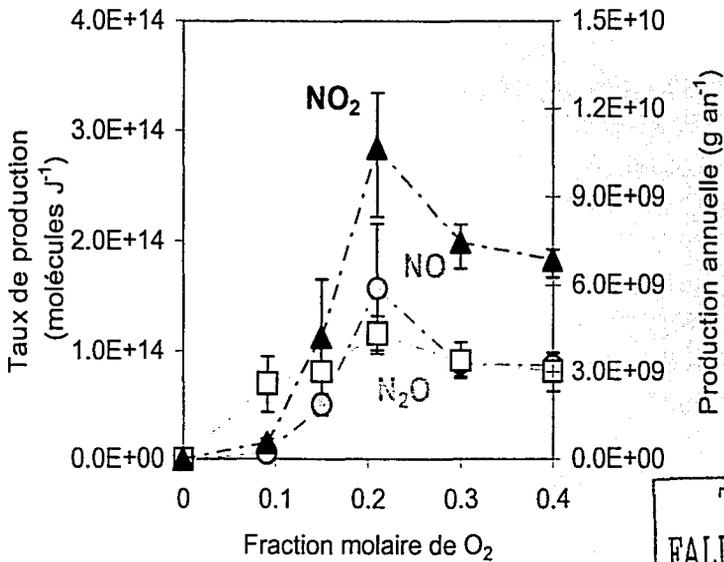


Fig. 5.5- Variation de la production de NO₂ (Δ) et NO (O) en fonction de la fraction molaire de O₂ pour la décharge d'éclairs. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard sur six valeurs de rendement énergétique (nombre de molécules / J) calculé pour chaque temps d'irradiation réalisé pour chacune des compositions atmosphériques.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Fig. 5.6 Variation de la production de NO₂ (Δ), NO (O) et N₂O (□) en fonction de la fraction molaire de O₂ pour la décharge corona. Les barres d'erreurs représentent la déviation standard sur six valeurs de rendement énergétique (nombre de molécules / J) calculé pour chaque temps d'irradiation réalisé pour chacune des compositions atmosphériques.

Similairement aux atmosphères terrestres $\text{CO}_2 - \text{N}_2$, nous proposons un mécanisme de réactions pour la production des oxydes d'azote par les décharges d'éclairs dans les mélanges gazeux $\text{O}_2 - \text{N}_2$. L'objectif est encore d'essayer de trouver une explication au comportement des productions de NO , NO_2 et N_2O en fonction de la composition du mélange.

* Dans les décharges d'éclairs

A hautes températures, la molécule d'oxygène se dissocie thermiquement selon :



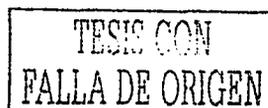
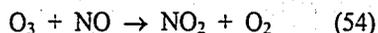
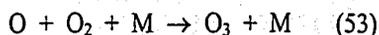
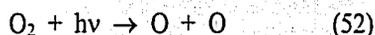
Puis l'atome d'oxygène réagit avec la molécule d'azote pour former le monoxyde d'azote :



NO peut également se former par réaction d'un atome d'azote avec l'oxygène moléculaire :



La diminution de la production de NO peut s'expliquer par la formation du dioxyde d'azote lors de la réaction de l'ozone avec NO . L'ozone est produit photochimiquement dans le réacteur, à l'extérieur du plasma, dans le milieu environnant où est émise la lumière. Les réactions qui produisent NO_2 sont les suivantes :



NO_2 et O_3 n'ont pas été détectés par l'instrumentation analytique qui inclut le système couplé de chromatographie en phase gazeuse, spectrométrie de masse et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier car ces deux composés gazeux se décomposent durant l'analyse chromatographique utilisant les colonnes PoraPLOT Q. Ils réagissent avec quelconque trace d'humidité. Cependant, on a pu observer et quantifier NO_2 par IRTF indépendante.

La production de NO_2 dans les décharges d'éclairs permet d'expliquer que l'on n'ait pas obtenu de rendements énergétiques de NO plus élevés, comme il a été estimé dans de précédentes études (Borucki et Chameides, 1984 ; Wang *et al.*, 1998). En effet, pour comparer nos résultats avec ces estimations antérieures qui sont toutes basées sur l'atmosphère actuelle,

nous avons volontairement irradié de l'air sec à 1 bar au lieu d'un mélange 20% O₂ dans N₂. Expérimentalement, nous avons obtenu un taux de production de $(1.58 \pm 0.62) \times 10^{16}$ molécules NO J⁻¹. Or, dans les approximations de Borucki et Chameides (1984) et Wang *et al* (1998), $\sim 10^{17}$ molécules NO J⁻¹ ont été estimées, soit 10 fois moins de NO produit dans nos expériences. Ce désaccord s'explique par le fait que ces évaluations théoriques (Borucki et Chameides, 1984) et expérimentale (Wang *et al*, 1998) ont considéré l'ensemble NO + NO₂ (NO_x) alors que notre analyse a permis de détecter et donc quantifier séparément NO et NO₂. Dans notre expérience d'irradiation de l'air, NO₂ est produit à un taux de $(5.40 \pm 0.40) \times 10^{16}$ molécules J⁻¹, ce qui nous donne une production de NO_x de $\sim 7 \times 10^{16}$ molécules J⁻¹, beaucoup plus en accord avec les récentes estimations. De plus, cette double analyse, nous permet de démontrer que, dans la production de NO_x atmosphérique par les éclairs, la majeure partie de la production correspond à NO₂.

* Dans les décharges corona

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Dans ce cas, aucun mécanisme n'a été proposé étant donné que l'étude expérimentale s'est limitée à des fractions molaires de O₂ compris entre 0 et 0.4, les irradiations étant très longues (en moyenne plus de 14 heures), il était impossible de réaliser une étude complète. Cependant, cela ne contraint pas outre mesure l'interprétation des résultats puisque le niveau maximum atteint dans l'atmosphère durant le Phanérozoïque est de 40%, de même l'étude précédente des décharges corona dans les atmosphères CO₂ - N₂ a montré que ces décharges produisent beaucoup moins d'oxydes d'azote que les éclairs. Nous voulions donc juste confirmer cette observation pour le cas des atmosphères oxydées.

Dans ces expériences de décharge corona dans des atmosphères O₂ - N₂, il a été mis en valeur la formation de NO₂. NO₂ est l'espèce azotée formée majoritairement dans ces irradiations. Il est probablement synthétisé à partir de la réaction de l'ozone avec NO. Même si nous n'avons pas pu détecter O₃, il est envisageable qu'il ait été formé. Des études théoriques (Bhetanabhotla *et al.*, 1985) et expérimentales (Donohoe *et al.*, 1977; Hill *et al.*, 1988) ont en effet confirmé que O₃ peut être produit dans les décharges corona de l'air. Selon Bhetanabhotla *et al.* (1985), la production de O₃ dans ces décharges est importante, et c'est probablement l'espèce la plus largement produite. Mais la majorité de O₃ est consommé par oxydation de NO, et par conséquent les décharges corona accompagnant les éclairs ne contribuent pas à l'ajout d'ozone dans l'atmosphère.

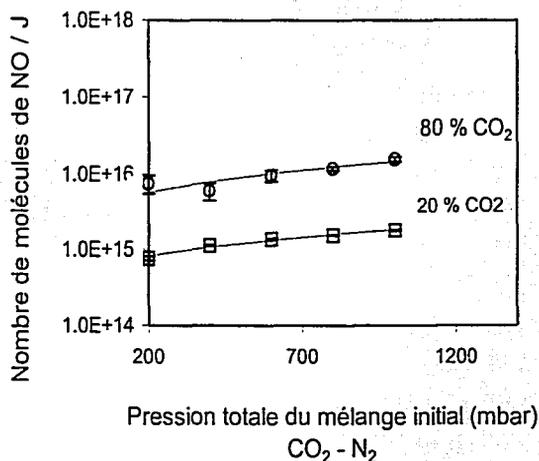
Il a également été mis en évidence la production de NO et N₂O. La formation du protoxyde d'azote par décharge corona dans une atmosphère oxydée (atmosphère actuelle) a

été corroborée par de précédentes études théoriques (Bhetanabhotla *et al.*, 1985 ; Hill *et al.*, 1984) et expérimentales (Fraser *et al.*, 1990 ; Brandvold *et al.*, 1989 ; Hill *et al.*, 1988 ; Zipf, 1980 ; Donohoe *et al.*, 1977) et des mécanismes de réaction ont été proposés (réactions 37 à 42, citées page 144).

c) Résultats des expériences complémentaires réalisées pour les décharges électriques

Variation de la pression totale du mélange initial

Pour la simulation des décharges d'éclairs, une étude de la variation de la pression a été réalisée pour les deux types de mélanges gazeux (description des expériences dans la partie IV.2.4). Les résultats obtenus sont reportés dans les figures 5.7 et 5.8. Celles-ci montrent que les taux de production d'oxydes d'azote ne sont pas sensibles à la pression introduite initialement dans le réacteur. Par conséquent, notre extrapolation consistant à irradier des atmosphères à 1 bar de pression est correcte. Même si les conditions primitives supposaient des pressions comprises entre 1 et 10 bars, cette étude semble indiquer que cette variation de pression n'a que peu d'effet sur le taux de fixation de l'azote. Néanmoins, pour être certain de cette première suggestion, il serait recommandable d'étendre la variation de la pression à des valeurs supérieures à 1 bar afin de vérifier si les rendements énergétiques restent inchangés aux pressions plus élevées.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 5.7- Variation de la pression totale du mélange initial pour les mélanges CO₂ - N₂ irradiés par plasma induit par laser. Cette étude s'est réalisée pour deux atmosphères créées, 20 % et 80 % CO₂ dans N₂.

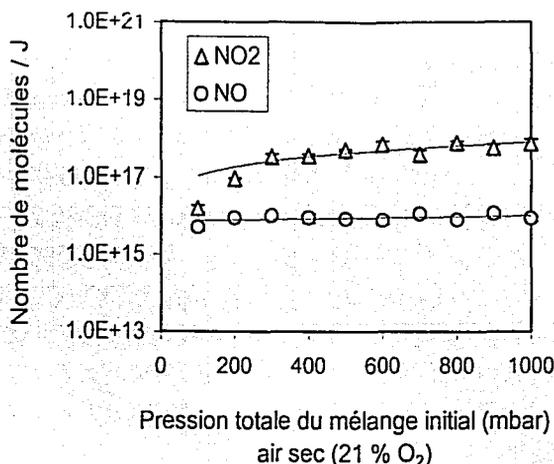


Fig. 5.8- Variation de la pression totale du mélange initial pour les mélanges $O_2 - N_2$ irradiés par plasma induit par laser. Cette étude s'est réalisée pour l'air sec, soit 21 % dans N_2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Ajout de vapeur d'eau

Cette étude s'est également réalisée pour les décharges d'éclairs. Sa description est donnée dans la partie IV.2.4. Pour une atmosphère anhydre de 0.5 % CO_2 dans N_2 nous avons obtenu un rendement de production de $(5.37 \pm 0.61) \times 10^{13}$ molécules $NO J^{-1}$. Avec la présence de vapeur d'eau, ce taux a été estimé à $(5.57 \pm 0.61) \times 10^{13}$ molécules $NO J^{-1}$. En conclusion, pour nos expériences, la présence ou non de vapeur d'eau dans les mélanges n'a pas d'influence sur la production de NO . Avoir fait notre étude dans des mélanges anhydres, ne semble par conséquent pas poser de problème quant à l'estimation des rendements énergétiques des oxydes d'azote.

Expériences de double impulsion : simulation d'une décharge subséquente

En réalisant les expériences en laboratoire de double impulsion, nous avons simulé une double décharge de retour, soit plus précisément une première décharge de retour suivie d'une décharge subséquente. Dans la nature, la décharge de retour d'un éclair est séparée par quelques dizaines de millisecondes de décharges subséquentes (Uman, 1987). La première décharge de retour est la plus énergétique de toutes les décharges d'un éclair, les subséquentes étant typiquement deux fois moins énergétiques. L'intervalle inter-décharge est généralement

d'environ 33 ms, mais il peut varier entre 7 et 150 ms. Les décharges subséquentes suivent toujours la même trajectoire que la première décharge. Pour satisfaire ces conditions, le canal de l'éclair doit rester un conducteur durant la période inter-décharge. Il semble ne pas y avoir de flux continu d'électrons à travers le canal durant cette période (Uman et Voshall, 1968). Par conséquent, la température du gaz dans la trajectoire de l'éclair ne doit pas avoir baissé en dessous de 3000° K, température à partir de laquelle l'air devient un isolant électrique (Uman, 1987).

Il est généralement supposé que la décharge de retour d'un éclair est responsable de la formation de NO_x (Lawrence *et al.*, 1995) et par conséquent la production totale de NO par un éclair est calculé comme la somme des contributions des décharges de retour individuelles impliquées dans un événement habituel (Lawrence *et al.*, 1995 ; Price *et al.*, 1997). Cependant, on ne sait pas si les produits de la première décharge de retour peuvent diffuser vers l'extérieur depuis le canal de l'éclair avant la formation d'une décharge subséquente. Car dans le cas contraire, les estimations actuelles du taux de production de NO_x par les éclairs pourrait être surestimées. Nous avons tenté de répondre expérimentalement à ce problème en simulant la formation de NO_x à partir d'une double décharge de retour et en estimant leurs productions. Les résultats obtenus pour cette simulation sont reportés dans le tableau 4.6.

Tableau 4.6- Résultats des expériences d'irradiation par double impulsion pour une séparation temporelle de 60 μs (air sec à 770 mbar).

IMPULSION	ENERGIE DE L'IMPULSION (mJ)	NOMBRE DE MOLECULES DE NO	NOMBRE DE MOLECULES DE NO ₂
Simple	300 (B)	$(3.3 \pm 0.9) \times 10^{19}$	$(8.5 \pm 0.9) \times 10^{19}$
	150 (C)	$(1.1 \pm 0.6) \times 10^{19}$	$(4.0 \pm 0.8) \times 10^{19}$
Double (60μs de séparation temporelle)	300 + 150 (A)	$(5.2 \pm 2.3) \times 10^{19}$	$(1.2 \pm 0.08) \times 10^{20}$
	150 + 150 (D)	$(3.7 \pm 1.6) \times 10^{19}$	$(8.3 \pm 0.8) \times 10^{19}$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Lorsqu'on se réfère à une simple impulsion, dans nos expériences en laboratoire, elle simule une simple décharge de retour. Une double impulsion correspond à une double décharge de retour (première décharge de retour suivie d'une décharge subséquente).

Si l'on réalise une double impulsion dont la première a une énergie d'impulsion de 300 mJ et la seconde une énergie plus faible de 150 mJ (se référant au cas A du tableau 4.6), on obtient $(5.2 \pm 2.3) \times 10^{19}$ molécules de NO et $(1.2 \pm 0.08) \times 10^{20}$ molécules de NO₂. Pour comparer, si l'on effectue une simple impulsion de 300 mJ (cas B) $(3.3 \pm 0.9) \times 10^{19}$ molécules de NO et $(8.5 \pm 0.9) \times 10^{19}$ molécules de NO₂ sont produites. Une autre simple impulsion de 150 mJ (cas C) produit $(1.1 \pm 0.6) \times 10^{19}$ molécules de NO et $(4.0 \pm 0.8) \times 10^{19}$ molécules de NO₂. La somme entre la simple impulsion de 300 mJ et celle de 150 mJ, donne alors $\sim 4.4 \times 10^{19}$ molécules de NO et $\sim 12.5 \times 10^{19}$ molécules de NO₂. On s'aperçoit alors que la production estimée pour une double impulsion (300 mJ + 150 mJ, cas A) ne diffère pas beaucoup de la somme des deux simples impulsions isolées de 300 mJ et de 150 mJ, autant pour NO que pour NO₂, si l'on tient compte de l'ordre de grandeur du nombre de molécules.

Il en est de même si l'on réalise une double impulsion dont les énergies des deux impulsions sont identiques (150 mJ, cas D).

Par conséquent, nos expériences montrent que la quantité de NO_x formés par une double décharge de retour subséquente n'est quasiment pas modifiée par rapport à la valeur calculée de la somme de deux simples décharges isolées. La décharge subséquente d'un éclair n'a donc pas d'effet appréciable sur les NO_x produits par la première décharge de retour, et ceci quel que soit l'espacement temporel entre la décharge de retour et la décharge subséquente (voir figure 5.9). Il semble alors convenable d'estimer la production totale d'oxydes d'azote dans un éclair comme la somme des NO_x produits par chaque décharge de retour individuelle.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

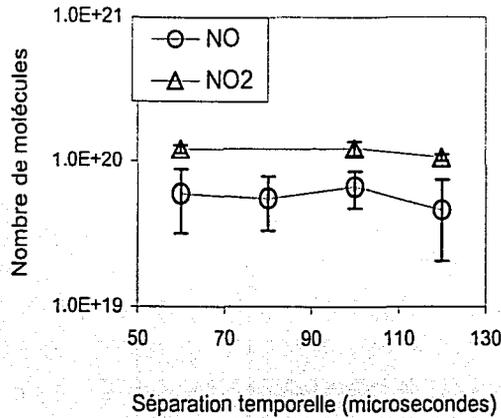


Fig. 5.9- Variation de la séparation temporelle entre deux impulsions.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

IV.3.2- Fixation de l'azote par les décharges électriques durant l'histoire de la Terre

Le tableau 4.7 résume les espèces azotées produites pour chaque atmosphère de la Terre, irradiée par décharges d'éclairs ou par décharge corona, et les productions énergétiques et annuelles maximales estimées.

Si l'on compare toutes les valeurs de production des oxydes d'azote par les décharges d'éclairs et les décharges corona dans l'atmosphère de la Terre au cours de son évolution géologique (tableau 4.7), on observe que les processus corona de pointe ont généré des quantités mineures de NO, NO₂, et N₂O durant toute l'histoire terrestre, par rapport aux décharges d'éclairs nuage-terre. En effet, les productions annuelles d'azote réactif pour ces processus cumulatifs de basse énergie ne dépassent pas 10¹⁰ g an⁻¹ tout au long de l'évolution de l'atmosphère terrestre. Cette limite supérieure correspond à la production de NO₂ dans l'atmosphère actuelle. Pour les décharges d'éclairs pour cette même atmosphère, la production annuelle de NO₂ est d'environ 4 × 10¹² g an⁻¹, ce qui reflète une différence d'à peu près deux ordres de grandeurs. Cet écart se reproduit pour toutes les compositions atmosphériques CO₂ – N₂ (Nna Mvondo *et al.*, 2001), également pour tous les mélanges oxydés, et s'étend même à tous les oxydes d'azote (sauf N₂O qui est uniquement produit dans les décharges corona).

Tableau 4.7- Récapitulatif de l'étude de la fixation d'azote par les décharges électriques durant l'évolution de l'atmosphère terrestre depuis un environnement "neutre" vers un milieu oxydé. Les maximums des productions énergétiques et annuelles correspondent à 80 - 50% CO₂ et 40% O₂* dans N₂ pour les décharges d'éclairs, 50 % CO₂ dans N₂ et l'air sec (21 % O₂) pour les décharges corona.

Décharge électrique	Atmosphère terrestre	Espèces azotées produites	Taux maximal de production (molécules J ⁻¹)	Production annuelle maximale (g an ⁻¹)
Eclairs	CO ₂ -N ₂	NO	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{16}$	$(6.0 \pm 0.6) \times 10^{11}$
	O ₂ -N ₂	NO ₂	$(8.6 \pm 0.7) \times 10^{16}$	$(6.6 \pm 0.5) \times 10^{12}$
		NO	$(2.0 \pm 0.2) \times 10^{16}$	$(9.8 \pm 0.9) \times 10^{11}$
Corona	CO ₂ -N ₂	NO	$(3.3 \pm 0.8) \times 10^{14}$	$(8.3 \pm 2.0) \times 10^9$
		N ₂ O	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^{13}$	$(7.5 \pm 2.8) \times 10^8$
	O ₂ -N ₂	NO ₂	$(2.8 \pm 0.6) \times 10^{14}$	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{10}$
		NO	$(1.6 \pm 0.6) \times 10^{14}$	$(4.0 \pm 1.5) \times 10^9$
		N ₂ O	$(1.2 \pm 0.1) \times 10^{14}$	$(4.2 \pm 0.6) \times 10^9$

* 40 % O₂ dans N₂ ne représente pas exactement le maximum observé pour les atmosphères oxydées soumises aux décharges d'éclairs, celui-ci étant de 50%, mais compte-tenu du fait qu'il a été estimé que la fraction molaire maximale atteinte par O₂ correspond à ~0.4, nous avons jugé qu'il était plus représentatif de prendre en compte la production à cette composition plutôt qu'à 0.5 qui ne reflète pas les conditions atmosphériques de la Terre dans le passé.

La production de N₂O par les décharges corona de pointe pourrait présenter un intérêt dans l'approvisionnement en azote réactif pour les organismes primitifs, cependant c'est un composé qui n'est pas très soluble dans l'eau donc très peu de N₂O est lessivé de l'environnement des éclairs par précipitation (Levine et Shaw, 1983). Par conséquent, N₂O produit dans l'atmosphère ne peut pas être disponible pour les formes vivantes. Il n'a donc pas pu contribuer à l'apport de nutriments pour la biosphère terrestre durant l'évolution de la Terre. La production de protoxyde d'azote par les processus corona de pointe pourrait porter un intérêt plus significatif dans le domaine de l'environnement. En effet, N₂O absorbe très fortement les radiations infrarouges, en conséquence il aurait pu contribuer au réchauffement de la planète durant son évolution (son temps de vie étant d'environ 150 ans, ce qui est relativement long). Néanmoins, cela ne pourrait s'appliquer qu'à partir du moment où l'atmosphère s'est enrichie en oxygène. Car dans une atmosphère primitive anoxique dépourvue d'une couche d'ozone, N₂O qui peut être transporté dans la stratosphère aurait été détruit, presque exclusivement par photolyse, pour se décomposer principalement en N₂ et de l'oxygène atomique (par des photons UV < 337 nm) ou en NO et azote atomique (pour des

photons UV < 250 nm) (Badr et Probert, 1993).

Dans une première synthèse, on peut donc conclure que les processus corona de pointe n'ont pas eu et n'ont pas de contribution significative l'apport d'azote réactif pour les organismes sur la Terre primitive comme sur notre planète actuelle (Nna Mvondo *et al.*, en préparation).

En ce qui concerne les éclairs, contrairement aux processus corona de pointe, avec une production maximale annuelle de $\sim 6 \times 10^{11}$ g NO an⁻¹ entre 80% et 50% CO₂ (se référer à la figure 5.0, p.138) qui correspondrait aux concentrations rencontrées durant l'Hadéen (CO₂ prédominant dans l'atmosphère), ces décharges ont pu être un processus très efficace de fixation abiotique d'azote durant le début de l'évolution de l'atmosphère terrestre. Cette production annuelle de $\sim 6 \times 10^{11}$ g NO an⁻¹ durant l'Hadéen a diminué en fonction de la réduction des niveaux atmosphériques de CO₂ (figures 6.0 et 6.1, p.156 et 157). A la fin de l'Archéen, la pression partielle de CO₂ ne dépassait probablement pas les 100 millibars (Walker, 1985). Comme on peut l'observer sur les figures 6.0 et 6.1, une telle chute dans l'abondance en CO₂ atmosphérique a provoqué une rapide diminution de la production de NO par les éclairs jusque $\sim 2 \times 10^9$ g an⁻¹ durant le début de l'Archéen jusqu'au début du Protérozoïque. Nous proposons qu'il y a eu une crise dans l'approvisionnement en azote fixé (azote réactif) pour les microorganismes terrestres à cette période, ce qui a déclenché le développement de la fixation biologique de l'azote (Navarro-González *et al.*, 2001 (b)).

La production abiotique d'azote pourrait avoir augmenté avant l'apparition significative de O₂ dans l'atmosphère dû à la formation de HCN à partir de CH₄ par les bactéries méthanogènes. Des modèles de l'effet de serre primitif suggèrent que les niveaux de méthane ont augmenté lorsque la pression partielle de CO₂ a diminué, et par le fait CH₄ est devenu le gaz à effet de serre dominant (Pavlov *et al.*, 2000 ; Kasting *et al.*, 2001) avec une fraction molaire de $\sim 10^{-3}$. Des modèles photochimiques (Zahnle, 1986) suggèrent que la formation de HCN a été significative lorsque les fractions molaires de CH₄ ont excédé 10^{-5} pour une atmosphère très riche en CO₂ (contenant 100 fois les niveaux atmosphériques actuels de CO₂) (voir figure 6.0). Des modèles du climat (Pavlov *et al.*, 2000) suggèrent que cela s'est déroulé seulement lorsque les fractions molaires de CO₂ ont chuté au dessous de 0.1. En conséquence, la crise de l'azote aurait eu lieu lorsque la fraction molaire de CO₂ était comprise entre 0.1 et 0.2. Cette crise aurait alors pu durer environ 100 millions d'années. Même si cette durée était surestimée de plusieurs ordres de grandeur, une pénurie en azote réactif pour la biosphère archéenne de plus de 1 000 ans aurait eu des conséquences

écologiques dramatiques (Navarro-González *et al.*, 2001 (b)).

La question sur la fixation abiotique de l'azote dans des atmosphères riches en CH_4 reste pour l'instant sans réponse car même s'il est prédit que HCN puisse se former dans ces milieux réducteurs par photochimie du méthane (Yung *et al.*, 1984 ; Zahnle, 1986), aucune expérience en laboratoire n'a corroboré cette hypothèse.

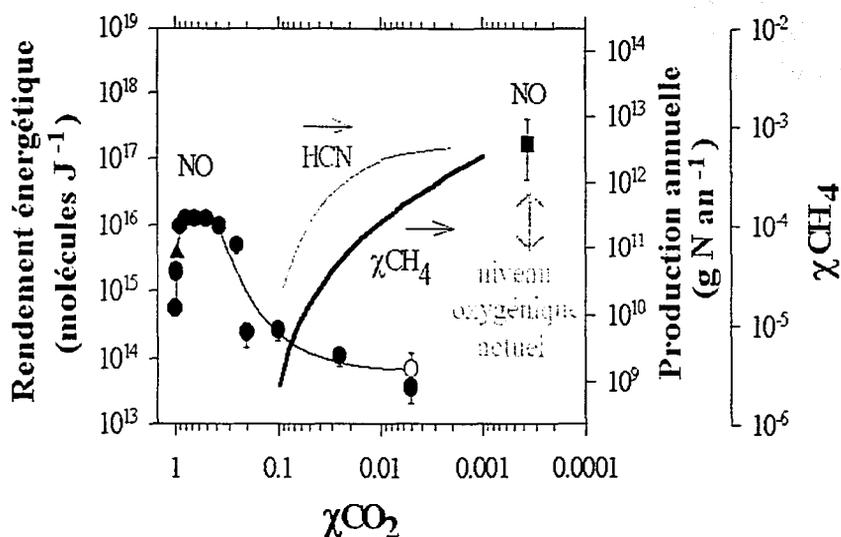


Fig. 6.0- Variation de la production d'oxyde nitrique en fonction de la fraction molaire de CO_2 dans les éclairs simulés dans les atmosphères primitives. Les atmosphères sont composées de $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ à 1 bar de pression totale, dans des conditions anhydres (●) et hydratées (○). Les résultats obtenus pour la simulation des éclairs vénusiens (▲) et terrestres (■) actuels sont reportés. Il est également représenté la production possible de HCN basée sur le mécanisme de Zahnle (1986) pour des fractions molaires de CH_4 nécessaires pour compenser la réduction du CO_2 et garder constantes les températures à la surface de la Terre à 288,15 K (niveau actuel) (d'après Kasting *et al.*, 2001). Le temps s'écoule linéairement de la gauche vers la droite. Figure issue de Navarro-González *et al.* (2001 (b)).

Dans tous les cas de figure, avec ou sans production abiotique de HCN à partir du méthane, la crise de l'azote n'a pas pu se prolonger au-delà d'environ -2 milliards d'années car à partir de cette date, l'oxygène est apparu en quantités significatives dans l'atmosphère et nos expériences montrent que la production de NO_x dans l'atmosphère oxygénée a été suffisamment conséquente pour pouvoir approvisionner la biosphère en azote réactif (figure 6.1).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

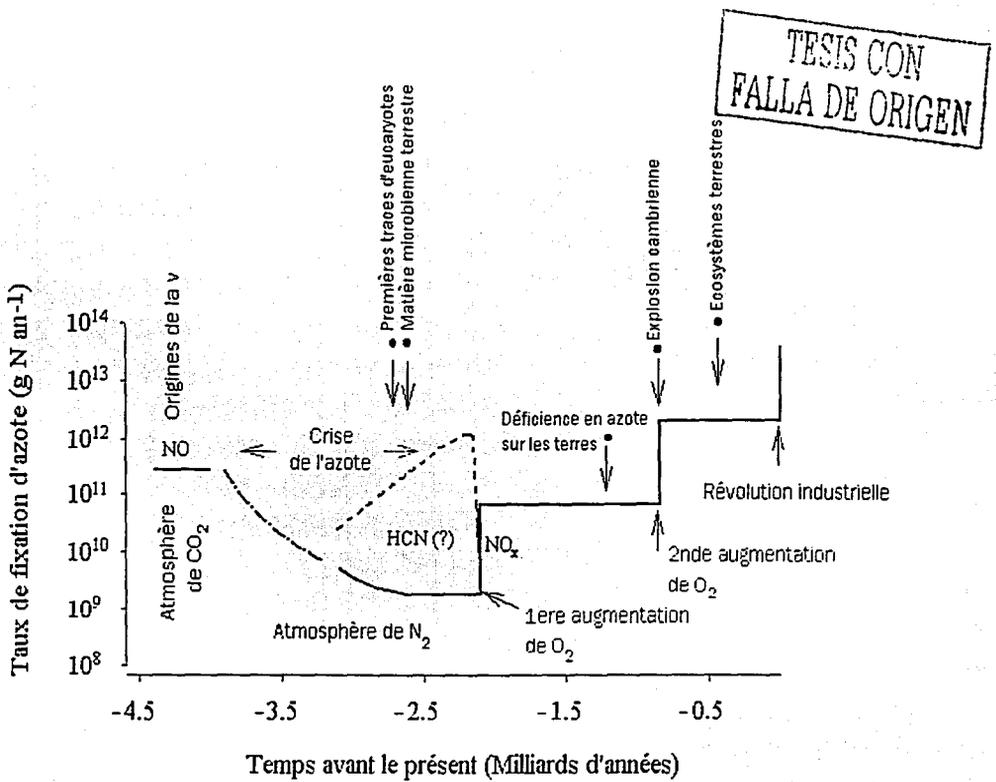


Fig. 6.1- Variation de la fixation atmosphérique de l'azote à travers l'histoire de la Terre. Illustration réalisée par Rafael Navarro-González.

D'après notre étude expérimentale, l'approvisionnement en azote fixé dans l'atmosphère contenant O₂ se serait réalisé progressivement en deux étapes, et non rapidement suite à l'apparition de l'oxygène libre, comme on aurait pu l'imaginer. En effet, nos résultats de la figure 6.1 montrent que lorsque O₂ est apparu significativement dans l'atmosphère, il y a environ 2 à 2.3 milliards d'années, la production de NO_x a augmenté et atteint un niveau proche de 10¹¹ g N an⁻¹. Elle s'est ensuite stabilisée pendant approximativement 1 milliard d'années puis a subi de nouveau une augmentation il y a environ 800 millions d'années pour excéder 10¹² g N an⁻¹. La dernière grande élévation du taux de fixation d'azote dans l'atmosphère est liée à l'entrée dans une ère nouvelle, à partir de la fin du XVIII^{ème} siècle – début du XIX^{ème}, qui a été marquée par l'essor de l'industrie, des transports et autres technologies (première révolution industrielle) et consécutivement à la production anthropique des oxydes d'azote.

L'apparition et l'accumulation de l'oxygène libre dans l'atmosphère sont considérées comme des changements importants subis par la Terre car elles auraient pu avoir des conséquences sur l'évolution biologique (Schidlowski, 1978 (b) ; Hart, 1978 ; Kasting, 1993).

Il a été fortement présumé que le développement de l'atmosphère, et notamment l'avènement de l'oxygène libre, aient pu déclencher des innovations biologiques majeures permettant à la vie d'accéder à de plus hauts degrés d'organisation et de complexification. Ainsi l'émergence des organismes pluricellulaires vers la fin du Protérozoïque et leur diversification dans le Cambrien se seraient amorcées lorsque la pression de l'oxygène aurait atteint un niveau appréciable (Schidlowski, 1978 (b) ; Kasting, 1993).

L'apparition des organismes eucaryotes est souvent corrélée à la présence significative de l'oxygène dans l'atmosphère à partir de -2 milliards d'années environ, car une grande majorité des eucaryotes dépendent de métabolismes oxydants. Jusqu'à maintenant, on datait les plus vieux organismes eucaryotes à environ -1.5 milliards d'années (Summons *et al.*, 1988) et par conséquent leur émergence était expliquée par l'augmentation de l'oxygène libre quelques centaines de millions d'années auparavant. Cependant, très récemment une analyse de schistes de l'Archéen a révélé la présence de fossiles moléculaires qui impliquerait l'existence d'eucaryotes il y a au moins 2.7 milliards d'années (Brocks *et al.*, 1999). Pour autant, cette nouvelle datation remet en cause le possible lien entre l'apparition de l'oxygène libre dans l'atmosphère et le développement de ces organismes complexes.

Pour autant, il est tout de même suggéré qu'une demande croissante en énergie par les eumétazoaires les plus anciens, âgés d'environ 700 millions d'années, a pu nécessiter des quantités notables d'oxygène (Schidlowski, 1978 (b)).

Egalement, l'accumulation de O₂ dans l'atmosphère a pu permettre la formation d'une couche d'ozone, réduisant ainsi l'intensité du rayonnement UV à la surface de la Terre à des niveaux tolérables pour les organismes vivants. Peu après, la vie des plantes aurait pu s'étendre sur les continents et il y aurait eu un accroissement de la biomasse (Hart, 1978 ; Lunine, 1999). L'augmentation de l'oxygène atmosphérique aurait alors permis la diversification et la multiplication des écosystèmes vivants.

Nos résultats expérimentaux semblent conforter cette hypothèse. En effet, nous constatons que la deuxième étape d'augmentation de la production de NO_x qui correspond à la seconde élévation de O₂ dans l'atmosphère entre -1.0 et -0.6 milliards d'années, coïncide également avec le début de la révolution biologique du cambrien (figure 6.1). Cet événement se caractérise par la différenciation des cellules en des entités interdépendantes avec des formes et des fonctions distinctes, les animaux étant l'expression extrême de cette symbiose complexe. Il apparaît aussi que cette seconde période d'augmentation du taux de fixation d'azote se synchronise avec l'invasion des terres par les organismes vivants vers environ -450 millions d'années.

CHAPITRE V- CONCLUSIONS ET PROSPECTIVES

Ce travail de recherche représente la première simulation expérimentale de la variation du taux de fixation atmosphérique de l'azote par les éclairs nuage-terre et par les processus corona de pointe tout au long de l'histoire géologique de la Terre. Parce que les modèles théoriques prédisent que ces décharges électriques auraient représenté une source non négligeable de la fixation abiotique de l'azote sur la Terre primitive, nous avons décidé d'étudier expérimentalement la contribution de ces processus énergétiques dans l'approvisionnement en azote réactif nécessaire pour le développement des organismes primitifs et le maintien des écosystèmes bactériens. Pour simuler en laboratoire la production d'azote réactif par les éclairs et les processus corona de pointe durant l'évolution de l'atmosphère terrestre, nous avons réalisé des expériences d'irradiations par plasma induit par laser et par décharge corona de mélanges gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ et $\text{O}_2 - \text{N}_2$ pour différents rapports de mélange de CO_2 et O_2 .

Lors de telles simulations en laboratoire, il a été mis en évidence la formation de monoxyde d'azote (NO), de protoxyde d'azote (N_2O) et du dioxyde d'azote (NO_2) dans les décharges électriques. Il a été constaté que leur production dépend du type de décharge et de la composition du mélange gazeux initial :

- En absence d'oxygène libre, NO a été identifié comme l'unique produit azoté formé durant les décharges d'éclairs, alors que durant les décharges corona N_2O a été détecté en plus de NO. Cette distinction est expliquée par les différences physiques rencontrées dans les deux types de décharges qui implique une chimie distincte dans chaque processus électrique.
- En présence d'oxygène moléculaire, en plus des deux oxydes d'azote formés, NO_2 a été la forme prédominante produite. Cela s'explique par le fait que NO_2 est généré par réaction de l'ozone avec NO et par conséquent une partie de NO est convertie en NO_2 . La possibilité d'utiliser deux méthodes d'analyse indépendantes pour quantifier les oxydes d'azote a permis d'évaluer la contribution de NO_2 dans les NO_x . Il s'est avéré que NO_2 est la forme prédominante dans les NO_x produits.

Pour chaque décharge, nous avons quantifié la production des oxydes d'azote en estimant leurs taux de production et leurs productions annuelles pour toute la gamme d'atmosphères simulées. Il a été constaté que la production d'oxydes d'azote par ces décharges dépend étroitement de la composition des atmosphères terrestres simulées. Nous avons alors tenté d'expliquer la variation de la quantité de ces composés azotés en proposant

des mécanismes réactionnels de formation de NO, NO₂ et N₂O dans les deux types de décharges.

- L'estimation des productions annuelles de ces azotes réactifs pour toutes les atmosphères neutres et atmosphères oxydées simulées, a permis de délimiter la contribution des décharges d'éclairs et des décharges corona dans la fixation abiotique d'azote tout au long de l'évolution de l'atmosphère de la Terre :

- Avec des productions annuelles d'oxydes d'azote inférieures à 10¹⁰ g an⁻¹ pour des atmosphères neutres et oxydées, ce qui correspond à des productions inférieures de deux ordres de grandeurs à celles des décharges d'éclair, les processus corona de pointe apparaissent n'avoir pas joué un rôle important dans l'approvisionnement en azote réactif tout au long de l'histoire de la Terre. Ces résultats ont permis également de mettre en évidence la participation majeure des éclairs dans la fixation abiotique de l'azote par rapport aux décharges corona.

- Contrairement aux processus corona, la fixation de l'azote par les éclairs d'orage a probablement été un processus efficace durant le début de l'histoire de la Terre, plus exactement durant l'Hadéen (-4.5 à -3.8 milliards d'années), lorsque l'atmosphère était riche en dioxyde de carbone. En effet, pendant cette période, elle aurait contribué à un apport de plus de 10¹¹ g an⁻¹ de monoxyde d'azote. Les éclairs auraient également représenté une source importante d'azote réactif à partir du début du Protérozoïque, coïncidant avec l'apparition significative de l'oxygène dans l'atmosphère, il y a environ 2 à 2.3 milliards d'années, en produisant ~10¹¹ g an⁻¹ de NO_x, puis durant tout le Phanérozoïque avec une production annuelle atteignant les niveaux actuels.

- Ce travail a également permis de savoir si le changement d'oxydation de l'atmosphère terrestre au cours de son histoire a pu avoir une répercussion sur la fixation abiotique de l'azote, et consécutivement sur le développement des organismes vivants. Il a été démontré expérimentalement que :

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- L'évolution de l'atmosphère primitive, depuis un environnement riche en CO₂ vers un milieu plus abondamment constitué de N₂, a impliqué une diminution dans le taux de fixation d'azote par les éclairs de $\sim 6.5 \times 10^{11}$ g an⁻¹ dans l'Hadéen à $\sim 5.5 \times 10^9$ g an⁻¹ au début du Protérozoïque. Cette réduction a dû avoir provoqué une demande en azote réactif (crise de l'azote) ralentissant le développement des communautés microbiennes et incitant à l'émergence de la fixation biologique de l'azote, fonction biochimique développée par les plus anciens microorganismes terrestres, qui convertit l'azote moléculaire en ammoniac selon la réaction :



- L'augmentation de l'oxygène atmosphérique a conduit à un large approvisionnement en azote fixé disponible pour les écosystèmes terrestres qui se serait déroulé progressivement en deux étapes de croissance de la production d'oxydes d'azote, d'abord quand l'oxygène est apparu dans l'atmosphère avec des niveaux significatifs, puis lorsque ses concentrations ont subi une seconde augmentation importante, entre -1 milliard et -600 millions d'années. Dans le déroulement de l'évolution de la Terre, cette seconde phase d'enrichissement en azote réactif coïncide avec la révolution biologique du Cambrien. La colonisation des terres par les écosystèmes vivants s'intègre également dans cette phase, et ces coïncidences entre un accroissement conséquent d'azote utilisable par les organismes et le développement des formes vivantes complexes pourraient laisser présager qu'elles ont pu être liées.

L'hypothèse de la crise de l'azote, due à un changement dans l'atmosphère, et du déclenchement de la fixation biologique de l'azote lié à celle-ci, renforce l'idée que les perturbations environnementales qu'a pu subir notre planète au cours de son évolution aient pu stimuler des changements évolutifs chez les organismes vivants. C'est pourquoi l'étude de notre atmosphère passée et des processus chimiques qui ont pu s'y réaliser est importante car elle peut peut-être nous aider à comprendre certains événements qui ont marqué l'histoire de notre planète, comme les extinctions de certaines espèces vivantes.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Notre travail a pu avancer une nouvelle hypothèse quant à l'origine de la fixation biologique de N₂ qui est la crise de l'azote. La crise aurait pu durer approximativement 100 millions d'années. Cependant, cette durée peut-être surestimée si, finalement, après la diminution du CO₂ atmosphérique, l'azote a pu être fixé abiotiquement, sous forme de HCN, lors des processus photochimiques impliquant le méthane et l'azote. Dans une atmosphère riche en CH₄ les réactions principales de formation de HCN sont :



Mais leurs constantes de vitesses et leurs produits n'ont fait l'objet d'aucune étude expérimentale. Ces réactions ont été considérées similaires à la réaction :



(Yung *et al.*, 1984)

La vitesse de cette réaction a été mesurée mais les produits n'ont toujours pas été identifiés. Les données cinétiques actuelles suggèrent que la première réaction ne produit pas HCN, sinon CH et NH. Or, si le radical NH est formé, il conduit à la production de l'ammoniac. Par conséquent, la question de la fixation abiotique de l'azote dans les atmosphères riches en méthane reste irrésolue et nécessite une extension des recherches. Parmi elles, il serait envisageable d'estimer, par des mesures en laboratoire, les constantes de vitesses des réactions 55 et 56 et également d'étudier expérimentalement la formation de HCN à partir de CH₄ et N₂ pour de très faibles fractions molaires de méthane. Les expériences en laboratoire consisteraient à simuler les processus photochimiques qui mettent en jeu le méthane et l'azote et d'analyser les produits azotés. Ces expériences seraient réalisées pour une gamme de compositions atmosphériques CH₄ - N₂. Si HCN était formé, l'estimation de son taux de production pour différentes fractions molaires de CH₄, permettrait probablement de délimiter la production d'azote réactif dans une atmosphère réductrice constituée de CH₄ et N₂, et par conséquent de pouvoir déterminer plus exactement la durée de la crise de l'azote.

Quant à l'existence d'une crise de l'azote, cela pourrait être confirmé par des études phylogénétiques sur les organismes fixateurs d'azote.



Dans notre travail, nous avons suivi l'hypothèse que les taux de dissipation de l'énergie pour les éclairs et les décharges corona sont restés inchangés au cours de l'évolution atmosphérique et de l'histoire de la Terre. Etant donné qu'il n'existe aucune donnée sur les décharges électriques sur la Terre primitive, toutes les études réalisées jusqu'à présent se sont également basées sur cette hypothèse. Afin de pouvoir déterminer si cette estimation est

correcte, il serait peut-être intéressant de pouvoir développer un modèle numérique pour évaluer l'énergie globale qui aurait pu être dissipée par les éclairs et les processus corona dans l'atmosphère primitive. Un modèle atmosphérique climatologique serait peut-être le plus approprié. Il serait basé sur les conditions nécessaires pour la formation d'un orage local et consécutivement d'un éclair d'orage. Il prendrait en compte la température à la surface de la Terre supposée avoir dominé dans l'environnement primitif car la foudre est associée à l'activité convective qui dépend de cette température, également l'humidité ou plus exactement le contenu en vapeur d'eau, la composition (par exemple l'abondance en particules comme les aérosols), la structure et la dynamique de l'atmosphère, et puis aussi la masse continentale (sachant qu'elle a évolué au cours de l'histoire de la Terre).

La liste des prospectives n'étant pas exhaustive, le travail de recherche que j'ai réalisé peut être étendu à d'autres études comme :

- la simulation des hautes pressions de CO_2 (> 1 bar) supposées avoir constitué l'atmosphère primitive dans l'Hadéen (~ 4.5 à -3.8 milliards d'années). Ces expériences nécessiteraient un nouvel appareillage pouvant supporter de telles pressions.
- La simulation de mélanges ternaires $\text{CO}_2 - \text{N}_2 - \text{O}_2$, atmosphères intermédiaires entre les atmosphères "neutres" ($\text{CO}_2 - \text{N}_2$) et les atmosphères oxydées ($\text{O}_2 - \text{N}_2$).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abelson, P.H., 1966, Chemical Events on the Primitive Earth, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 55, n° 6, 1365-1372.
- Arculus, R. J., 1985, Oxidation Status of the Mantle: Past and Present, *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 13, 49-74.
- Badr, O., and Probert, S.D., 1993, Environmental Impacts of Atmospheric Nitrous Oxide, *Applied Energy*, 44, 197-231.
- Barnabas, J., Schwartz, R.M., and Dayhoff, M.O., 1982, Evolution of Major Metabolic Innovations in the Precambrian, *Origins of Life*, 12, 81-91.
- Bar-Nun, A., and Tauber, M., 1972, Thunder: Shock Waves in Pre-Biological Organic Synthesis, *Space Life Sci.*, 3, 254-259.
- Bar-Nun, A., and Shaviv, A., 1975, Dynamics of the Chemical Evolution of Earth's Primitive Atmosphere, *Icarus*, 24, 197-210.
- Battan, L.J., 1964, The Thunderstorm, A Signet Science Library book, the New American Library, New York, pp.25-31.
- Berner, R.A., and Petsch, S.T., 1998, The Sulphur Cycle and Atmospheric Oxygen, *Science*, 282, 1426-1427.
- Berner, R.A., 1999, Atmospheric Oxygen over Phanerozoic Time, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 10955-10957.
- Berner, R.A., Petsch, S.T., Lake, J.A., Beerling, D.J., Popp, B.N., Lane, R., Laws, E.A., Westley, M.B., Cassai, N., Woodward, F.I., Quick, W.P., 2000, Isotope Fractionation and Atmospheric Oxygen: Implications for Phanerozoic O₂ Evolution, *Science*, 287, 1630-1633.
- Bezdicsek, D.F., and Kennedy, A.C., 1998, Microorganisms in Action, J.M. Lynch & J.E. Hobbie, eds., Blackwell Scientific Publications.
- Bhetanabhotla, M.N., Crowell, B.A., Coucouvinos, A., Hill, R.D., and Rinker, R.G., 1985, Simulation of Trace Species Production by Lightning and Corona Discharge in Moist Air, *Atmospheric Environment*, 19, 1391-1397.
- Biazar, A.P., and McNider, R.T., 1995, Regional Estimate of Lightning Production of Nitrogen Oxides, *J. Geophys.Res.*, 100, 22.861-22.874.
- Bjerrum, C.J., and Canfield, E., 2002, Ocean Productivity before about 1.9 Gyr ago Limited by Phosphorus Adsorption onto Iron Oxides, *Nature*, 417, 159-162.

- Bockelee-Morvan, D., Gautier, D., Lis, D.C., Young, K., Keene, J., Phillips, T., Owen, T., Crovisier, J., Goldsmith, P.F., Bergin, E.A., Despois, D., Wootten, A., 1998, Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and its Implications for the Origin of Comets, *Icarus*, 133, 147-163.
- Borucki, W.J., Bar-Nun, A., Scarf, F.L., Cook II, A.F., and Hunt, G.E., 1982, Lightning Activity on Jupiter, *Icarus*, 52, 492-502.
- Borucki, W.J., and Chameides, W.L., 1984, Lightning: Estimates of the Rates of Energy Dissipation and Nitrogen Fixation, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 22, 363-372.
- Borucki, W.J., McKay, C.P., and Whitten, R.C., 1984, Possible Production by Lightning of Aerosols and Trace Gases in Titan's Atmosphere, *Icarus*, 60, 260-273.
- Borucki, W.J., McKenzie, R.L., McKay, C.P., Duong, N.D., and Boac, D.S., 1985, Spectra of Simulated Lightning on Venus, Jupiter and Titan, *Icarus*, 64, 221-232.
- Borucki, W.J., and McKay, C.P., 1987, Optical Efficiencies of Lightning in Planetary Atmospheres, *Nature*, 329, 509-510.
- Brandes, J.A., Boctor, N.Z., Cody, G.D., Cooper, B.A., Hazen, R.M., and Yoder Jr, H.S., 1998, Abiotic Nitrogen Reduction on the Early Earth, *Nature*, 395, 365-367.
- Brandvold, D.K., Martinez, P., and Dogruel, D., 1989, Polarity Dependence of N₂O Formation from Corona Discharge, *Atmos. Environ.*, 23, 1881-1883.
- Brandvold, D.K., Martinez, P., and Hipsh, R., 1996, Field Measurements of O₃ and N₂O Produced from Corona Discharge, *Atmos. Environ.*, 30, 973-976.
- Brasier, M.A., Green, O.R., Jephcoat, A.P., Kleppe, A.K. *et al.*, 2002, Questioning the Evidence for Earth's Oldest Fossils, *Nature*, 416, 76-81.
- Brocks, J.J., Logan, G.A., Buick, R., Summons, R.E., 1999, Archean Molecular Fossils and the Early Rise of Eukaryotes, *Science*, 285, 1033-1036.
- Campbell, I.H., and Taylor, S.R., 1983, No Water, no Granites – no Oceans, no Continents, *Geophysical Research Lett.*, 10, 1061-1064.
- Canfield, D.E., and Teske, A., 1996, Late Proterozoic Rise in Atmospheric Oxygen Concentration Inferred from Phylogenetic and Sulphur-Isotope Studies, *Nature*, 382, 127-132.
- Canfield, D.E., 1998, A New Model for Proterozoic Ocean Chemistry, *Nature*, 396, 450-453.
- Canuto, V.M., Levine, J.S., Augustsson, T.R., Imhoff, C.L., Giampapa, M.S., 1983, The Young Sun and the Atmosphere, and Photochemistry of the Early Earth, *Nature*, 305, 281-286.
- Chameides, W.L., and Walker, J.C.G., 1976, A Time-dependent Photochemical Model for Ozone Near the Ground, *J. Geophys. Res.*, 81, 413-420.

- Chameides, W.L., Stedman, D.H., Dickerson, P.R., Rusch, D.W., Cicerone, R.J., 1977, NO_x Production in Lightning, *J. Atmos. Sci.*, 34, 143-149.
- Chameides, W.L., 1979 (a), Effect of Variable Energy Input on Nitrogen Fixation in Instantaneous Linear Discharges, *Nature*, 277, 123-135.
- Chameides, W.L., 1979 (b), The Implications of CO Production in Electrical Discharges, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 287-290.
- Chameides, W.L., and Walker, J.C.G., 1981, Rates of Fixation by Lightning of Carbon and Nitrogen in Possible Primitive Atmospheres, *Origins of Life*, 11, 291-302.
- Chameides, W.L., Davis, D.D., Bradshaw, J., Rodgers, M., Sandholm, S., and Bai D.B., 1987, An Estimate of the NO_x Production Rate in Electrified Clouds based on NO Observations from the GTE/CITE 1 Fall 1983 Field Operation, *J. Geophys. Res.*, 92, D2, 2153-2156.
- Chang, S., Scattergood, T., Aronowitz, S., and Flores, J., 1979, Organic Chemistry on Titan, *Rev. Geophys. Space Phys.*, 17, 1923-1933.
- Chang, S., DesMarais, D., Mack, R., Miller, S.L., and Strathearn, G.E., 1983, Earth's Earliest Biosphere, Schopf, J.W., ed., Princeton University Press, pp.53.
- Chang, S., 1994, The Planetary Setting of Prebiotic Evolution, Early life on Earth, Nobel Symp. 84, Bengston, S., editors, Columbia Univ. Press, New York, pp. 10-23.
- Chyba, C., Thomas, P.J., Brookshaw, L., and Sagan, C., 1990, Cometary Delivery of Organic Molecules to the Early Earth, *Science*, 249, 366-373.
- Chyba, C., and Sagan, C., 1992, Endogenous Production, Exogenous Delivery and Impact-Shock Synthesis of Organic Molecules: An Inventory for the Origins of Life, *Nature*, 355, 125-132.
- Chyba, C., Owen, T.C., and Ip, W.I., 1994, Hazards due to Comets and Asteroids, Gehrels, T., ed., Univ. of Arizona Press, Tucson, pp. 9-58.
- Clarke, J.F., and Griffing, G.W., 1985, Aircraft Observations of Extreme Ozone Concentrations near Thunderstorms, *Atmos. Environ.*, 19, 1175-1179.
- Cloud, P.E., 1968, Atmospheric and Hydrospheric Evolution on the Primitive Earth, *Science*, 160, 729-736.
- Cloud, P.E., 1972, A Working Model of the Primitive Earth, *Am. J. Sci.*, 272, 537-548.
- Cloud, P.E., 1973, Paleocological Significance of Banded Iron Formations, *Econ. Geol.*, 68, 1135-1143.
- Cloud, P.E., 1976, Beginnings of Biospheric Evolution and Their Biochemical Consequences, *Paleobiology*, 2, 351-387.

- Collet, H., Bied, C., Mion, L., Taillades, J., and Commeyras, A., 1996, A new Simple and Quantitative Synthesis of α -amino-acid-N-carboxyanhydrides (oxalalidines-2,5-dione), *Tetrahedron Lett.*, 37, 9043-9046.
- Coppens, F., Berton, R., Bondiou-Clergenie, A., and Gallimberti, I., 1998, Theoretical Estimate of NO_x Production in Lightning Corona, *J. Geophys. Res.*, 103, 10.769-10.785.
- Crutzen, P., 1970, The Influence of Nitrogen Oxides on the Atmospheric Ozone Content, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 96, 320-325.
- Delsemme, A., 1994, Les Origines Cosmiques de la Vie, edition Flammarion, France, 385 pp.
- Des Marais, D.J., 1997, Isotopic Evolution of the Biochemical Carbon Cycle during the Proterozoic Eon, *Org. Geochem.*, 27, 185-193.
- Dickinson, R., and Cicerone, R., 1986, Future Global Warming from Atmospheric Trace Gases, *Nature*, 319, 109-115.
- Donohoe, K.G., Shair, F.H., Wulf, O.R., 1977, Production of O_3 , NO and N_2O in a Pulsed Discharge at 1 atm, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 16, 208-215.
- Doyle, M.P., and Mahapatro, S.N., 1984, Nitric Oxide Dissociation from Trioxodinitrate (II) in Aqueous Solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 106, 3678-3679.
- Drapcho, D.L., Sisterson, D., and Kumar, R., 1983, Nitrogen Fixation by Lightning Activity in a Thunderstorm, *Atmos. Environ.*, 17, 729-734.
- Durham, R., Schmunk, R.B., and Chamberlain, J.W., 1989, Comparative Analysis of the Atmospheres of Early Earth and Early Mars, *Adv. Space Res.*, 9, n°6, 139-142.
- Espinosa, J., Tolosa, S., and Olivares del Valle, F.J., 1985, Estudio Ab Initio sobre la Estabilidad y las Propiedades de los Dimeros $\text{H}_2\text{O-HNO}$, $\text{HNO-H}_2\text{O}$ y $\text{HON-H}_2\text{O}$, *Acta Cient. Compostelana*, 22, 47-63.
- Ette, A.I.I., and Utah, E.U., 1973, Studies of Point-charge Characteristics in the Atmosphere, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 35, 1799-1809.
- Franzblau, E., 1988, Nitrogen Oxides Produced from Lightning, Ph.D. Dissertation, N.M. Inst. of Min. and Technol., Socorro.
- Franzblau, E., and Popp, C.J., 1989, Nitrogen Oxides Produced from Lightning, *J. Geophys. Res.*, 94, 11,089-11,104.
- Goldenbaum, G.C., and Dickerson, R.R., 1993, Nitric Oxide Production by Lightning Discharges, *J. Geophys. Res.*, 98, N°D10, 18,333-18,338.
- Grandstaff, D.E., 1980, Origin of Uraniferous Conglomerates at Elliot Lake, Canada, and Witwatersrand, South Africa: Implications on Oxygen in the Precambrian Atmosphere, *Precambrian Research*, 13, 1-26.

- Griffing, G.W., 1977, Ozone and Oxides of Nitrogen Production during Thunderstorms, *J. Geophys. Res.*, 82, 943-950.
- Harland, W.B., and Hacker, J.L.F., 1966, "Fossil" Lightning Strikes 250 Million Years Ago, *Adv. Sci.*, 22, 663-671.
- Hart, M.H., 1978, The Evolution of the Atmosphere of the Earth, *Icarus*, 33, 23-39.
- Henderson-Sellers, A., Benlow, A., and Meadows, A.J., 1980, The Early Atmospheres of the Terrestrial Planets, *Q. Jl R. Astr. Soc.*, 21, 74-81.
- Hill, R.D., 1979, On the Production of Nitric Oxide by Lightning, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 945-947.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., and Wilson, H.D., 1980, Atmospheric Nitrogen Fixation by Lightning, *J. Atmos. Sci.*, 37, 179-193.
- Hill, R.D., and Rinker, R.G., 1981, Production of Nitrate Ions and others Trace Species by Lightning, *J. Geophys. Res.*, 86, 3203-3209.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., and Coucouvinos, A., 1984, Nitrous Oxide Production by Lightning, *J. Geophys. Res.*, 89, 1411-1421.
- Hill, R.D., Rahmin, I., and Rinker, R.G., 1988, Experimental Study of the Production of NO, N₂O, and O₃ in a Simulated Atmospheric Corona, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1264-1269.
- Holland, H.D., 1962, Models for the Evolution of the Earth's Atmosphere, Petrologic Studies: A Volume to Honor A.F. Buddington, Engel, A.E.J., James, H.L., Leonard, B.F., Eds., Geol. Soc. Am., New York, pp.447-477.
- Holland, H.D., 1978, The Chemistry of the Atmosphere and Oceans, Wiley, New York, Inc., 329 pp.
- Holland, H. D., 1984, The Chemical Evolution of the Atmosphere and Oceans, Princeton University Press, Princeton, N. J., pp.1-582.
- Holland, H.D., 1995, Early Proterozoic Atmospheric Change, Early Life on Earth, Bengtson, S., ed., Columbia Univ. Press, New York, pp. 237-244.
- Holland, H. D., 1999, When did the Earth's Atmosphere Become Oxidic? A Reply, *Geochem. News*, 100, 20-22.
- Hunten, D.M., 1993, Atmospheric Evolution of the Terrestrial Planets, *Science*, 259, 915-919.
- Jebens, D.S., Lakkaraju, H.S., McKay, C.P., and Borucki, W.J., 1992, Time Resolved Simulation of Lightning by LIP, *Geophys. Res. Lett.*, 19, 273-276.
- Junge, C.E., Schidlowski, M., Eichmann, R., and Pietrek, H., 1975, Model Calculations for the Terrestrial Carbon Cycle: Carbon Isotope Geochemistry and the Evolution of Photosynthetic Oxygen, *J. Geophys. Res.*, 80, 4542-4552.

- Kargel, J.S., and Lewis, J.S., 1993, The Composition and Early Evolution of Earth, *Icarus*, 105, 1-25.
- Karhu, J.A., and Holland, H.D., 1996, Carbon Isotopes and the Rise of Atmospheric Oxygen, *Geology*, 24, 867-870.
- Kasting, J.F., and Walker, J.C.G., 1981, Limits on Oxygen Concentrations in the Prebiological Atmosphere and the Rate of Abiotic Fixation of Nitrogen, *J. Geophys. Res.*, 86, 1147-1158.
- Kasting, J.F., Zahnle, K.J., and Walker, J.C.G., 1983, Photochemistry of Methane in the Earth's Early Atmosphere, *Precambrian Res.*, 20, 121-148.
- Kasting, J.F., Pollack, J.B., and Ackerman, T.P., 1984 (a), Response of Earth's Atmosphere to Increases in Solar Flux and Implications for Loss of Water from Venus, *Icarus*, 57, 335-355.
- Kasting, J.F., Pollack, J.B., and Crisp, D., 1984 (b), Effect of High CO₂ Levels on Surface Temperature and Atmospheric Oxidation State of Early Earth, *J. Atmos. Chem.*, 1, 403-428.
- Kasting, J.F., and Ackerman, T.P., 1986, Climate Consequences of Very High Carbon Dioxide Levels in the Earth's Early Atmosphere, *Science*, 234, 1383-1385.
- Kasting, J.F., 1987, Theoretical Constraints on Oxygen and Carbon Dioxide Concentrations in the Precambrian Atmosphere, *Precambrian Res.*, 34, 205-228.
- Kasting, J.F., 1988, Runaway and Moist Greenhouse Atmospheres and the Evolution of Earth and Venus, *Icarus*, 74, 472-494.
- Kasting, J.F., and Toon, O.B., 1989, Climate Evolution on the Terrestrial Planets, Part III: Terrestrial Planets, Origin and Evolution of Planetary and Satellite Atmospheres, Atreya, S.K., Pollack, J.B., Matthews, M.S., Editors, The University of Arizona Press, pp. 422-449.
- Kasting, J.F., 1990, Bolide Impacts and the Oxidation State of Carbon in the Earth's Early Atmosphere, *Origins Life Evol. Biosphere.*, 20, 199-231.
- Kasting, J.F., 1993, Earth's Early Atmosphere, *Science*, 259, 920-926.
- Kasting, J.F., Egglar H.D., and Raeburn, S.P., 1993, Mantle Redox Evolution and the Oxidation State of the Archean Atmosphere, *J. Geol.*, 101, 245-257.
- Kasting, J.F., Pavlov, A.A., and Siefert, J.L., 2001, A Coupled Ecosystem-Climate Model for Predicting the Methane Concentration in the Archean Atmosphere, *Origins Life and Evol. Biosphere.*, 31, 271-285.

- Khiel, J.T., and Dickinson, R.E., 1987, A Study of the Radiative Effects of Enhanced Atmospheric CO₂ and CH₄ on Early Earth Surface Temperatures, *J. Geophysical Res.*, 92, N° D3, 2991-2998.
- Klein, C. and Beukes, N.J., 1992, The Proterozoic Biosphere: A Multidisciplinary Study, Schopf, J.W., and Klein, C., eds., Cambridge Univ. Press, Cambridge, pp.139-146.
- Kobayashi, K., Kaneko, T., Saito, T., and Oshima, T., 1998, Amino Acid Formation in Gas Mixtures by High-Energy Particle Irradiation, *Origins Life Evol. Biosph.*, 28, 155-165.
- Kuhn, W.R., and Atreya, S.K., 1979, Ammonia Photolysis and the Greenhouse Effect in the Primordial Atmosphere of the Earth, *Icarus*, 37, 207-213.
- Kump, L.R., Kasting, J.F., and Barley, M.E., 2001, Rise of Atmospheric Oxygen and "the Upside-Down" Archean Mantle, *Geochem. Geophys. Geosyst., Research Letter*, 2, paper number 2000GC000114.
- Lange, M.A., and Ahrens, T.J., 1982, The Evolution of an Impact-Generated Atmosphere, *Icarus*, 51, 96-120.
- Lasaga, A. C., Holland, H. D., Dwyer, M. J., 1971, Primordial oil Slick, *Science*, 174, 53-55.
- Latham, J., and Stromberg, I.M., 1977, Point discharge, Lightning, Golde, R.H., Academic Press, London, vol. 1, pp. 99-117.
- Lawrence, M.G., Chameides, W.L., Kasibhatla, P.S., Levy II, H., and Moxim, W., 1995, Lightning and Atmospheric Chemistry: The Rate of Atmospheric NO Production, Handbook of Atmospheric Electrodynamics, Volland, H., ed., CRC Press, Boca Raton, pp. 189-202.
- Lecuyer, C., and Ricard, Y., 1999, Long-term fluxes and Budget of Ferric Iron: Implication for the Redox States of the Earth's Mantle and Atmosphere, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 165, 197-211.
- Levine, J.S., Hughes, R.E., Chameides, W.L., Howell, W.E., 1979, N₂O and CO Production by Electrical Discharges: Atmospheric Implications, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 557-559.
- Levine, J.S., Brooke, R.R., Shaw, E.F., and Chameides, W.L., 1981 (a), Aircraft Measurements of N₂O Enhancement in Thunderstorms Lightning (abstract), EOS, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 62, 290.
- Levine, J.S., Rogowski, R.S., Gregory, G.L., Howel, W.E., And Fishman, J., 1981 (b), Simultaneous Measurements of NO_x, NO, and O₃ Production in a Laboratory Discharge; Atmospheric Implications, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 357-360.
- Levine, J.S., Gregory, G.L., Harvey, G.A., Howell, W.E., Borucki, W.J., Onvill, R.E., 1982, Production of Nitric Oxide by Lightning on Venus, *Geophys. Res. Lett.*, 9, 893-896.

- Levine, J.S., 1982, The Photochemistry of the Paleoatmosphere, *J. Molec. Evol.* (Special Harold C. Urey Memorial Issue), 18, n°3, 161-172.
- Levine, J.S., Angustsson, T.R., and Natarajan, M., 1982, The Prebiological Paleoatmosphere: Stability and Composition, *Origins of Life*, 12, n°3, 245-259.
- Levine, J.S., and Shaw Jr., E.F., 1983, In situ Aircraft Measurements of Enhanced Levels of N₂O Associated with Thunderstorm Lightning, *Nature*, 303, 312-314.
- Lewis, J.S. and Prinn, R.G., 1984, Planets and Their Atmospheres: Origin and Evolution, Donn, W.L., eds, Academic Press, Inc., London, pp. 198-264.
- Lhermitte, R., and Williams, E., 1983, Cloud Electrification, *Reviews of Geophysics and Space Physics*, 21, n°5, 984-992.
- Liaw, Y.P., Sisterson, D.L., and Miller, N.L., 1990, Comparison of Field, Laboratory, and Theoretical Estimates of Global Nitrogen Fixation by Lightning, *J. Geophys. Res.*, 95, 22,489-22,494.
- Lin, S.C., 1954, Cylindrical Shock Waves Produced by Instantaneous Energy Release, *J. Appl. Phys.*, 25, 54-57.
- Logan, J.A., 1983, Nitrogen Oxides in the Troposphere: Global and Regional Budgets, *J. Geophys. Res.*, 88, 10,785-10,807.
- Lunine, J.I., 1999, Earth: Evolution of a Habitable World, Cambridge University Press, 319 pp.
- Malan, D.J., 1952, Les Décharges dans L'air et la charge Inférieure Positive d'un Nuage Orageux, *Ann. Geophys.*, 8, pp. 385-401.
- Malan, D.J., 1963, Physics of Lightning, The English Universities Press Ltd., London, pp. 68-75.
- Mancinelli, R.L., and McKay, C.P., 1988, The Evolution of Nitrogen Cycle, *Origins Life Evol. Biosphere.*, 18, 311-325.
- Martin, M.A., and Krider, E.P., 1989, Natural and Artificially Initiated Lightning, *Science*, 246, 457-454.
- Martinez, P., and Brandvold, D.K., 1996, Laboratory and Field Measurements of NO_x Produced from Corona Discharge, *Atmos. Environ.*, 30, 4177-4182.
- Mathez, E. A., 1984, Influence of Degassing on Oxidation States of Basaltic Magmas, *Nature*, 310, 371-375.
- Matsui, T., and Abe, Y., 1986, Evolution of an Impact-Induced Atmosphere and Magma Ocean on the Accreting Earth, *Nature*, 319, 303-305.
- Maurette, M., Duprat, J., Engrand, C., Gounelle, M., Kurat, G., Matrajt, G., Toppani, A., 2000, Accretion of Neon, Organics, CO₂, Nitrogen and Water from Large

- Interplanetary Dust Particles on the Early Earth, *Planetary and Space Science*, 48, 1117-1137.
- McElroy, M., and McConnell, J., 1971, Nitrous Oxide: A Natural Source of Stratospheric NO, *J. Atmos. Sci.*, 28, 1095-1098.
- McKay, C.P., and Borucki, W.J., 1997, Organic Synthesis in Experimental Impact Shocks, *Science*, 276, 390-393.
- McKay, C.P., Lorenz, R.D., and Lunine, J.I., 1999, Analytic Solutions for the Antgreenhouse Effect: Titan and the Early Earth, *Icarus*, 137, 56-61.
- McKenzie, R.L., and Arnold, J.O., 1967, Experimental and Theoretical Investigation of the Chemical Kinetics and Nonequilibrium CN Radiation behind Shock Waves in CO₂-N₂ Mixtures, *AIAA*, paper N° 67-322.
- Meier, R., Owen, T.C., Matthews, H.E., Jewitt, D.C., Bockelee-Morvan, D., Biver, N., Crovisier, J., Gautier, D., 1998 (a), A Determination of the H₂O/HDO Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp), *Science*, 279, 842-844.
- Meier, R., Owen, T.C., Jewitt, D.C., Matthews, H.E., Senay, M., Biver, N., Bockelee-Morvan, D., Crovisier, J., Gautier, D., 1998 (b), Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Detection of DCN, *Science*, 279, 1707-1710.
- Melosh, H.J., Vickery, A.M., and Tonks, W.B., 1993, Impacts and the Early Environment and Evolution of the Terrestrial Planets, Protostars and Planets III, Levy, E.H. & Lunine, J.I., eds., University of Arizona Press, Tucson, pp. 1339-1370.
- Miller, S.L., 1953, The Production of Amino Acids under Possible Primitive Earth Conditions, *Science*, 117, 528-529.
- Miller, S.L., and Urey, H.C., 1959, Organic Compound Synthesis on the Primitive Earth, *Science*, 130, 245-251.
- Miller, S.L., and Orgel, L.E., 1974, The Origins of Life on Earth, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 55 pp.
- Moore, C.B., and Vonnegut, B., 1977, The Thundercloud, Lightning, Golde, R.H., Academic Press, London, vol.1, pp. 78-79.
- Mojzsis, S.J., Arrhenius, G., McKeegan, K.D., Harrison, T.M., Nutman, A.P., and Friend, C.R.L., 1996, Evidence for Life on Earth Before 3,800 Million Years ago, *Nature*, 384, 55-59.
- Navarro-González, R., Molina, M.J., and Molina, L.T., 1998, Nitrogen Fixation by Volcanic Lightning in the Early Earth, *Geophys. Res. Lett.*, 25, n°16, 3123-3126.

- Navarro-González, R., Molina, M.J., and Molina, L.T., 2000, The Chemistry of Archean Volcanic Lightning, The Role of Radiation on the Origins of Life, Akaboshi, M., Fujii, Navarro-González, R., eds., Kyoto Univ. Press.
- Navarro-González, R., Villagrán-Muniz, M., Sobral, H., Molina, L.T., and Molina, M.J., 2001 (a), The Physical Mechanism of Nitric Oxide Formation in Simulated Lightning, *Geophys. Res. Lett.*, 28, N° 20, 3867-3870.
- Navarro-González, R., McKay, C.P., Nna Mvondo, D., 2001 (b), A Possible Nitrogen Crisis for Archaean Life due to Reduced Nitrogen Fixation by Lightning, *Nature* 412, 61-64.
- Newsom, H.E., and Sims, K.W.W., 1991, Core Formation during Early Accretion of the Earth, *Science*, 252, 926- 933.
- Nna Mvondo, D., Navarro-González, R., McKay, C.P., Coll, P., and Raulin, F., 2001, Production of Nitrogen Oxides by Lightning and Coronae Discharges in Simulated Early Earth, Venus and Mars Environments, *Adv. Space Res.*, 27, N°2, 217-223.
- Nna Mvondo, D., Navarro-González, Raulin, F., and Coll, P., en **préparation**, Nitrogen Fixation by Simulated Corona Discharge in the Early Precambrian Earth.
- Noxon, J.F., 1976, Atmospheric Nitrogen Fixation by Lightning, *Geophys. Res. Lett.*, 3, 463-465.
- Noxon, J.F., 1978, Tropospheric NO₂, *J. Geophys. Res.*, 83, 3051-3057.
- Owen, T., Cess, R.D., Ramanathan, V., 1979, Early Earth: An enhanced Carbon Dioxide Greenhouse to Compensate for Reduced Solar Luminosity on Early Earth, *Nature*, 277, 610-642.
- Owen, T., 1992, The Composition and Early History of the Atmosphere of Mars, Mars, Keiffer, H.H., et al., eds, University of Arizona Press, Tucson, pp. 818-834.
- Owen, T., and Bar-Nun, A, 1995, Comet, Impacts and Atmospheres, *Icarus*, 116, 215-216.
- Pavlov, A.A., Kasting, J.K., Brown, L.L., Rages, K.A., and Freedman, R., 2000, Greenhouse Warming by CH₄ in the Atmosphere of the Early Earth, *J. Geophys. Res.*, 105, 11981-11990.
- Peyrous, R., and Lapeyre, R.M., 1982, Gaseous Products Created by Electrical Discharges in the Atmospheric and Condensation Nuclei Resulting from Gaseous Phase Reactions, *Atmos. Environ.*, 16, 959-968.
- Picone, J.M., Boris, J.P., Greig, J.R., Raleigh, M., and Fernsler, R.F., 1981, Convective Cooling of Lightning Channels, *J. Atmos. Sci.*, 38, 2056-2062.
- Pinto, J.P., Glastone, G.R., Yung, Y.L., 1980, Photochemical Production of Formaldehyde in Earth's Primitive Atmosphere, *Science*, 210, 183-185.

- Prasad, S.S., 1994, Natural Atmospheric Sources and Sinks of Nitrous Oxide, 1. An Evaluation based on 10 Laboratory Experiments, *J. Geophys. Res.*, 99, 5285-5294.
- Price, C., Penner, J., and Prather, M., 1997, NO_x from Lightning. 1. Global Distribution based on Lightning Physics, *J. Geophys. Res.*, 102, 5929-5941.
- Rasmussen, B., and Buick, R., 1999, Redox State of the Archean Atmosphere: Evidence from Detrital Heavy Minerals in ca. 3250-2750 Ma Sandstones from the Pilbara Craton, Australia, *Geology*, 27, n°2, 115-118.
- Raven, J.A., and Yin, Z.H., 1998, The Past, Present and Future of Nitrogenous compounds, in the Atmosphere, and their Interactions with Plants, *New Phytol.*, 139, 205-219.
- Ridley, B.A., Carroll, M.A., Gregory, G.L., 1987, Measurements of Nitric Oxide in the Boundary Layer and Free Troposphere over the Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, 92, 2025-2047.
- Rye, R., Kuo, P.H., and Holland, H.D., 1995, Atmospheric Carbon Dioxide Concentrations Before 2.2 Billions Years ago, *Nature*, 378, 603-605.
- Rye, R., and Holland, H.D., 1998, Paleosols and the Evolution of Atmospheric Oxygen: A Critical Review, *American Journal of Science*, 298, 621-672.
- Sagan, C., and Mullen, G., 1972, Earth and Mars: Evolution of the Atmospheres and Surface Temperatures, *Science*, 177, 52-56.
- Sagan, C., and Chyba, C., 1997, The Early Faint Sun Paradox: Organic Shielding of Ultraviolet-labile Greenhouse Gases, *Science*, 276, 1217-1221.
- Scattergood, T.W., McKay, C.P., Borucki, W.J., Giver, L.P., Van Ghysseghem, H., Parris, J.E., and Miller, S.L., 1989, Production of Organic Compounds in Plasmas: A Comparison among Electric Sparks, Laser-Induced Plasmas, UV Light, *Icarus*, 81, 413-428.
- Schidlowski, M., 1971, Probleme der Atmosphaerischen Evolution im Praekambrium, *Geol. Rundsch.*, 60, 1351-1384.
- Schidlowski, M., 1978 (a), Achaean Atmosphere and Evolution of the Terrestrial Oxygen Budget, The Early History of the Earth: The Atmosphere, Windley, B.F., ed., John Wiley & Sons, London, pp.525-535.
- Schidlowski, M., 1978 (b), Evolution of the Earth's Atmosphere: Current State and Exploratory Concepts, *Origin of Life*, 3-20.
- Schidlowski, M., Hayes, J.M., Kaplan, I.R., 1983, Isotopic Inferences of Ancient Biochemistries: Carbon, Sulfur, Hydrogen and nitrogen, Earth Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution, Schopf, J.W., ed., Princeton Univ. Press, Princeton, N.J., pp. 149-186.

- Schopf, J.W., 1983, Earth's Earliest Biosphere: Its Origin and Evolution, Schopf, J.W., ed., Princeton University Press, Princeton, N.J., pp. 1-543.
- Schopf, J.W., 1993, Microfossils of the Early Archean Apex Chert; New Evidence of the Antiquity of Life, *Science*, 260, 640-646.
- Schopf, J.W., 1999, Tracing the Roots of the Universal Tree of Life, The Molecular Origins of Life: Assembling Pieces of the Puzzle, Brack, A., Ed., Cambridge University Press, pp. 355.
- Schopf, J.W., 2000, Prokaryotic Development, Brun, Y.V., and Shinkets, L.J., eds., American Society of Microbiology, Washington DC, 105-129.
- Schopf, J.W., Kudryavtsev, A.B., Agresti, D.G., Wdowiak, T.J., and Czaja, A.D., 2002, Laser-Raman Imagery of Earth's Earliest Fossils, *Nature*, 416, 73-76.
- Schonland, B.F.J, 1928, The Interchange of Electricity Between Thunderclouds and the Earth, *Proc. R. Soc. A*, 118, 252-262.
- Schonland, B.F.J, 1953, Atmospheric Electricity, Methuen, London.
- Shantla, A., and Moore, C.B., 1972, Ozone and Point Discharge Measurements under Thunderclouds, *J. Geophys. Res.*, 77, 4500-4510.
- Signer, P., and Suess, H.E., 1963, Earth Science and Meteoritics, Geiss, J., and Goldberg, E.D., eds., North Holland, Amsterdam, 241 pp.
- Sobral, H., Villagrán-Muniz, M., Navarro-González, R., and Raga, A.C., 2000, Temporal Evolution of the Shock Wave and Hot Core Air in Laser Induced Plasma, *Applied Physics Lett.*, 77, n° 20, 3158-3160.
- Spinks, J.W.T., and Woods, R.J., 1990, Introduction to Radiation Chemistry, Third Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- Stark, M.S., Harrison, J.T.H., and Anastasi, C., 1996, Formation of Nitrogen Oxides by Electrical Discharges and Implications for Atmospheric Lightning, *J. Geophys. Res.*, 101, 6963-6969.
- Stevenson, D.J., 1990, Origin of the Earth, Newsom, H.E., and Jones, J.H., eds, Oxford University Press, New York, pp. 231-249.
- Stribling, R., and Miller, S.L., 1987, Electric Discharge Synthesis of HCN in Simulated Jovian Atmospheres, *Icarus*, 72, 48-52.
- Stromberg, I.M., 1971, Point Discharge Current Measurements in a Plantation of Spruce Trees using a new Pulse Technique, *J. Atmos. Terr. Phys.*, 33, 485-495.
- Summer, D.P., and Chang, S., 1993, Prebiotic Ammonia from Reduction of Nitrite by Iron (II) on the Early Earth, *Nature*, 365, 630-633.

- Summons, R.E., Powell, T.G., and Boreham, C.J., 1988, Petroleum Geology and Geochemistry of the Middle Proterozoic McArthur Basin, Northern Australia; III, Composition of Extractable Hydrocarbons, *Geoch. Cosmochim. Acta*, 52, 1747-1763.
- Tappan, H., 1974, Molecular Oxygen in Biology, Hayaishi, O., ed., North Holland, Amsterdam, 81 pp.
- Taylor, S.R., and McLennan, S.M., 1995, The Geochemical Evolution of the Continental Crust, *Reviews of Geophysics*, 33, 241-265.
- Toupance, G., 1973, Etude de l'Evolution sous Apport d'Energie de Modèles de l'Atmosphère Primitive de la Terre, Thèse de Doctorat d'Etat ès-Sciences Physiques, Université Paris VI.
- Towe, K.M., 1985, Habitability of the Early Earth: Clues from the Physiology of Nitrogen Fixation and Photosynthesis, *Origins of Life*, 15, 235-250.
- Tuck, A.F., 1976, Production of Nitrogen Oxides by Lightning Discharges, *Q. J. R. Meteorol. Soc.*, 102, 749-755.
- Uman, M.A., and Voshall, R.E., 1968, Time Interval between Lightning Strokes and the Initiation of Dart Leaders, *J. Geophys. Res.*, 73, 497-506.
- Uman, M.A., 1984, Lightning, Dover Publications, Inc., New York.
- Uman, M.A., 1986, All About Lightning, Dover Publications, Inc., New York.
- Uman, M.A., 1987, The Lightning Discharge, Academic Press, Inc., Orlando, Florida, Harcourt Brace Jovanovich, publishers, 377 pp.
- Uman, M.A., and Krider, E.P., 1989, Natural and Artificially Initiated Lightning, *Science*, 246, 457-464.
- Urey, H.C., 1951, The Origin and Development of the Earth and other Terrestrial Planets, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1, 209-277.
- Urey, H.C., 1952 (b), On the Early Chemical History of the Earth and the Origin of Life, *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 38, 351-363.
- Urey, H.C., 1952 (a), The Planets, Yale Univ. Press, New Haven, 245 pp.
- Van Zuilen, M.A., Lepland, A., and Arrhenius, G., 2002, Reassessing the Evidence for the Earliest Traces of Life, *Nature*, 418, 627-630.
- Von Liebig, J., 1827, Une Note sur la Nitrification, *Ann. Chem. Phys.*, 35, 329-333.
- Walker, J.C.G., 1976, The Early History of the Earth, Windley, B., ed., Wiley, London, 537 pp.
- Walker, J.C.G., 1977, Evolution of the Atmosphere, Macmillan Publishing Co., Inc., New York, pp.179-273.
- Walker, J.C.G., 1982, *Precambrian Res.*, 17, 147.

- Walker, J.C.G., Klein, C., Schidlowski, M., Schopf, J. W., 1983, Environmental Evolution of the Archean - Early Proterozoic Earth, Earth's Earliest Biosphere, Schopf, J. W., ed., Princeton University Press, Princeton, pp. 260-290.
- Walker, J.C.G., 1985, Carbon Dioxide on the Early Earth, *Origins Life Evol. Biosphere*, 16, 117-127.
- Wang, Y., DeSilva, A.W., Goldenbaum, G.C., and Dickerson, R.R., 1998, Nitric Oxide Production by Simulated Lightning: Dependence on Current, Energy, and Pressure, *J. Geophys. Res.*, 103, n° D15, 19,149-19,159.
- Woeller, F., and Ponnampertuma, C., 1969, Organic Synthesis in a Simulated Jovian Atmosphere, *Icarus*, 10, 386-392.
- Yapp, C.J., 1996, The Abundance of Fe(CO₃)OH in Goethite and a Possible Constraint on Minimum Atmospheric Oxygen Partial Pressures in the Phanerozoic, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, n°22, 4397-4402.
- Yung, Y.L., and McElroy, M.B., 1979, Fixation of Nitrogen in the Prebiotic Atmosphere, *Science*, 203, 1002-1004.
- Yung, Y.L., Allen, M., and Pinto, J.P., 1984, Photochemistry of the Atmosphere of Titan, *Astrophys. J. Suppl. Ser.*, 203, 465-506.
- Zahnle, K. J., 1986, Photochemistry of Methane and the Formation of Hydrocyanic Acid (HCN) in the Earth's Early Atmosphere, *J. Geophys. Res.*, 91, n°D2, 2819-2834.
- Zahnle, K. J., Kasting, J.F., Tollack, J.B., 1988, Evolution of a Steam Atmosphere during Earth Accretion, *Icarus*, 74, 62-97.
- Zel'dovich, Y.B., and Raizer, Y.P., 1966, Physics of the Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena, Academic Press, New York, 464 pp.
- Zipf, E.C., and Dubin, M., 1976, Laboratory Studies on the Formation of NO_x Compounds and Ozone by Lightning, EOS, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 57, 965.
- Zipf, E.C., 1980, A Laboratory Study on the Formation of Nitrous Oxide by the Reaction $N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2 \rightarrow N_2O + O$, *Nature*, 287, 523-524.

ANNEXES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANNEXE 1- TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A.1.1- GAZ ET PRODUITS UTILISÉS POUR LA SIMULATION

Le tableau ci-contre reporte la liste des gaz qui ont été utilisés durant les expériences en laboratoire, pour préparer les mélanges gazeux, pour réaliser l'analyse chromatographique couplée aux spectrométries de masse et infrarouge (CPG-SM-IRTF), et pour effectuer les étalonnages.

	GAZ	PURETE	PROVENANCE
Mélanges gazeux	N ₂	99.999 %	PRAXAIR
	CO ₂	99.99 %	PRAXAIR
	O ₂	99.99 %	PRAXAIR
CPG-SM-IRTF	He	Grade chromatographique	PRAXAIR
	N ₂	99.999 %	PRAXAIR
Etalonnages	NO	390 ppm NO dans N ₂ Grade standard primaire	PRAXAIR
	N ₂ O	99.99 %	PRAXAIR

Les produits autres que les gaz utilisés lors des expériences sont :

- l'azote liquide (PRAXAIR) pour réaliser notamment des pièges cryogéniques, et pour alimenter constamment le spectromètre infrarouge.
- solution sulfonitrique 1 : 1, pour laver le réacteur de décharge corona (détails dans A.1.2).

A.1.2- NETTOYAGE DES REACTEURS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Le réacteur utilisé pour la simulation de la décharge d'éclair est nettoyé simplement avec de l'eau distillée (3 à 4 rinçages) puis séché dans un four à 300 °C pendant 12 heures environ.

Pour le réacteur utilisé pour la simulation des décharges corona on procède à un nettoyage plus approfondi dû à la présence de 2 électrodes. Le réacteur se nettoie avec une solution sulfo-nitrique 1 : 1. Cette solution est un mélange de 300 ml d'acide nitrique HNO_3 à 15 % et de 300 ml d'acide sulfurique H_2SO_4 concentré. Cette solution est introduite à l'aide d'une pipette graduée dans le réacteur puis laissée reposée dans ce récipient pendant 12 heures approximativement. On évacue alors la solution du réacteur puis il est rincé plusieurs fois avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau bi-distillée. Le réacteur est alors mis à sécher dans un four à $100\text{ }^\circ\text{C}$ durant 2 jours afin qu'il n'y ait plus aucune trace d'humidité.

Une fois les réacteurs nettoyés et séchés, on fait le vide dans ceux-ci par l'intermédiaire de la rampe à vide jusqu'à obtenir une pression de l'ordre de 10^{-4} mbar. Puis on remplit les réacteurs du mélange gazeux désiré à une pression de 1 bar et on les évacue à nouveau jusqu'à 10^{-4} mbar, afin d'éviter d'éventuelles contaminations du système. Dans le cas particulier du réacteur de décharge corona, il peut parfois rester des traces d'acides sur les électrodes, dans ce cas on réalise un second nettoyage du réacteur en irradiant, durant environ 6 heures, le mélange gazeux qui sera ultérieurement utilisé pour la simulation.

A.1.3- DETERMINATION DES VOLUMES DES REACTEURS

Pour déterminer le volume d'un réacteur, on doit tout d'abord faire le vide dans ce réacteur ($\sim 5 \times 10^{-4}$ mbar) par l'intermédiaire de la rampe à vide. Puis on pèse le réacteur (masse m_1). Dans une seconde étape, on remplit ce même réacteur avec de l'air sec (masse moléculaire molaire $M_a = 28.975$ g / mole), à une pression de 500 mbar (P), et on le pèse à nouveau (masse m_2). La différence des masses m_1 et m_2 correspond à la masse de l'air à l'intérieur du réacteur (masse m_a). Le volume du réacteur (V) se calcule ensuite en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits :

$$P \times V = n \times R \times T \quad \text{soit} \quad V = (n \times R \times T) / P \quad \text{ou} \quad V = [(m_a / M_a) \times R \times T] / P$$

P = Pression du gaz à l'intérieur du réacteur (bar)

V = Volume du réacteur (L)

n = Nombre de mole (mol)

= Masse de l'échantillon m_a (g) / masse moléculaire molaire M_a (g mol^{-1})

R = Coefficient de proportionnalité = constante des gaz parfaits

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$= 0.0820568 \text{ L.atm.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

T = Température à laquelle se réalise la mesure (K) = 293 K

Pour le réacteur de décharge d'éclair on obtient alors un volume de 1.08 litres.

Pour le réacteur de décharge corona, le volume est de 0.48 litres.

A.1.4- CALORIMETRIE : DETERMINATION DE L'ENERGIE DISSIPEE DANS LE REACTEUR DE DECHARGE D'ECLAIRS DURANT L'IRRADIATION PAR PLASMA INDUIT PAR LASER

La calorimétrie consiste à mesurer, en fonction du temps, la variation de la température des électrodes insérées dans le réacteur qui correspond à la température du gaz ou mélange gazeux à l'intérieur de ce ballon de verre. Cette mesure est rendue possible grâce à un montage spécifique. La figure A.1 représente le dispositif de calorimétrie qui a été conçu pour réaliser ces mesures.

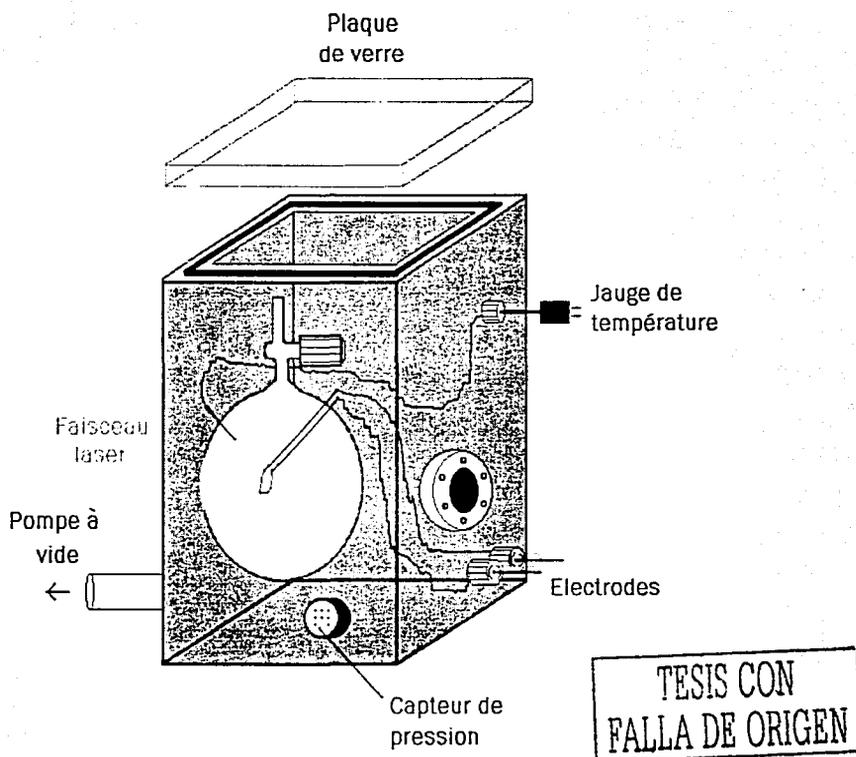
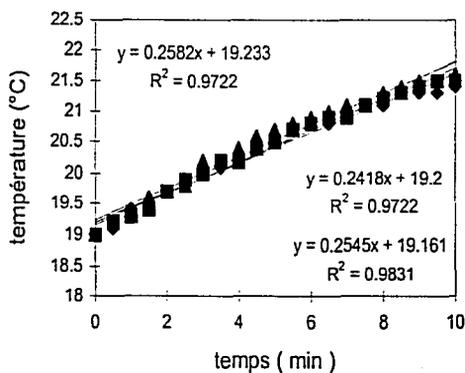


Fig. A.1- Schéma du dispositif de calorimétrie conçu pour calibrer l'énergie déposée dans le réacteur de décharges d'éclairs simulées par plasma induit par laser.

Deux sortes de mesures calorimétriques ont été effectuées, celles avec le laser et celle avec un générateur de tension. La calorimétrie avec le laser a consisté à mesurer la température dans le réacteur toutes les 60 secondes pendant 10 min, en irradiant tous les mélanges gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ avec le laser fixé à une tension de 1.3 kV. Ci-dessous, dans le graphe A.1, une représentation graphique des mesures obtenues pour la composition 50 % CO_2 dans N_2 .

Calorimétrie avec le laser pour le mélange 50 % CO_2 dans N_2

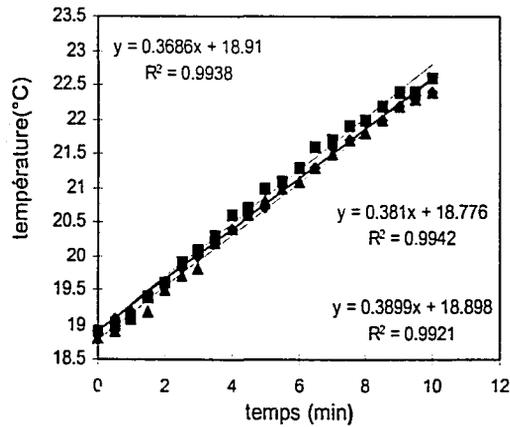


Graphe A.1- Variation de la température à l'intérieur du réacteur en fonction du temps d'irradiation lors d'une décharge par plasma induit par laser avec une tension du laser de 1.3 kV, pour le mélange 50 % CO_2 dans N_2 .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

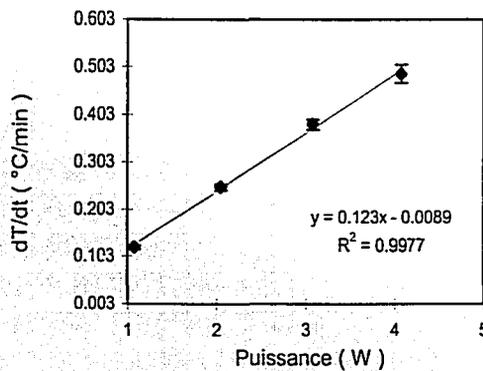
La calorimétrie avec le générateur de tension permet d'obtenir un "étalonnage" de la variation temporelle de la température à l'intérieur du réacteur (dT / dt) pour différentes valeurs de la puissance déposée dans le réacteur. Pour cela chaque mélange gazeux $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ est irradié avec des puissances différentes durant 10 min, au cours desquelles il est mesuré toutes les 60 secondes la température des électrodes. Le graphe exposé ci-après (graphe A.2) donne un exemple de ces mesures. Une courbe d'étalonnage est réalisée pour toutes les compositions des atmosphères neutres étudiées (graphe A.3). En reportant dans cette courbe la valeur de dT / dt mesurée par calorimétrie laser, on peut déterminer, pour chaque mélange gazeux, la puissance déposée dans le réacteur lors des irradiations par plasma induit par laser.

**Calorimétrie avec un générateur de tension
pour le mélange 50% CO₂ dans N₂
et pour une puissance de 3 W**



Graphe A.2- Variation de la température à l'intérieur du réacteur en fonction du temps d'irradiation lors d'une décharge de 3 w, pour le mélange 50 % CO₂ dans N₂.

**Calorimétrie avec le générateur de tension
pour le mélange 50 % CO₂ dans N₂**



Graphe A.3- Variation de dT / dt en fonction de la puissance déposée dans le réacteur pour le mélange 50 % CO₂ dans N₂.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A.1.5- MONTAGE DE L'IRRADIATION A DOUBLE IMPULSION

La double décharge de retour de l'éclair a été simulée en laboratoire par un plasma chaud induit par deux lasers pulsés Nd-YAG (Continuum, modèles Surelite I et II) (figure A.2). La rupture électrique dans l'air a été obtenue en focalisant deux rayons de photons convergeant avec un angle de 0.3° grâce à une lentille plano convexe (L) de distance focale 7.5 cm. Les deux lasers opèrent avec une longueur d'onde de $1.06 \mu\text{m}$ (le diamètre des faisceaux est de 6mm), une fréquence d'impulsion de 10 Hz et une durée d'impulsion de 7 ns. Les faisceaux laser ont été synchronisés grâce à un générateur à délai *Standford*, modèle DG-535 (DG1). L'énergie délivrée au réacteur a été mesurée optiquement avec un appareil de mesure *LabMaster Ultima* composé de deux détecteurs pyroélectriques (EM1 et EM2) par l'intermédiaire de deux séparateurs de faisceau (BS1 et BS2). L'énergie transmise a été mesurée avec un autre appareil de mesure *Scientech*, modèle 365 (EM3). Le reste du montage, destiné à faire des études radiographiques et interférométriques pour déterminer le comportement physique de la double décharge de retour, n'a pas été utilisé dans le cas de nos expériences.

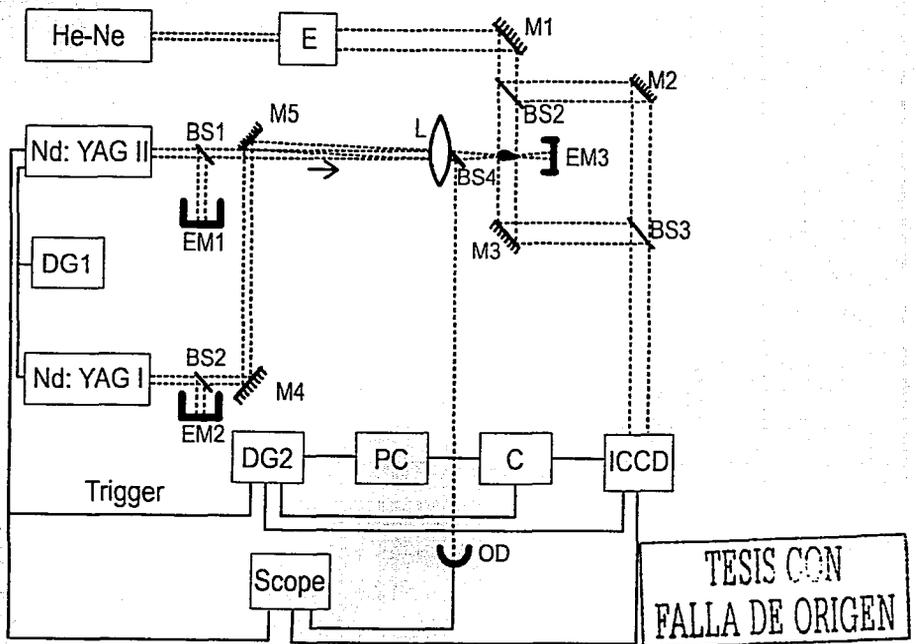
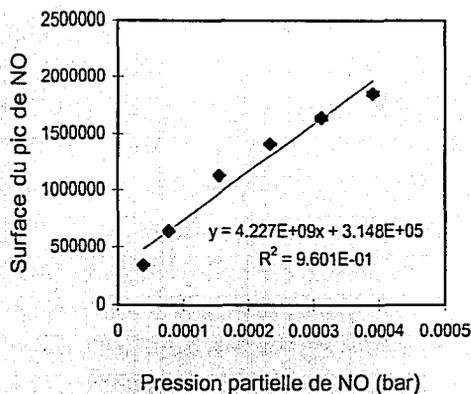


Fig. A.2- Dispositif de simulation de la double décharge de retour. Nd:YAG I et II = deux lasers, EM = appareils de mesure de l'énergie, BS = séparateur de faisceau ou défecteur, M = miroir, L = lentille, OD = détecteur optique, DG = générateur à délai, C = appareil de réglage, PC = ordinateur, ICCD = caméra digitale.

ANNEXE 2- ANALYSE

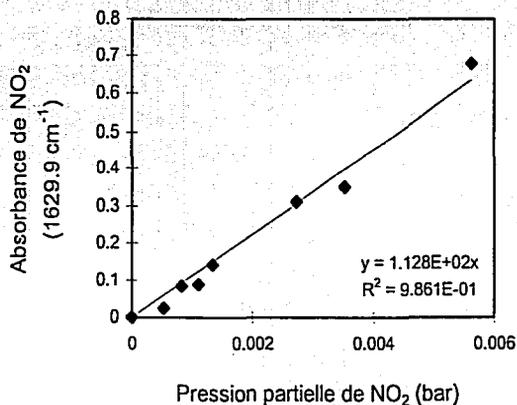
A.2.1- COURBES D'ETALONNAGES

Les graphes A.4, A.5, A.6, A.7 et A.8 représentent les courbes d'étalonnage de NO, NO₂, N₂O établies pour chaque type de décharge, les réacteurs utilisés pour la simulation des éclairs et des décharges corona ayant une géométrie différente. Pour chaque étalonnage, trois séries de mesure ont été réalisées, l'erreur a été calculée à partir de la déviation standard de ces trois mesures.

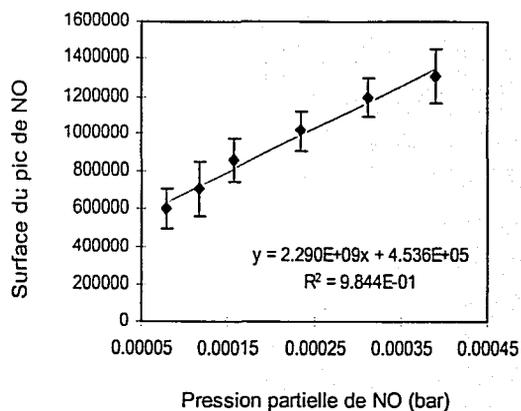


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

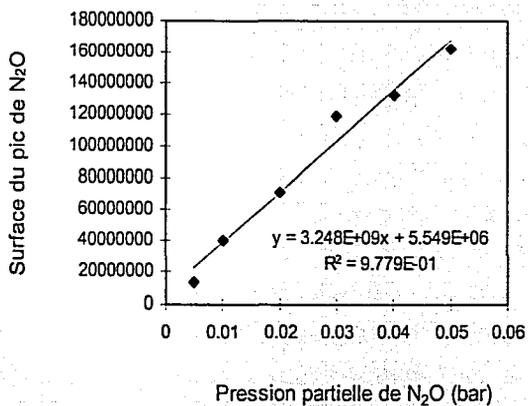
Graph A.4- Etalonnage de NO pour les décharges d'éclair.



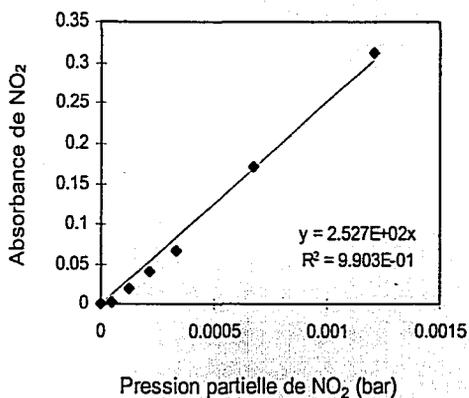
Graph A.5- Etalonnage de NO₂ pour les décharges d'éclair



Grphe A.6- Etalonnage de NO pour les décharges corona.



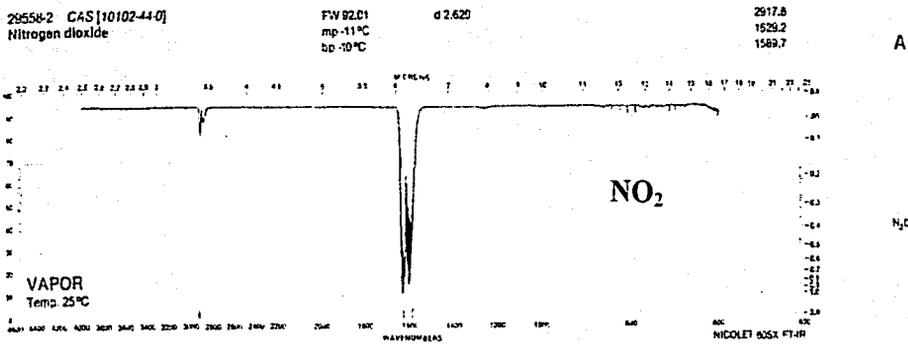
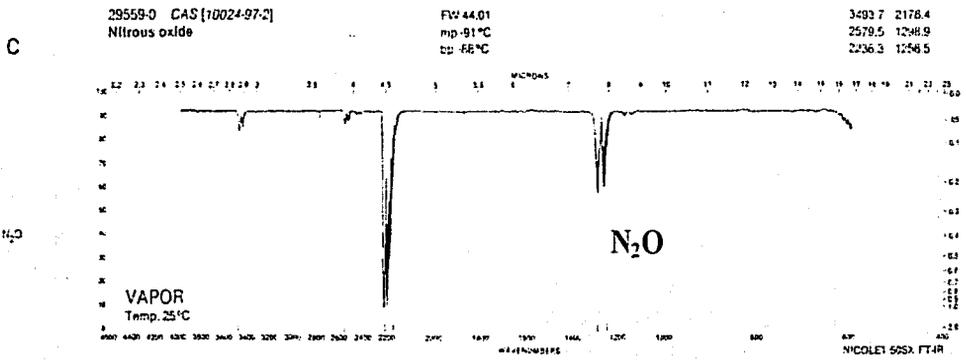
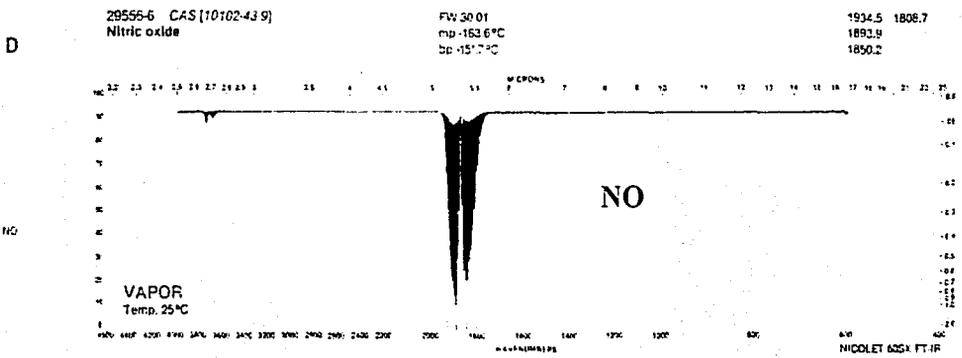
Grphe A.7- Etalonnage de N₂O pour les décharges corona.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Grphe A.8- Etalonnage de NO₂ pour les décharges corona.

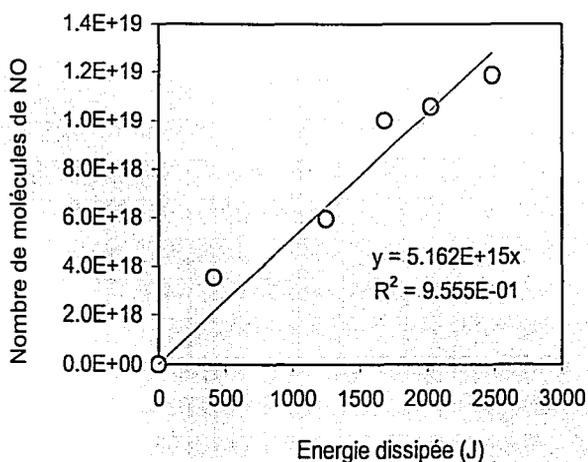
A.2.2- SPECTRES IRTF DE REFERENCE DES OXYDES D'AZOTE



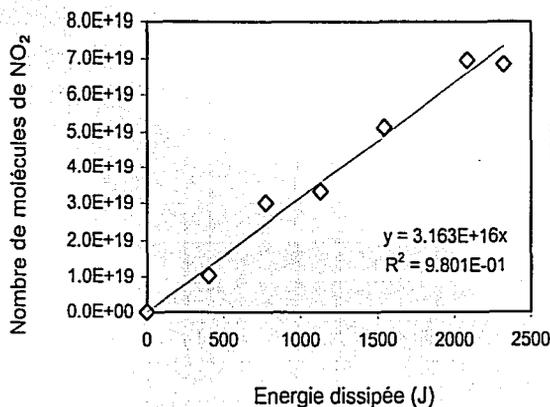
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A.2.3- DETERMINATION DU TAUX DE PRODUCTION DES OXYDES D'AZOTE (REPRESENTATIONS GRAPHIQUES)

Les graphes A.9 à A.13 sont des exemples de la représentation de la variation du nombre de molécules de NO, N₂O ou NO₂ en fonction de l'énergie dissipée dans le réacteur qui permet de déterminer leurs taux de production en molécules par unité d'énergie (exprimée en joule). Ce taux correspond à la valeur de la pente donnée par la régression linéaire. Pour chaque composition atmosphérique de CO₂ - N₂ et O₂ - N₂, il a été représenté cette variation afin d'établir les graphes 5.0, 5.1, 5.5 et 5.6 reportées dans les résultats (chapitre IV).

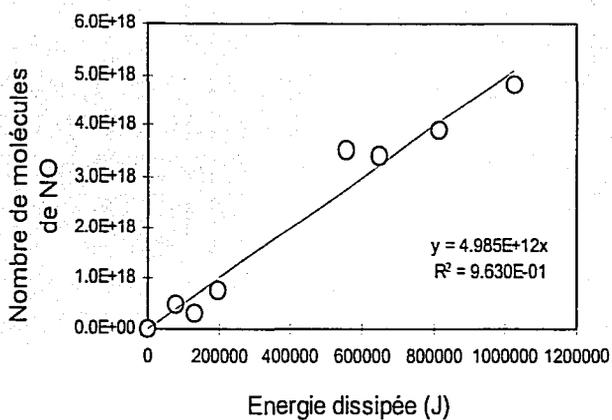


Grphe A.9- Variation du nombre de molécules de NO en fonction de l'énergie dissipée dans le réacteur. Irradiation par plasma induit par laser d'un mélange 90 % CO₂ dans N₂.

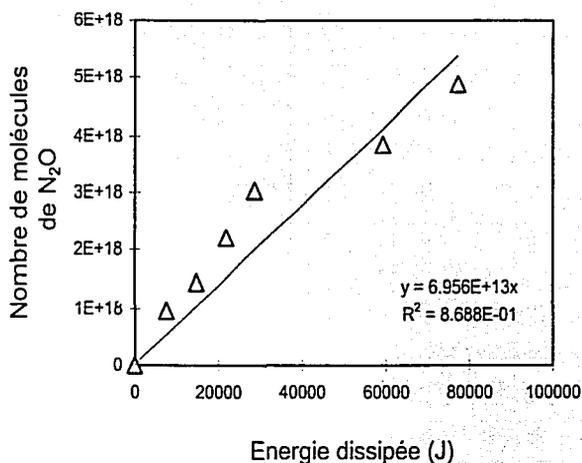


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Grphe A.10- Variation du nombre de molécules de NO₂ en fonction de l'énergie dissipée dans le réacteur. Irradiation par plasma induit par laser d'un mélange 90 % CO₂ dans N₂.

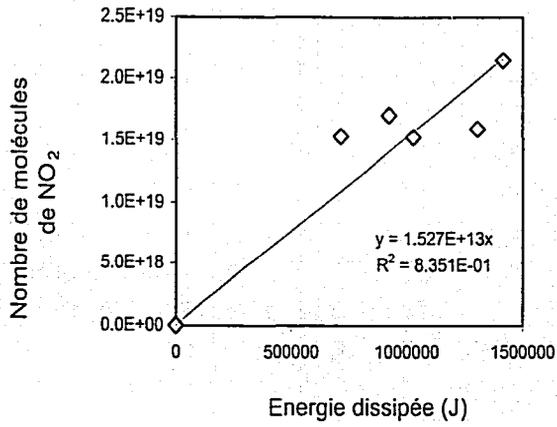


Grphe A.11- Variation du nombre de molécules de NO en fonction de l'énergie dissipée dans le réacteur. Irradiation par décharge corona d'un mélange 10 % O₂ dans N₂.



Grphe A.12- Variation du nombre de molécules de N₂O en fonction de l'énergie dissipée dans le réacteur. Irradiation par décharge corona d'un mélange 10 % O₂ dans N₂.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Grphe A.13- Variation du nombre de molécules de NO₂ en fonction de l'énergie dissipée dans le réacteur. Irradiation par décharge corona d'un mélange 10 % O₂ dans N₂.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

PUBLICATIONS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

to be a signature of such a phase coexistence of superconductivity and ferromagnetism²⁷.

If metals close to a zero-temperature magnetic instability generally exhibit superconductivity, we might expect to observe this in a simple transition metal compound, as we have reported here. Our observations in $ZrZn_2$ contrast with materials such as $ErRh_2B_2$ (ref. 21) or the recently discovered $RuSr_2GdCu_2O_8$ (ref. 22) in which clearly distinguishable subsystems support either ferromagnetism or superconductivity. The presence of superconductivity throughout the entire pressure range for which ferromagnetism exists distinguishes $ZrZn_2$ clearly from UGe_2 (ref. 4), which is a strongly uniaxial $5f$ ferromagnet which shows a coexistence of superconductivity and ferromagnetism over a much smaller pressure range and is a member of a different class of materials. In contrast to these systems, the bands at the Fermi energy in $ZrZn_2$ are predominantly $Zr\ 4d$ (ref. 6), and the magnetism and superconductivity derive from the same $4d$ electrons. Thus far we have said little about the details of the superconductive pairing mechanism. Both the longitudinal and transverse components of the susceptibility^{5,7} are large for $ZrZn_2$ in the ferromagnetic state. This makes $ZrZn_2$ an excellent candidate for magnetically mediated pairing.

The most intriguing feature of the superconductivity in $ZrZn_2$ is that it only occurs in the presence of ferromagnetism and is hence promoted by the ferromagnetic state. This may arise naturally in scenarios where the Cooper pairs are in a parallel-spin (triplet) state, which is already favoured in the ferromagnetic state. Such behaviour could well be universal for itinerant ferromagnets in the limit of small Curie temperature and long electron mean free path. Our observations link several candidate classes of magnetically mediated superconductors in an unexpected way and suggest that fundamental notions concerning the relation of superconductivity and magnetic order need to be reexamined. □

Received 16 January; accepted 17 May 2001.

1. Ginzburg, V. L. Ferromagnetic superconductors. *Sov. Phys. JETP* **4**, 153–161 (1957).
2. Berk, N. F. & Schrieffer, J. R. Effect of ferromagnetic spin correlations on superconductivity. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 433–436 (1966).
3. Mathur, N. D. et al. Magnetically mediated superconductivity in heavy fermion compounds. *Nature* **394**, 39–43 (1998).
4. Saxena, S. S. et al. Superconductivity on the border of itinerant-electron ferromagnetism in UGe_2 . *Nature* **406**, 587–592 (2000).
5. Matthias, B. T. & Borzith, R. M. Ferromagnetism of a zirconium-zinc compound. *Phys. Rev.* **109**, 814 (1958).
6. Jarlborg, T., Freeman, A. J. & Koelling, D. D. Self-consistent spin-polarized energy band structure and magnetism in $ZrZn_2$ and $TiZn_2$. *J. Magn. Magn. Mater.* **23**, 291–292 (1981).
7. Bernhoeft, N. R., Law, S. A., Lonzarich, G. G. & Paul, D. M. K. Magnetic excitations in $ZrZn_2$ at low energies and long wavelengths. *Phys. Scr.* **38**, 191–193 (1988).
8. van Deusen, A. P. J. et al. A Fermi surface study of $ZrZn_2$. *J. Magn. Magn. Mater.* **54**, 1113–1114 (1986).
9. Enz, C. P. & Matthias, B. T. p -state pairing and the ferromagnetism of $ZrZn_2$. *Science* **201**, 828–829 (1978).
10. Fay, D. & Appel, J. Coexistence of p -state superconductivity and itinerant ferromagnetism. *Phys. Rev. B* **22**, 3173–3182 (1980).
11. Blagoev, K. B., Engelbrecht, J. R. & Bedell, K. S. Effect of ferromagnetic spin correlations on superconductivity in ferromagnetic metals. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 133–136 (1998).
12. Smith, T. E., Mydosh, J. A. & Wohlfarth, E. P. Destruction of ferromagnetism in $ZrZn_2$ at high pressure. *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1732–1735 (1971).
13. Mackenzie, A. P. et al. Extremely strong dependence of superconductivity on disorder in St_2RuO_7 . *Phys. Rev. Lett.* **80**, 161–164 (1998).
14. Karchev, N. L., Blagoev, K. B., Bedell, K. S. & Littlewood, P. R. Coexistence of superconductivity and ferromagnetism in ferromagnetic metals. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 846–849 (2001).
15. Sanchez, D., Junod, A., Muller, J., Berger, H. & Levy, F. Specific heat of $2H-NiB_2$ in high magnetic fields. *Physica B* **204**, 167–175 (1995).
16. Loram, J. W., Mirza, K. A., Crooper, J. R., Liang, W. Y. & Wade, J. M. Electronic specific heat of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, from 1.8 to 300 K. *J. Supercond.* **7**, 243–249 (1994).
17. Fulde, P. & Ferrell, R. A. Superconductivity in a strong exchange field. *Phys. Rev. A* **135**, 550–563 (1964).
18. Larkin, A. I. & Ovchinnikov, Y. N. Inhomogeneous state of superconductors. *Sov. Phys. JETP* **20**, 762–769 (1975).
19. Huang, S. Z., Wu, M. K., Meng, R. L. & Chu, C. W. Hydrogen effect on the itinerant ferromagnets $TiBe_2$ and $ZrZn_2$. *Solid State Commun.* **38**, 1151–1153 (1981).
20. Sunin, E. B. & Felner, I. Spontaneous vortex phase in a superconducting weak ferromagnet. *Phys. Rev. B* **57**, R14009–R14003 (1998).
21. Fischer, O. & Maple, M. B. (eds) *Superconductivity in Ternary Compounds* (Springer, Berlin, 1982).

22. Felner, I., Asaf, U., Levi, Y. & Mils, O. Coexistence of magnetism and superconductivity in $Ru_2Cu_3Ru_2Sr_2O_{10}$ ($R=Eu$ and Gd). *Phys. Rev. B* **55**, R3374–R3377 (1997).

23. Schmitt, L. W. M. et al. Growth and electrical properties of $ZrZn_2$ single crystals. *Mater. Res. Bull.* **24**, 1141–1145 (1989).

Acknowledgements

We thank A. Griffiths for resistivity measurements, P. Pfundstein and V. Ziebart for the microprobe analysis, H. Staizer for SQUID magnetization measurements below 1 K, and A. D. Huxley, M. B. Maple and G. Müller-Vogt for discussions. Financial support by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), the European Science Foundation (ESF) under the FERLIN programme, and the UK Engineering and Physical Sciences Research Council (UK-EP SRC) is gratefully acknowledged.

A possible nitrogen crisis for Archaean life due to reduced nitrogen fixation by lightning

Rafael Navarro-González*, Christopher P. McKay† & Delphine Hna Mvondo*

* Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-543, México Distrito Federal 04510, México

† Space Science Division, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, California 94035-1000, USA

Nitrogen is an essential element for life and is often the limiting nutrient for terrestrial ecosystems^{1,2}. As most nitrogen is locked in the kinetically stable form³, N_2 , in the Earth's atmosphere, processes that can fix N_2 into biologically available forms—such as nitrate and ammonia—control the supply of nitrogen for organisms. On the early Earth, nitrogen is thought to have been fixed abiotically, as nitric oxide formed during lightning discharge^{4–6}. The advent of biological nitrogen fixation suggests that at some point the demand for fixed nitrogen exceeded the supply from abiotic sources, but the timing and causes of the onset of biological nitrogen fixation remain unclear^{7–11}. Here we report an experimental simulation of nitrogen fixation by lightning over a range of Hadean (4.5–3.8 Gyr ago) and Archaean (3.8–2.5 Gyr ago) atmospheric compositions, from predominantly carbon dioxide to predominantly dinitrogen (but always without oxygen). We infer that, as atmospheric CO_2 decreased over the Archaean period, the production of nitric oxide from lightning discharge decreased by two orders of magnitude until about 2.2 Gyr. After this time, the rise in oxygen (or methane) concentrations probably initiated other abiotic sources of nitrogen. Although the temporary reduction in nitric oxide production may have lasted for only 100 Myr or less, this was potentially long enough to cause an ecological crisis that triggered the development of biological nitrogen fixation.

Because biological nitrogen fixation is energetically expensive and does not occur if adequate supplies of fixed nitrogen are available, it has been generally thought that the development of metabolic pathways to fix nitrogen arose only in response to a crisis in the supply of fixed nitrogen on the early Earth. This sudden reduction may have occurred soon after the origin of life^{7–10} as the prebiotic source of organic material was depleted by the emerging life forms. In this scenario, the abiotic sources of fixed nitrogen were unable to sustain even simple microbial ecosystems. But many modern microbially dominated ecosystems are satisfied with abiotic inflows of fixed nitrogen and do not express nitrogen fixation; thus nitrogen fixation may have arisen much later¹¹, once biological demand had

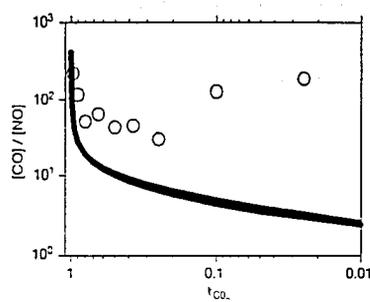
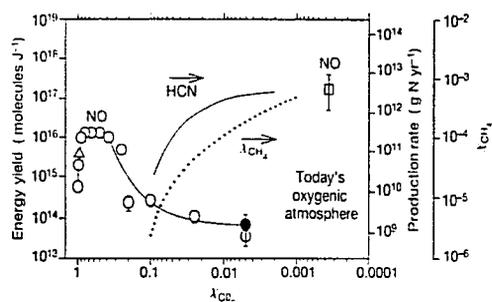


Figure 1 Variation of the nitric oxide yield as a function of the CO₂ mixing ratio in simulated lightning in primitive atmospheres. The atmospheres are composed of CO₂-N₂ at 1 bar, and data are shown for anhydrous (white circles) and hydrated (black circles) conditions. All samples were irradiated at 20 °C from 5 to 30 min. Immediately after irradiation, an aliquot (2 ml) was introduced with an automatic gas sampling loop into a gas chromatograph interfaced in parallel with a Fourier-transform infrared (FTIR) detector and a quadrupole mass spectrometer. Two capillary chromatographic columns were used for the separation of lightning products: ParaPlot Q (25 m × 0.32 mm internal diameter, i.d.) and Alumina/KCl (50 m × 0.32 mm i.d.). For comparison the results obtained for the simulation of the present venusian (triangles) and terrestrial (square) lightning are presented. Also shown is the possible production of HCN based on the Zahnle mechanism¹⁵ for methane mixing ratios (dotted line) needed to offset the reduced CO₂ and keep surface temperatures constant at 288.15 K (present level) based on ref. 21. Time proceeds nonlinearly from left to right.

Figure 2 The ratio of NO to CO produced in laser discharge as a function of CO₂ concentration. Measurements are shown as circles. Also shown are the predictions (line) of the 'freeze-out' models for freeze-out temperatures between 2,000 and 3,000 K, the extreme range of freeze-out models.

increased owing to the development of higher plants and had exceeded the abiotic supply.

In both of these scenarios the key question is the rate of abiotic nitrogen fixation by lightning. Estimates⁴ of the lightning fixation rate on the early Earth for atmospheres containing N₂ and H₂O suggest that lightning could have provided a source of ~10¹² g N yr⁻¹. Calculations^{5,6} using more realistic atmospheres composed primarily of CO₂ yielded a production rate from thermodynamic equilibrium models of more than 10¹² g N yr⁻¹; recycling by atmospheric photochemistry would return 25% of this to N₂, reducing the net source of fixed nitrogen⁵. The only previous experimental determination¹² of nitrogen fixation in CO₂-dominated atmospheres measured NO_x production in a simulated venusian atmosphere of 95.9% CO₂, 3.97% N₂ and traces of SO₂, Ar and CO.

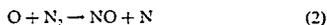
The thermodynamic equilibrium models cited above^{4,5} and used in all other previous studies of nitrogen fixation by lightning on the early Earth^{11,13} are only approximate because they compute the fixation rate by assuming that the chemical reactions proceed rapidly at high temperatures and then are quenched or 'freeze out' at some specified temperature between 2,000 and 3,000 K. The equilibrium concentration at this freeze-out temperature determines the final production. To determine the nitrogen fixation accurately caused by lightning in CO₂ atmospheres, we have experimentally determined the production of NO by simulated lightning, as described in the Methods.

Figure 1 shows the variation of the NO production rate with the CO₂ mixing ratio, χ_{CO₂}. For comparison, the results obtained for the simulation of the present venusian¹² and terrestrial¹⁴ lightning are presented. Our results indicate that the energy yield of production of NO increases from ~1.9 × 10¹⁵ molecules J⁻¹ at χ_{CO₂} = 0.98 to ~1.3 × 10¹⁶ molecules J⁻¹ at χ_{CO₂} = 0.80. This yield is not dependent on mixing ratio down to about χ_{CO₂} = 0.50. At lower mixing ratios the NO yield drastically decreases to ~2.4 × 10¹⁴ molecules J⁻¹ at χ_{CO₂} = 0.20 and then slowly diminishes to ~1.1 × 10¹⁴ molecules J⁻¹ at χ_{CO₂} = 0.025. Any further decrease

in the atmospheric CO₂ content has little impact at this point because the water vapour present in the atmosphere contributes oxygen atoms for the production of NO, stabilizing it at about 7.0 × 10¹⁵ molecules J⁻¹. For experiments conducted at χ_{CO₂} ≈ 0.80, it was found that the NO production yield is not pressure-dependent. The efficient production of NO in CO₂-dominated mixtures can be explained by the thermal dissociation of carbon dioxide leading to the formation of atomic oxygen according to reaction (1):



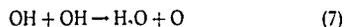
Most of the O produced in reaction (1) combines to form O₂. However at temperatures above 1,500 °C, a small fraction of the O results in the formation of NO via the following reaction chain:



In competition are these reactions which destroy NO:



At low CO₂ mixing ratios, water vapour from the atmosphere contributes to the formation of atomic oxygen via the following set of reactions:



The drastic reduction in the NO production in N₂-dominated atmospheres (χ_{CO₂} ≤ 0.20) is attributed to the efficient third-body conversion of atomic nitrogen into N₂ (refs 15 and 16) (see reaction (8)), transforming reaction (3) into a negligible channel.



In modern-day lightning where oxygen would be a dominant species, reactions (1) and (5) would be replaced by the following set of equations, respectively:



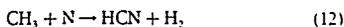
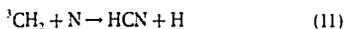
The formation of atomic oxygen in reaction (10) enhances the production of NO via reactions (2) and (10). The ratio of NO to CO in the product gases varies as expected on the basis of this reaction scheme. In our experiments, the CO to NO ratio is over 200 for CO₂

mixing ratios near unity and then drops rapidly to values between 30 and 60 for CO₂ mixing ratios between 0.8 and 0.2 (Fig. 2). Below CO₂ mixing ratios of 0.2 the CO/NO ratio climbs again to high values, reaching 180 for $\chi_{\text{CO}_2} = 0.025$. The shape of this curve for $\chi_{\text{CO}_2} > 0.2$ is as expected if the freeze-out temperature is constant. However, the increase in the CO/NO ratio at low χ_{CO_2} is not predicted by a constant freeze-out model. Freeze-out temperature variations of about 1,000 K, and different freeze-out temperatures for NO and CO would be required to explain this difference. The increasing importance of reaction (8) at low χ_{CO_2} values in our proposed chemical scheme can satisfactorily account for this increase in the CO/NO ratio.

It is unclear how the lightning flashing rate would have varied on the early Earth; however, assuming that it remained constant at 1×10^{16} J yr⁻¹ over time²⁷, our results (Fig. 1) imply that the annual production rate of NO was of the order of $\sim 3.0 \times 10^{11}$ g N whenever CO₂ was the dominant atmospheric gas. This is likely to have been the case during the Hadean era when chemical evolution and the origin of life probably occurred. However, palaeosol measurements¹⁶ indicate that at 2.2 Gyr ago CO₂ levels had dropped to less than 0.04 bar. As seen from Fig. 1, this drop in CO₂ caused lightning production of NO rapidly to decrease to $\sim 2.6 \times 10^8$ g N yr⁻¹ until a large increase in abiotic nitrogen fixation resulting either from the rise of atmospheric oxygen or production of HCN in a CH₄-rich atmosphere¹⁹. We suggest that a crisis in the supply of fixed nitrogen occurred as a result of this decrease in NO production by a factor of 100, prompting the development of biological nitrogen fixation.

Abiotic production might have increased before the rise of O₂, owing to HCN formation from CH₄ by methanogenic bacteria. Models of the early greenhouse effect suggest that biogenic methane levels increased as the CO₂ levels declined and became the dominant greenhouse gas^{20,21} with a mixing ratio of about 10⁻³. Photochemical models¹⁹ suggest that HCN formation occurs at a significant rate when the CH₄ mixing ratio exceeds 10⁻⁵ for an atmosphere with 100 times the present atmospheric levels of CO₂ (see Fig. 1). Climate models²⁰ suggest that this occurred only when the CO₂ mixing ratios fell to below 0.1. Thus the nitrogen crisis would have occurred when the CO₂ mixing ratio was $0.1 \leq \chi_{\text{CO}_2} \leq 0.2$. The atmospheric CO₂ removal rate for the Precambrian is unknown; however, assuming that the CO₂ levels dropped linearly from the Hadean to early Proterozoic eons (between 2.5 and 0.6 Gyr ago), when the oldest CO₂ palaeosol records exist¹⁶, this crisis could have lasted around 10⁸ yr even though it was confined to a narrow window in the atmospheric CO₂ concentration. Even if this figure were over-estimated by several orders of magnitude, a shortage of reactive nitrogen to the Archaean biosphere of more than 10⁸ yr would have had dramatic ecological consequences.

The key reactions that form HCN in a CH₄-rich atmosphere are:



but their rate constants and products have not yet been studied experimentally. In fact, these reactions were considered to be similar to another reaction²²:



The rate of this reaction has been measured (it is fast) but the products have not yet been identified. Current kinetic databases¹⁶ suggest that reaction (11) does not produce HCN but rather CH + NH based on bond-energy–bond-order theory. If an NH radical is produced instead, this could lead to the production of ammonia. Therefore, the question of abiotic nitrogen fixation in CH₄-rich atmospheres is unresolved and further work is needed. If no net production of fixed nitrogen took place in CH₄-rich

atmospheres, then abiotic nitrogen fixation must have increased only with the rise of atmospheric O₂ at about 2.2 Gyr ago.

There are other indications that nitrogen fixation arose early in the history of life: (1) There is evidence of the phylogenetic antiquity of the genes for biological nitrogen fixation²³. (2) ¹⁵N/¹⁴N isotopic ratios²⁴ consistent with fixation before 3.5 Gyr ago. (3) The oxygen sensitivity of the nitrogen fixation process¹ implies an origin predating the rise of atmospheric oxygen²⁵ about 2 Gyr ago. (4) There are heterocysts formed by nitrogen-fixing cyanobacteria in fossils²⁶ aged 1.5–1.3 Gyr. (5) The antiquity of cyanobacteria is indicated by hopanoids found in 2.7-Gyr-old sediments²⁷, by morphological evidence for cyanobacteria at 3.5 Gyr ago showing microfossils that are similar to modern cyanobacteria as well as stromatolites²⁸, and by possible evidence for cyanobacteria at 3.8 Gyr ago in carbon isotopes²⁹ that show a characteristic enrichment in ¹²C.

Our results suggest that the development of biological nitrogen fixation arose in response to changes in atmospheric composition that resulted in a reduction in the production of abiotically fixed nitrogen. The biochemistry of the nitrogen-fixing process, in particular its sensitivity to oxygen, may reflect the timing of the nitrogen crisis and illustrates the co-evolution of the metabolic pathways in life and the environment of the early Earth. □

Methods

Lightning in the laboratory was simulated by a plasma generated with a pulsed Nd-YAG laser. The temperature of this plasma³⁰ has been determined to be about 20,000 K at 1 μs after initiation. The laser delivers a beam of 1.06 μm photons with an energy of up to 600 mJ per pulse in 5–7 ns at 10 Hz. A beam with 300 mJ per pulse was focused inside a closed 1-litre Pyrex flask with a plano-convex optical glass lens which is expected to have a focal aberration of about 10 μm. The power deposited into the system was determined calorimetrically. Our power meter was calibrated with the heating rate produced by passing a known electric current through a resistor. The power deposited was found to depend on the chemical composition of the gas mixture used, varying from 1.5 W for 100% CO₂ to 1.9 W for 50% CO₂ in N₂ to 2.5 W for 100% N₂. The energy dissipated per unit length in this simulated lightning was estimated to be around 10¹¹ J m⁻², in close agreement with that from natural lightning. Most experiments were conducted at 1 bar total pressure. In another series of experiments, the pressure was varied (0.2 to 1.0 bar). In some additional experiments water vapour was introduced into the reactors to achieve a 100% relative humidity. The main nitrogen-containing lightning product was determined to be nitric oxide by infrared and mass spectroscopy. The NO production rate was derived from the slope of a linear fit to the number of molecules versus energy deposited.

Received 10 November 2000; accepted 21 May 2001.

1. Postgate, J. *Nitrogen Fixation* 2nd edn, 73 (Edward Arnold, London, 1987).
2. Russell, T. in *Some Perspectives of the Major Biogeochemical Cycles* (ed. Likens, G. E.) Ch. 2 (Wiley, New York, 1981).
3. Howard, J. B. & Rees, D. C. Structural basis of biological nitrogen fixation. *Chem. Rev.* **96**, 2965–2982 (1996).
4. Yung, Y. L. & McElroy, M. B. Fixation of nitrogen in the prebiotic atmosphere. *Science* **203**, 1002–1004 (1979).
5. Kasting, J. F. & Walker, J. C. G. Limits on oxygen concentrations in the prebiological atmosphere and the rate of abiotic fixation of nitrogen. *J. Geophys. Res.* **86**, 1147–1158 (1981).
6. Kasting, J. F. Bolide impacts and the oxidation state of carbon in the Earth's early atmosphere. *Origins Life Evol. Biophys.* **20**, 199–231 (1990).
7. Chou, P. E. Atmospheric and hydropheric evolution on the primitive Earth. *Science* **160**, 729–736 (1968).
8. Walker, J. C. G. *Evolution of the Atmosphere* (MacMillan, New York, 1977).
9. Schopf, J. W. (ed.) *Earth's Earliest Biosphere: its Origin and Evolution* (Princeton Univ. Press, Princeton, 1983).
10. Raven, J. A. & Yin, Z. H. The past, present and future of nitrogenous compounds in the atmosphere, and their interactions with plants. *New Phytol.* **139**, 205–219 (1998).
11. Mancinelli, R. L. & McKay, C. P. The evolution of nitrogen cycling. *Origins Life Evol. Biophys.* **18**, 311–325 (1988).
12. Levine, J. S. et al. Production of nitric oxide by lightning on Venus. *Geophys. Res. Lett.* **9**, 893–896 (1982).
13. Chameides, W. L. & Walker, J. C. G. Rates of fixation by lightning of carbon and nitrogen in possible primitive atmospheres. *Origins Life Evol. Biophys.* **11**, 291–302 (1981).
14. Wang, Y., DeSilva, A. W., Goldenbaum, G. C. & Dickerson, R. F. Nitric oxide production by simulated lightning: Dependence on current, energy, and pressure. *J. Geophys. Res.* **103**, 19149–19159 (1998).
15. Knopovich, O. M., Rubtsova, E. A. & Nekrasov, I. I. Volume recombination of nitrogen atoms in the afterglow of a condensed discharge. *Russ. J. Phys. Chem.* **62**, 867–870 (1988).
16. NIST Standard Reference Database 17-2Q98 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland, 1998); also at <http://www.nist.gov/srd/nist17.htm>.

17. Ohvika, C. & Sagari, C. Electrical energy sources for organic synthesis on the early Earth. *Origins Life Evol. Biophys.* **21**, 3–17 (1994).

18. Rye, R., Kuo, P. H. & Holland, H. D. Atmospheric carbon dioxide concentrations before 2.2 billion years ago. *Nature* **378**, 603–605 (1995).

19. Zahnle, K. J. Photochemistry of methane and the formation of hydrocyanic acid (HCN) in the Earth's early atmosphere. *J. Geophys. Res.* **91**, 2819–2834 (1986).

20. Pavlov, A. A., Kasting, J. F., Brown, L. L., Rages, K. A. & Freedman, B. Greenhouse warming by CH₄ in the atmosphere of early Earth. *J. Geophys. Res.* **105**, 11981–11990 (2000).

21. Kasting, J. F., Pavlov, A. A. & Siefert, J. L. A coupled ecosystem-climate model for predicting the methane concentration in the Archean atmosphere. *Origins Life Evol. Biophys.* **31**, 271–285 (2001).

22. Yang, Y. L., Allen, M. & Pinto, J. P. Photochemistry of the atmosphere of Titan. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **203**, 465–506 (1984).

23. Young, J. P. W. in *Biological Nitrogen Fixation* (eds Stace, J. G., Barris, R. H. & Evans, H. J.) 43–66 (Chapman & Hall, New York, 1992).

24. Beaumont, V. & Robert, F. Nitrogen isotope ratios of kerogens in Precambrian cherts: a record of the evolution of atmospheric chemistry? *Precambrian Res.* **96**, 63–82 (1999).

25. Rye, R. & Holland, H. D. Paleosols and the evolution of atmospheric oxygen: a critical review. *Am. J. Sci.* **298**, 621–672 (1998).

26. Golubic, S., Sergeev, V. N. & Knoll, A. H. Mesoproterozoic *Archaeostrophodonta*: a kingdom of heterocystous cyanobacteria. *Leibniz* **26**, 285–298 (1995).

27. Brucke, I. L., Logan, G. A., Buick, R. & Sammons, R. Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. *Science* **285**, 1033–1036 (1999).

28. Schopf, J. W. & Parker, B. M. Early Archean (3.3-billion to 3.5-billion-year-old) microfossils from Warrawoona Group, Australia. *Science* **237**, 70–73 (1987).

29. Schopf, J. W. in *Prokaryotes: Development* (eds Brun, Y. V. & Slankets, L. J.) 105–129 (American Society of Microbiology, Washington DC, 2000).

30. Jelebs, D. S., Lakkaraju, H. S., McKay, C. P. & Borucki, W. J. Time resolved simulation of lightning by LIP. *Geophys. Res. Lett.* **19**, 273–276 (1992).

Acknowledgements

We acknowledge the assistance of L. Calva-Alejo. We are indebted to W. Schopf and A. Knoll for their discussions on the palaeontological evidence of nitrogen fixation. We also thank J. Kasting and A. Bar-Nun for discussions. This work was supported by grants from the National Autonomous University of Mexico, the National Council of Science and Technology of Mexico and the NASA Astrobiology programme.

Correspondence and requests for materials should be addressed to R.N.-G. (e-mail: Navarro@nucleo.unam.mx).

Annual monsoon rains recorded by Jurassic dunes

David B. Loope¹, Clinton M. Rowe¹ & R. Matthew Joeckel¹

¹ Department of Geosciences, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 68588-0340, USA

[†] Conservation & Survey Division, University of Nebraska, Lincoln, Nebraska 68588-0517, USA

Pangaea, the largest landmass in the Earth's history, was nearly bisected by the Equator during the late Palaeozoic and early Mesozoic eras. Modelling experiments and stratigraphic studies have suggested that the supercontinent generated a monsoonal atmospheric circulation that led to extreme seasonality^{1–3}, but direct evidence for annual rainfall periodicity has been lacking⁴. In the Mesozoic era, about 190 million years ago, thick deposits of wind-blown sand accumulated in dunes of a vast, low-latitude desert at Pangaea's western margin^{5–7}. These deposits are now situated in the southwestern USA. Here we analyse slump masses in the annual depositional cycles within these deposits, which have been described for some outcrops of the Navajo Sandstone⁸. Twenty-four slumps, which were generated by heavy rainfall, appear within one interval representing 36 years of dune migration. We interpret the positions of 20 of these masses to indicate slumping during summer monsoon rains, with the other four having been the result of winter storms. The slumped lee faces of these Jurassic dunes therefore represent a prehistoric record of yearly rain events.

In the southwestern United States, wind-deposited sands accumulated to a thickness of 2,500 m during the 160 million years when Pangaea straddled the Equator^{1–3} (Fig. 1). These strata are the thickest and most widespread aeolian dune deposits known from the global sedimentary record. Aeolian sedimentation near the western margin of Pangaea began soon after its assembly in the Late Carboniferous period, and continued until the breakup of the supercontinent in the Late Jurassic period. The Lower Jurassic Navajo Sandstone is the thickest unit in this sedimentary succession, reaching a thickness of 700 m in southwestern Utah (17° N palaeolatitude). Most of the Navajo Sandstone consists of thick cross-strata produced by the migration and climb of large desert dunes. The dominant winds in the area during the Triassic and Early Jurassic periods were northwesterly, whereas northeasterly flow dominated during deposition of the Middle Jurassic Entrada Sandstone⁸.

Other workers have recognized depositional cycles within the Navajo Sandstone that record an annual shift in wind direction⁸. These cycles consist of: (1) packages of 20–50 grainflow beds produced by the avalanching of dry sand as dunes migrated under the influence of northwesterly winds; and (2) wedges of wind-ripple laminae that overlie erosional surfaces produced by along-slope winds that reoriented the dune crest and moved sand obliquely up the southeast-facing slope (Fig. 2). Within packages, individual grainflow beds are separated by thin layers ('pinstripes') of finer sand deposited during short-term wind reversals (Fig. 3). Cycles in the Navajo Sandstone have been interpreted as annual increments because the distance of dune migration during a single cycle (about 1.5 m) is much too great for a day, but appropriate for a year. Longer periodicities (for example, those resulting from sunspot cycles or other multi-annual climate cycles) are highly unlikely to generate such a regular and clearly delineated record^{4,5}. Furthermore, the number of grainflow-separating pinstripes in a package (20–50) is comparable to the number of wind reversals per year at selected modern meteorological stations. In the modern subtropics and middle latitudes, surface winds reverse several times per month. At In Salah, Algeria (27° N), winds above the sand-moving threshold reversed 48 times in 1988; at Niamey, Niger (13.5° N), 15 reversals were recorded in 1984¹⁰. These data also support an annual periodicity for Navajo Sandstone depositional cycles.

Within the lower part of the Navajo Sandstone in southern Utah and northern Arizona, synsedimentary thrust faults, folds, and breccia sheets are locally common within sets of grainflow-dominated (that is, avalanche-dominated) cross-strata (see Figs 3

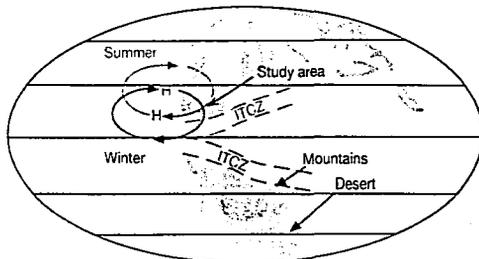


Figure 1 Pangaea during deposition of the Navajo Sandstone in the Early Jurassic. The figure shows the location of the study site (see also Supplementary Information), and the locations of deserts and mountains^{2, 8}. Also shown are the suggested positions of the anticyclone near the west coast of the supercontinent (H), and of the intertropical convergence zone (ITCZ); these positions are shown for the Northern Hemisphere summer (shown red) and winter (shown blue).



PRODUCTION OF NITROGEN OXIDES BY LIGHTNING AND CORONAE DISCHARGES IN SIMULATED EARLY EARTH, VENUS AND MARS ENVIRONMENTS

D. Nna Mvondo^{1,2}, R. Navarro-González¹, C.P. McKay³, P. Coll² and F. Raulin²

¹Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-543, México D.F. 04510, México

²Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Universités Paris 12 et 7, 61 av. Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

³Space Science Division, NASA-Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035-1000, USA

ABSTRACT

We present measurements for the production of nitrogen oxides (NO and N₂O) in CO₂-N₂ mixtures that simulate different stages of the evolution of the atmospheres of the Earth, Venus and Mars. The nitrogen fixation rates by two different types of electrical discharges, namely lightning and coronae, were studied over a wide range in CO₂ and N₂ mixing ratios. Nitric oxide (NO) is formed with a maximum energy yield estimated to be -1.3×10^{16} molecule J⁻¹ at 80% CO₂ and -1.3×10^{14} molecule J⁻¹ at 50% CO₂ for lightning and coronae discharges, respectively. Nitrous oxide (N₂O) is only formed by coronae discharge with a maximum energy yield estimated to be -1.2×10^{13} molecule J⁻¹ at 50% CO₂. The pronounced difference in NO production in lightning and coronae discharges and the lack of formation of N₂O in lightning indicate that the physics and chemistry involved in nitrogen fixation differs substantially in these two forms of electric energy. © 2001 COSPAR. Published by Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

INTRODUCTION

Nitrogen fixation by natural abiotic sources on the contemporaneous Earth has been studied with great interest since the end of the 70's. Dinitrogen is converted in the atmosphere into NO_x (NO + NO₂) and N₂O, forms known as fixed nitrogen, by energetic processes. The production of NO_x and N₂O in the atmosphere is of major environmental importance. NO_x has a key role in the photochemistry of the atmosphere leading to the production of tropospheric ozone and controlling the levels of stratospheric ozone. Moreover the removal of NO_x by acid precipitation (in the form of nitrous and nitric acids) is a source of fixed nitrogen for the biosphere (Stark *et al.*, 1996). The amount of nitrogen fixed by tropospheric processes plays a major role in the equilibrium of the biosphere. This is because nitrogen fixation requires a great deal of energy to break the N≡N bond (9.45 MJ mol⁻¹). The ability to fix nitrogen biologically is restricted to bacteria (Postgate, 1987). N₂O is a stable trace gas in the troposphere where it plays an important greenhouse effect. Its sink is its photodestruction in the stratosphere where it contributes to ozone depletion (Adema *et al.*, 1990).

Among the natural sources of atmospheric NO_x, lightning has been proposed to be significant (Von Liebig, 1827; Chameides *et al.*, 1977) and possibly the major pathway by which nitrogen is fixed to NO_x (Noxon, 1976; Zipf and Dubin, 1976; Griffing, 1977; Chameides, 1979a; Franzblau and Popp, 1989). The production yield of NO_x by lightning discharge has been estimated by field observations and measurements (Noxon, 1976, 1978; Borucki and Chameides, 1984; Chameides *et al.*, 1987; Ridley *et al.*, 1987; Franzblau and Popp, 1989; Biazar and McNider, 1995), by laboratory discharge experiments (Chameides *et al.*, 1977; Hill *et al.*, 1988; Martinez and Brandvold, 1996; Stark *et al.*, 1996; Wang *et al.*, 1998) and also by theoretical modeling (Chameides *et al.*, 1977; Chameides, 1979a; Yung and McElroy, 1979; Hill *et al.*, 1980; Chameides and Walker, 1981; Bhetanabhotla *et al.*, 1985;

Coppens *et al.*, 1998). From these results the estimated energy yield of NO_x production extends from $\sim 6 \times 10^{15}$ to $\sim 2 \times 10^{17}$ molecule J⁻¹, and the corresponding global production rate varies from $\sim 9 \times 10^7$ up to $\sim 1 \times 10^{14}$ g N yr⁻¹.

Production of N₂O has been observed in lightning (Levine *et al.*, 1981) and in coronae (Brandvold *et al.*, 1996) discharges during thunderstorms. N₂O has also been detected in laboratory discharges (Donohoe *et al.*, 1977; Levine *et al.*, 1979; Hill *et al.*, 1988; Brandvold *et al.*, 1989; Fraser *et al.*, 1990). Based on laboratory measurements and theoretical calculations (Chameides, 1979a, 1979b; Hill *et al.*, 1984; Bhetanabhotla *et al.*, 1985) it has been estimated a production efficiency from $\sim 3 \times 10^{12}$ up to $\sim 1.5 \times 10^{13}$ molecule J⁻¹ in the lightning discharge and from $\sim 3 \times 10^{15}$ up to $\sim 1 \times 10^{17}$ molecule J⁻¹ for coronae processes.

NO appears to be produced in a large extent inside the lightning channel with NO₂ being formed mostly as a secondary product generated outside the lightning channel with the reaction of NO with ozone. Ozone and N₂O seem to be formed preferentially in the corona sheath surrounding the lightning channel (Hill *et al.*, 1980) or in point discharges in the ground (Brandvold *et al.*, 1996).

Electrical discharges have also been proposed to be a relevant source of fixed nitrogen in the early Earth's troposphere (Yung and McElroy, 1979; Chameides and Walker, 1981; Kasting and Walker, 1981; Mancinelli and McKay, 1988). In these theoretical studies, it has been concluded that, in the absence of biological perturbation, lightning could have provided a source of fixed nitrogen necessary for the emergence of life. The only experimental report on the abiotic nitrogen fixation rate by lightning in a primitive terrestrial-type atmosphere is that of Levine *et al.* (1982). The experimental NO production was estimated to be $3.7 (\pm 0.7) \times 10^{15}$ molecule J⁻¹ in an atmosphere composed of 95.9% CO₂, 3.97% N₂, 180 ppm SO₂, 50 ppm Ar, and 30 ppm CO that simulated the present atmosphere of Venus. Another related experimental study is that of Navarro-González *et al.* (1998b) for the production of nitric oxide by lightning inside explosive volcanic clouds of the early Earth.

The purpose of this work is to provide the first comprehensive experimental study of the nitrogen fixation rate by lightning and coronae discharges under conditions relevant to the early Earth, Venus and Mars in atmospheres containing various mixing ratios of CO₂ and N₂ as the main constituents.

EXPERIMENTAL PROCEDURE

Two electrical discharge processes were simulated in the CO₂-N₂ primitive atmospheres: cloud-to-ground lightning discharge and point discharges occurring on the ground (corona discharge). Cloud-to-ground lightning was simulated in the laboratory by a laser-induced plasma (LIP) that has been shown to be a good analog of the return-stroke of a lightning flash (Borucki *et al.*, 1985; Borucki and McKay, 1987; Scattergood *et al.*, 1989; Jebens *et al.*, 1992) without introducing contamination from the electrodes as when simulated with arcs and sparks (Borucki *et al.*, 1988). The laser used was a Q-switched Neodymium-YAG operating at a wavelength of 1.06 μm, a pulse energy of up to 0.6 J, a pulse repetition rate of 10 Hz, and a pulse duration of 5-7 ns. The temperature of the plasma has been determined to be about 20,000 K after 1 μs from ignition. A beam with 0.3 J per pulse was focused inside a closed 1.08 liter Pyrex flask with a plano-convex optical glass lens with a focal length of 5 cm, expected to have a focal aberration of ~ 10 μm. The power deposited into the system was determined calorimetrically. The energy dissipated per unit length in this simulated lightning was estimated to be $\sim 10^4$ J m⁻¹, in close agreement with that from natural lightning (Hill, 1979).

The corona discharge was induced in a coaxial Pyrex reactor composed of a central tungsten rod (internal electrode) surrounded internally by a grounded stainless steel cylinder (ground electrode). The internal electrode was connected to a regulated high voltage DC power that allows for both positive and negative DC operation. The high power supply delivers a maximum current of 3 mA and a maximum voltage of 30 kV. The power dissipated through the system was determined electrically (Navarro-González *et al.*, 1998a).

The simulated primitive atmospheres composed of CO₂ (99.99% purity) and N₂ (99.999% purity) were prepared at various mixing ratios using a measuring and control gas blending system equipped with fast response mass flow control modules of 20 cm³ min⁻¹ capacity. The reactor was evacuated to 10⁻⁷ bar and flushed twice with the gas mixture before filled up at 1 bar total pressure. The samples were irradiated at 20°C from 5 to 30 min for lightning discharge experiments and from 8 min to 2 hours for corona discharge experiments. After irradiation, the gas mixtures were analyzed using a gas chromatograph interfaced in parallel with a FTIR-detector and a quadrupole mass spectrometer equipped with electron impact and chemical ionization modes. The gases were injected into the gas chromatograph by an automatic six-port gas-sampling loop of 2 ml. Two capillary chromatographic columns were used for the separation of the products, a PoraPLOT Q fused-silica (25 m × 0.32 mm I.D.) and an Alumina/KCl (50 m × 0.32 mm I.D.). The temperatures at the GC-MS and GC-FTIR interfaces

and in the FTIR flow cell were 260°C. The column program temperature was isothermal at 30°C for 4 min, and then a rate of 13°C min⁻¹ up to 240°C, and finally isothermal for 5.62 min. The carrier gas used was helium with a flow of 2 ml min⁻¹.

RESULTS AND DISCUSSION

Analyses of the gas mixtures after irradiation showed the formation of nitric oxide in significant quantities in both lightning and corona discharge experiments. Nitrogen dioxide and ozone, if formed, were not detected by our analytical instrumentation since these reactive gases decomposed during gas chromatographic analysis when using PorapLOT columns. NO₂ is visually observed only if the sample is significantly overexposed to LIPs. An interesting result is the production of nitrous oxide only in the cold plasma discharge. This observation is consistent with the theoretical (Hill *et al.*, 1980, Hill and Rinker, 1981; Hill *et al.*, 1984) and experimental studies (Donohoe *et al.*, 1977) of nitrogen fixation in the contemporaneous Earth which demonstrated that N₂O was produced in large extent in the corona regions and not in the lightning channel. Simultaneously carbon monoxide and molecular oxygen were detected in the samples after exposure to both electrical energy sources. These results are in agreement with Chameides *et al.* (1979c), who suggested that lightning might be a significant source of CO, NO and free oxygen on Venus. The detection of CO indicates that carbon dioxide is readily dissociated into carbon monoxide and oxygen by both forms of electrical energy: lightning and coronae discharges.

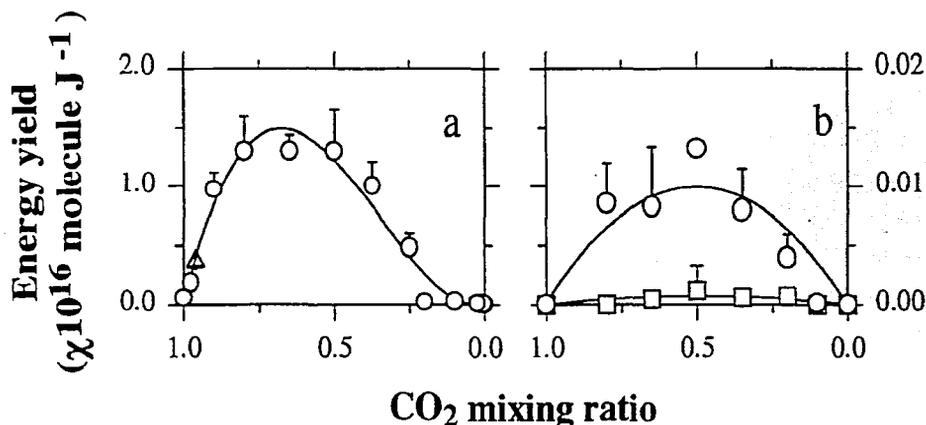


Fig. 1. Variation of nitrogen oxide yield as a function of the CO₂ mixing ratio in lightning (a) and coronae (b) discharges in CO₂-N₂ atmospheres: ○ Nitric oxide, and □ Nitrous oxide. For comparison, the experimental result from Venusian lightning (△) obtained by Levine *et al.* (1982) is given.

The variations of the production rates of NO and N₂O as a function of the CO₂ mixing ratio (χ_{CO_2}) for lightning and coronae discharges are shown in Figure 1. Our results indicate that the energy yields of NO and N₂O are very sensitive to the CO₂ mixing ratios. In the case of lightning discharge, the NO yield increases from $\sim 1.9 \times 10^{15}$ molecule J⁻¹ at $\chi_{\text{CO}_2} \sim 0.98$ to $\sim 1.3 \times 10^{16}$ molecule J⁻¹ at $\chi_{\text{CO}_2} \sim 0.80$. This yield does not vary remarkably down to about $\chi_{\text{CO}_2} \sim 0.50$. This value is in good agreement with the theoretical estimations of Mancinelli and McKay (1988) and Chameides and Walker (1981) who estimated a NO production efficiency in the range of $1\text{--}3 \times 10^{16}$ molecule J⁻¹ for χ_{CO_2} between 0.5 and 0.8. At lower mixing ratios our experimental NO yield drastically decreases to $\sim 2.4 \times 10^{14}$ molecule J⁻¹ at $\chi_{\text{CO}_2} \sim 0.20$ and then slowly diminishes to $\sim 1.1 \times 10^{14}$ molecule J⁻¹ at $\chi_{\text{CO}_2} \sim 0.025$. Any further decrease in the atmospheric CO₂ content has little impact at this point since the water vapor present in the atmosphere contributes with oxygen atoms for the production of NO, stabilizing it at about 7.0×10^{13} molecule J⁻¹. In the case of the corona discharge experiments, the maximum NO yield is

$\sim 1.32 \times 10^{14}$ molecule J^{-1} for $\chi_{CO_2} \sim 0.5$. N_2O has also a maximum production of $\sim 1.16 \times 10^{13}$ molecule J^{-1} at this mixing ratio. Our results clearly demonstrate that lightning is more efficient than coronae discharges in the synthesis of NO by about two orders of magnitude. For contemporaneous Earth, the lightning dissipation rate is about a factor of two higher than the coronae dissipation rate (Chyba and Sagan, 1991). If we assume that this ratio was similar for the early terrestrial planets, we could conclude that nitric oxide production by electrical processes in the early terrestrial planets was dominated by lightning discharge. This substantial discrepancy of the efficiency of NO synthesis by the two electrical energy sources can be explained by the physical differences encountered in lightning and corona discharges. Coronal discharges produce cold plasmas of highly superthermal electrons but the ions, neutral molecules and molecular fragments in the background gas remain near the ambient temperature. Therefore this system is not in thermal equilibrium. On the contrary, lightning discharges as simulated by LIPs produce hot plasmas in which the kinetic and excitation temperatures of all species are very high and are all in thermochemical equilibrium (Chyba and Sagan, 1991). Consequently, the chemistry occurring in hot plasmas appears to differ substantially from that in cold plasmas.

In this frame, we propose a reaction scheme for NO production in lightning discharge and in corona discharge. In addition we suggest a chemical mechanism to account for the production of N_2O in corona discharge.

In the lightning discharge, nitrogen fixation is governed by high temperatures chemical reactions (Borucki and Chameides, 1984; Navarro-González *et al.*, 1998b). The initial plasma temperature is higher than 30,000 K. As the gas cools down, the ions and electrons recombine leading to free radicals and stable molecules. As these species further cool down, they lead to the final products. The chemical mechanism needed to explain the formation of the final products is exclusively determined by radicals and/or stable molecule reactions occurring at high temperature. In CO_2-N_2 mixtures, the thermal dissociation of carbon dioxide occurs leading to the formation of atomic oxygen and carbon monoxide according the reaction 1. The main fate of atomic oxygen is its recombination to molecular oxygen via a third body (reaction 2).



A small fraction of atomic oxygen reacts with molecular nitrogen leading to the formation of NO via a chain reaction (reactions 3 and 4). This reaction occurs only at temperatures above 1500°C.



In mixtures where N_2 dominates, the reduction in the NO production is attributed to the efficient nitrogen recombination (reaction 5) making reaction 3 a negligible channel:



The following reactions destroy NO:



In corona chemistry, it is recognized that the energy input leads to ionization and excitation and that most of species involved in the reactions are charged species and free radicals (Hill *et al.*, 1984; Bhetanabhotla *et al.*, 1985). Below we propose a chemical scheme that involves principally positive charged species.

In CO_2 dominated mixtures, CO_2 can be dissociated by the corona electrons by the following reaction:



Then O^+ can react with nitrogen to form NO^+ that lead to neutral NO via the reaction chain:



N_2O can be formed by reaction of NO^+ with nitrogen atoms via the reactions 12 and 13:



In addition to reactions 8 to 12, reactions 1, 2, and 4 to 7 can also take part in corona discharges. Reaction 3, however, does not participate in corona processes because, in order for the rate constant to be significantly fast, the temperature of the gas must be higher than 1500°C.

It is important to note that the above mechanism is only given as an illustration of the possible chemical processes that occur in both lightning and corona discharges and that it is important to develop a detail kinetic model to explain quantitatively the observed rates of nitrogen fixation. Nowadays there are still great uncertainties about the chemical mechanism of formation of NO and N_2O by corona discharges.

CONCLUSION

We have experimentally examined the nitrogen fixation rate by thunderstorm lightning and coronae in the primitive atmospheres of the Earth, Venus and Mars. We conclude that nitric oxide could have been significantly produced in the primordial atmospheric environments by electrical discharges. Nitrous oxide is a minor product formed exclusively by coronae processes. This is the first report on the production of N_2O in simulated experiments of the early telluric planets. Further studies are needed to determine its role in the atmosphere.

Currently, we are assessing the importance of nitrogen fixation by lightning on the global nitrogen cycle of the early telluric environments and its impact to the origin and evolution of life. Part of this work as it refers to the early Earth has been published elsewhere (Navarro-González *et al.*, 2001). These results suggest that the development of biological nitrogen fixation arose in response to changes in atmospheric composition that resulted in a reduction in the production of abiotically fixed nitrogen by lightning.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by grants from the National Autonomous University of Mexico (DGAPA-IN102796), the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT 32531-T), the French-Mexican scientific research program ECOS/CONACyT-SEP-ANNUIES (M97U01), and the NASA Astrobiology program.

REFERENCES

- Adema, E.H., Ybema, J.R., Heeres, P., and Wegh, H.C.P., The Heterogeneous Formation of N_2O in Air containing NO_2 , O_3 , and NH_3 , *J. Atmos. Chem.*, **11**, 255-269, 1990.
- Bhetanabhotla, M.N., Crowell, B.A., Coucouvinos, A., Hill, R.D., and Rinker, R.G., Simulation of Trace Species Production by Lightning and Corona Discharge in Moist Air, *Atmospheric Environment*, **19**, 1391-1397, 1985.
- Biazar, A.P., and McNider, R.T., Regional Estimate of Lightning Production of Nitrogen Oxides, *J. Geophys. Res.*, **100**, 22.861-22.874, 1995.
- Borucki, W.J., and Chameides, W.L., Lightning: Estimates of the Rates of Energy Dissipation and Nitrogen Fixation, *Rev. Geophys. Space Phys.*, **22**, 363-372, 1984.
- Borucki, W.J., McKenzie, R.L., McKay, C.P., Duong, N.D., and Boac, D.S., Spectra of Simulated Lightning on Venus, Jupiter and Titan, *Icarus*, **64**, 221-232, 1985.
- Borucki, W.J., and McKay, C.P., Optical Efficiencies of Lightning in Planetary Atmospheres, *Nature*, **329**, 509-510, 1987.

- Borucki, W.J., Giver, P., McKay, C. P., Scatteringgod, T., and Parris, J.E., Lightning Production of Hydrocarbons and HCN on Titan: Laboratory Measurements, *Icarus*, **76**, 125-134, 1988.
- Brandvold, D.K., Martinez, P., and Dogruel, D., Polarity Dependence of N₂O Formation from Corona Discharge, *Atmos. Environ.*, **23**, 1881-1883, 1989.
- Brandvold, D.K., Martinez, P., and Hipsh, R., Field Measurements of O₃ and N₂O produced from Corona Discharge, *Atmos. Environ.*, **30**, 97: 976, 1996.
- Chameides, W.L., Stedman, D.H., Dickerson, P.R., Rusch, D.W., Cicerone, R.J., NOx Production in Lightning, *J. Atmos. Sci.*, **34**, 143-149, 1977.
- Chameides, W.L., Effect of Variable Energy Input on Nitrogen Fixation in Instantaneous Linear Discharges, *Nature*, **277**, 123-135, 1979a.
- Chameides, W.L., The Implications of CO Production in Electrical Discharges, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 287-290, 1979b.
- Chameides, W.L., Walker, J.C.G., and Nagy, A.F., Possible Chemical Impact of Planetary Lightning in the Atmospheres of Venus and Mars, *Nature*, **280**, 820-822, 1979c.
- Chameides, W.L., Walker, J.C.G., Rates of Fixation by Lightning of Carbon and Nitrogen in Possible Primitive Atmospheres, *Origins of Life*, **11**, 291-302, 1981.
- Chameides, W.L., Davis, D.D., Bradshaw, J., Rodgers, M., Sandholm, S., and Bai D.B., An Estimate of the NOx Production Rate in Electrified Clouds based on NO Observations from the GTE/CITE 1 Fall 1983 Field Operation, *J. Geophys. Res.*, **92**, D2, 2153-2156, 1987.
- Chyba, C., and Sagan C., Electrical Energy Sources for Organic Synthesis on the Early Earth, *Origins of Life*, **21**, 3-17, 1991.
- Coppens, F., Berton, R., Bondiou-Clergenie, A., and Gallimberti, I., Theoretical Estimate of NOx Production in Lightning Corona, *J. Geophys. Res.*, **103**, 10.769-10.785, 1998.
- Donohoe, K.G., Shair, F.H., Wulf, O.R., Production of O₃, NO and N₂O in a Pulsed Discharge at 1 atm, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **16**, 208-215, 1977.
- Franzblau, E., and Popp, C.J., Nitrogen Oxides produced from Lightning, *J. Geophys. Res.*, **94**, 11,089-11,104, 1989.
- Fraser, M.E., Tucker, T.R., Piper, L.G., Rawlins, W.T., N₂O Production Mechanism from the Interaction of Discharge-excited Species, *J. Geophys. Res.*, **95**, 18611-18616, 1990.
- Griffing, G.W., Ozone and Oxides of Nitrogen Production during Thunderstorms, *J. Geophys. Res.*, **82**, 943-950, 1977.
- Hill, R.D., On the Production of Nitric Oxide by Lightning, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 945-947, 1979.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., and Wilson, H.D., Atmospheric Nitrogen Fixation by Lightning, *J. Atmos. Sci.*, **37**, 179-193, 1980.
- Hill, R.D., and Rinker, R.G., Production of Nitrate Ions and others Trace Species by Lightning, *J. Geophys. Res.*, **86**, 3203-3209, 1981.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., and Coucouvinos, A., Nitrous Oxide Production by Lightning, *J. Geophys. Res.*, **89**, 1411-1421, 1984.
- Hill, R.D., Rahmin, I., and Rinker, R.G., Experimental Study of the Production of NO, N₂O, and O₃ in a Simulated Atmospheric Corona, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1264-1269, 1988.
- Jebens, D.S., Lakkaraju, H.S., McKay, C.P., and Borucki, W.J., Time Resolved Simulation of Lightning by LIP, *Geophys. Res. Lett.*, **19**, 273-276, 1992.
- Kasting, J.F., and Walker, J.C.G., Limits on oxygen concentrations in the prebiological atmosphere and the rate of abiotic fixation of nitrogen, *J. Geophys. Res.*, **86**, 1147-1158, 1981.
- Levine, J.S., Hughes, R.E., Chameides, W.L., Howell, W.E., N₂O and CO Production by Electrical Discharges: Atmospheric Implications, *Geophys. Res. Lett.*, **6**, 557-559, 1979.
- Levine, J.S., Brooke, R.R., Shaw, E.F., and Chameides, W.L., Aircraft Measurements of N₂O Enhancement in Thunderstorms Lightning, EOS, *Trans. Amer. Geophys. Union*, **62**, 290, 1981.
- Levine, J.S., Gregory, G.L., Harvey, G.A., Howell, W.E., Borucki, W.J., Onvill, R.E., Production of Nitric Oxide by Lightning on Venus, *Geophys. Res. Lett.*, **9**, 893-896, 1982.
- Mancinelli, R.L., and McKay, C.P., The Evolution of Nitrogen Cycling, *Origins of Life*, **18**, 311-325, 1988.
- Martinez, P., and Brandvold, D.K., Laboratory and Field Measurements of NOx produced from Corona Discharge, *Atmos. Environ.*, **30**, 4177-4182, 1996.

- Navarro-González, R., Romero, A., and Honda, Y., Power Measurements of Spark Discharge Experiments, *Origins Life Evol. Biosphere*, **28**, 131-153, 1998a.
- Navarro-González, R., Molina, M.J., and Molina, L.T., Nitrogen Fixation by Volcanic Lightning in the Early Earth, *Geophys. Res. Lett.*, **25**, 3123-3126, 1998b.
- Navarro-González, R., McKay, C.P., and Nna Mvondo, D., Nitrogen Crisis in the Early Biosphere and the Development of Biological Nitrogen Fixation, submitted for publication, 2001.
- Noxon, J.F., Atmospheric Nitrogen Fixation by Lightning, *Geophys. Res. Lett.*, **3**, 463-465, 1976.
- Noxon, J.F., Tropospheric NO₂, *J. Geophys. Res.*, **83**, 3051-3057, 1978.
- Postgate, J., Nitrogen fixation, Edward Arnold, Kent, Great Britain, ed. 2, pp. 73, 1987.
- Ridley, B.A., Carroll, M.A., Gregory, G.L., Measurements of Nitric Oxide in the Boundary Layer and Free Troposphere over the Pacific Ocean, *J. Geophys. Res.*, **92**, 2025-2047, 1987.
- Scattergood, T.W., McKay, C.P., Borucki, W.J., Giver, L.P., Van Ghysseghem, H., Parris, J.E., and Miller, S.L., Production of Organic Compounds in Plasmas: A Comparison among Electric Sparks, Laser-Induced Plasmas, and UV Light, *Icarus*, **81**, 413-428, 1989.
- Stark, M.S., Harrison, J.T.H., and Anastasi, C., Formation of Nitrogen Oxides by Electrical Discharges and Implications for Atmospheric Lightning, *J. Geophys. Res.*, **101**, 6963-6969, 1996.
- Von Liebig, J., Une Note sur la Nitrification, *Ann. Chem. Phys.*, **35**, 329-333, 1827.
- Wang, Y., DeSilva, A.W., Goldenbaum, G.C., and Dickerson, R.R., Nitric Oxide Production by Simulated Lightning: Dependence on Current, Energy, and Pressure, *J. Geophys. Res.*, **103**, 19149-19159, 1998.
- Yung, Y.L., and Mc Elroy, M.B., Fixation of Nitrogen in the Prebiotic Atmosphere, *Science*, **203**, 1979.
- Zipf, E.C., and Dubin, M., Laboratory Studies on the formation of NO_x Compounds and Ozone by Lightning, *EOS, Trans. Amer. Geophys. Union*, **57**, 965, 1976.

SIMULATED CORONA DISCHARGE IN EARLY EARTH

NITROGEN FIXATION BY SIMULATED CORONA DISCHARGE IN THE EARLY PRECAMBRIAN EARTH

D. NNA-MVONDO^{1,2}, R. NAVARRO-GONZALEZ¹, F. RAULIN², AND P. COLL²

¹ Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-543, México Distrito Federal 04510, Mexico,

² Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, UMR CNRS 7583, Universités Paris 12 et 7, 61. av. Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

Correspondence: Laboratorio de Química de Plasmas y Estudios Planetarios, Instituto de Ciencias Nucleares, Universidad Autónoma de México, Circuito Exterior, Ciudad Universitaria, Apartado Postal 70-543, México Distrito Federal 04510, Mexico, Tel.: (00-52) 56 22 46 74, fax: (00-52) 56 16 22 33, e-mail: nnamvond@nuclecu.unam.mx

Abstract. In this paper we report the first experimental study of nitrogen fixation by corona discharge in the anoxygenic primitive Earth. The energy yields of nitric oxide (NO) and nitrous oxide (N₂O) were estimated over a wide range of CO₂-N₂ mixtures simulating the evolution of the Earth's atmosphere during the Hadean and Archean eras (from 4.5 ba to 2.5 ba). NO, the principal form of fixed nitrogen in lightning and coronal discharge in early Earth, appeared to be produced ten times less efficiently in the latter electrical discharge with a maximum annual

production rate of the order of 10^{10} g yr⁻¹. For N₂O the maximum production rate was estimated to be $\approx 10^9$ g yr⁻¹. These low rates indicate that corona discharges as point discharges did not play a significant role in the overall pool of reactive nitrogen needed for the emergence of life.

Key Words

Corona discharge, energy yield, experimental simulation, nitric oxide, nitrogen fixation, nitrous oxide, primitive Earth.

1. Introduction

According to our present knowledge of terrestrial environment, the early Earth was composed of an CO₂-rich atmosphere during the first 2.5 billion years with approximately a 10 bar CO₂ partial pressure some time before 3.8 Gyr ago (Walker, 1985; Kasting, 1990). The Earth's primitive atmosphere did not differ in composition from the atmospheres of our neighbouring planets, Venus and Mars and the anoxygenic atmosphere was not a reducing one as it was debated in the first models trying to explain the early history of the Earth and its atmospheric evolution (Ferris and Chen, 1975). The assumption of a primitive reduced atmosphere was derived from the predominance of hydrogen in the solar system and in the nebula from which the Earth and its atmosphere were built. But this primordial reducing atmosphere, as a remnant of the solar nebula, if it existed, was probably completely dissipated before the accumulation of the secondary atmosphere. The concept of a CO₂ atmosphere during the Hadean and Archean Ages has been corroborated by some geological and paleontological evidences. The high surface temperature registered in the past of the

Earth by rock evidence would have been explained by a greenhouse effect due to large concentrations of atmospheric CO₂ (Owen et al., 1979; Kuhn and Kasting, 1983; Walker, 1985). The amount of carbon in the early atmospherical reservoir would have declined rapidly over time during the Archean as a result of the growth of continents and the growth of the global sedimentary rock reservoir. Further decrease with time may have resulted from the transfer of an increasing fraction of Earth's carbon to a cooling mantle. By the end of the Archean, carbon dioxide partial pressures are not likely to have exceeded 100 millibars (Walker, 1985).

The secondary product of early terrestrial atmosphere would have been nitrogen. The nitrogen present predominantly today in our oxygenic atmosphere was also supposed to be dinitrogen in the prebiological atmosphere (Bar-Nun and Shaviv, 1975; Walker, 1976), being more stable than ammonia which would have been rapidly photolyse to N₂ and H₂ (Ferris and Nicodem, 1972).

A CO₂-N₂ terrestrial environment seems to be unfavourable for efficient prebiotic atmospheric syntheses and chemical evolution toward the emergence of life because of the absence of hydrogen that confers reducing conditions in which later life could have been created by the synthesis of simple biochemical molecules and complex organic molecules of biological importance (like Miller type experiments). However, such neutral atmosphere could participate in the evolution of early life bringing a source of abiotic reactive nitrogen species for the microbial organisms before the onset of biological nitrogen fixation (Navarro-González *et al.*, 2001).

This reactive nitrogen could have been delivered to the early Earth by exogenous delivery or fixed by endogenous production. Exogenous sources including interplanetary dust particles and comets impacts would have had a modest role with rates of nitrogen fixation of $\approx 10^{10}$ and $\approx 10^6 - 10^7$ g yr⁻¹ respectively (Chyba and Sagan, 1992), while it is predicted that the endogenous sources largely

supplied the primitive Earth with nitrogenated compounds. With $\approx 10^{12} - 10^{13}$ g yr⁻¹ of fixed NO (Navarro-González *et al.*, 1998), volcanic lightning could have been the most important source of reactive nitrogen followed closely by post-impact plumes with $\approx 10^{12}$ g N yr⁻¹ (Kasting, 1990) and by thunderstorm lightning with $\approx 10^{11}$ g N yr⁻¹ (Navarro-González *et al.*, 2001).

While the relevance of lightning as a source of fixed nitrogen has been largely confirmed, the contribution of the corona discharge still remain unelucidated. The study of electrical discharges is often restricted to the field of the effect of lightning discharges although electrical discharges appear also in the form of corona discharges from pointed objects. During the return-stroke propagation occurring as a phase of thunderstorm lighting, charge is transferred from cloud to ground as a result of a continuing current flow between cloud and the earth (Uman, 1984). Coronal discharges from pointed objects is the dominant mechanism. Point discharge occurs when the tip of any sharp object acts to concentrate a local electric field, causing breakdown and an electron avalanche for sufficiently high field values (Chyba and Sagan, 1991). The effect of corona discharges as pointed discharges has been studied in present Earth by laboratory experiments In present Earth, the effect of corona discharges has been studied by laboratory experiments (Brandvold *et al.*, 1989; Martinez and Brandvold, 1996) and observed by field measurements (Brandvold *et al.*, 1996; Martinez and Brandvold, 1996). In view of the low energetic yield compare to lightning discharges, the contribution of point discharges seems minor in our present atmosphere.

However the implication of point discharges in a CO₂-N₂ early terrestrial troposphere has not been justified by any experimental study. In this work we provide an experimental simulation of the production of nitrogen oxides by point discharge on the ground in the primitive Earth's atmosphere during the Hadean and the Archean eras.

2. Experimental

The simulated primitive atmospheres composed of CO₂ (99.99% purity) and N₂ (99.999% purity) were prepared at various mixing ratios using a Linde mass flow measuring and control gas blending console (FM4660) equipped with fast response mass flow control modules of 20 cm³ min⁻¹ capacity. The reactor was evacuated to 10⁻⁷ bar and flushed twice with the gas mixture before filled up at 1 bar total pressure. The CO₂-N₂ gas samples were then submitted to the point discharge.

The negative corona discharge was induced in a coaxial Pyrex 0.48 liter reactor composed of a central tungsten rod acting as an internal electrode surrounded internally by a grounded stainless steel cylinder acting as a ground electrode. A high vacuum stopcock in the upper part of the glass vessel permitted the connection to the manifold or to the gas chromatograph. The internal electrode was connected to a regulated high voltage DC power (Glassman High Voltage, Inc., series EH) that allows both positive and negative DC operation and which permits us to simulate the electrical field potential of the ground (see figure 1). The high power supply delivers a maximum current of 3 mA and a maximum voltage of 30 kV. The electric energy introduced into corona discharge experiments was estimated measuring the output instrument power (P), or the power dissipated by the electric discharge. It was calculated by reading on two digital gauges the output voltage (V) and current (I) delivered from the apparatus to the corona discharge according to $P = V \times I$. For safety and to minimize electric power losses occurring on the electric circuits and electrode tips, high voltage cable with special electrically insulated connectors was used (Navarro *et al.*, 1998).

The samples were irradiated in a closed-system at 298K from 8 min to 2 hours. After irradiation, the gas mixtures were immediately analyzed using a Hewlett Packard (HP) gas chromatograph (model 5890 series II) interfaced in parallel with a HP FTIR-detector (model 5965B) and a HP quadrupole mass spectrometer (model 5989B) equipped with electron impact and chemical ionization modes. The gases were injected into the gas chromatograph by an automatic six-port gas-sampling loop of 2 ml. For the separation of the products, the chromatographic column used was a capillary PoraPLOT Q fused-silica (25 m × 0.32 mm I.D.). The temperatures at the GC-MS and GC-FTIR interfaces and in the FTIR flow cell were 260°C. The column program temperature was isothermal at 30°C for 4 min, and then a rate of 13°C min⁻¹ up to 240°C, and finally isothermal for 6 min. The carrier gas used was helium with a flow of 2 ml min⁻¹.

3. Results and discussion

NO and N₂O were detected as the main products of the reactions occurring during the irradiation by cold plasma discharge. The energy yields of both components were derived from experimental data by plotting their production rates in numbers of molecule versus the electric energy (in joules) deposited into the experiments. The product distributions were determined as a function of the reaction mixture compositions. The quantitative study of the experimental energy yields of NO and N₂O as a function of the mixing ratio of carbon dioxide is given in figure 2.

The dependance of the production of NO (*PNO*) and N₂O (*PN₂O*) with CO₂ mixing ratio is drastically influenced by the way the chemical reaction occurs in the

discharge. For $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1$ P_{NO} and $P_{\text{N}_2\text{O}}$ increase when N_2 abundance rises in the mixture. The maximum NO and N_2O energy yields are reached when $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1$ with values of $S \approx 3.3 \times 10^{14}$ molecule J^{-1} for NO and $S \approx 2.1 \times 10^{13}$ molecule J^{-1} for N_2O . For $\text{CO}_2/\text{N}_2 < 1$ or at low CO_2 mixing ratio, P_{NO} and $P_{\text{N}_2\text{O}}$ decrease. A possible chemical mechanism which can occur in the simulated primitive atmosphere as a result of corona discharges and may explain the variation of NO and N_2O productions with CO_2 mixing ratio can be described by the following reactions.

For $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1$, CO_2 can be dissociated by the corona electrons:



O^+ can react with nitrogen to form NO^+ leading to neutral NO via the reaction chain:



By reaction of NO^+ with nitrogen atoms N_2O can be formed as below:



For CO_2/N_2 1, NO and N_2O productions drop due to the efficient nitrogen recombination:



Also the decrease of PNO and PN_2O can be explained by the destruction of NO:



In this chemical pathway we proposed reactions involving principally positive charged species and radicals in the view that corona discharges may lead mostly to ionization and excitation of molecules (Hill *et al.*, 1984; Bhetanabhotla *et al.*, 1985). But reactions with free radicals and stable molecules can also take part in cold plasma discharge to form NO (reactions 9, 10, 11):



Recently, an extensive study of nitrogen fixation by lightning in the past has been realised by experimental simulation of the Hadean and Archean Earth's atmosphere (Navarro *et al.*, 2001). They estimated the maximum production rate of nitric oxide, the predominant fixed nitrogen form during lightning thunderstorm in the

primitive terrestrial troposphere, to be $\approx 3 \times 10^{11}$ molecule J^{-1} . Assuming that the global coronal discharge energy available on early Earth estimated by Chyba and Sagan (1991) was 5×10^{17} J yr^{-1} , our results imply that the maximum annual production rate of NO was $\approx 8 \times 10^9$ g yr^{-1} . Such estimated NO production in point discharge appears ten times smaller than in hot plasmas processes. By this result, we support the viewpoint that corona discharge would have behaved less efficient in NO production than lightning discharge in early terrestrial atmosphere like it is demonstrated in experimental and theoretical studies of contemporary Earth. Indeed, NO yield in thunderstorm lightning on present Earth has been estimated to rise $\approx 10^{17}$ molecule J^{-1} (Borucki and Chameides, 1984; Wang *et al.*, 1998) when corona discharge will generate only $\approx 10^{16}$ molecule J^{-1} NO (Hill *et al.*, 1988; Coppens *et al.*, 1998), which represents a difference in both electric discharge of one order of magnitude. In primeval Earth, this difference would have been in the same order of magnitude. Consequently, the contribution of corona discharge in abiotic nitrogen fixation would have been almost insignificant in the past like it is in the present. Regarding nitrous oxide, $\approx 7 \times 10^8$ g yr^{-1} would have been produced annually on early precambrian Earth. N_2O is predicted to form preferably in cold plasma discharge than by hot plasma processes (Hill *et al.*, 1980). Our results indicate undoubtedly that point discharges on the ground might have provided a source of N_2O in the primordial atmosphere. This has been corroborated by laboratory simulation of negative point discharges in present Earth with an estimated energy yield of $\approx 8 \times 10^{13}$ molecules J^{-1} (Brandvold *et al.*, 1989) and also by field measurements (Brandvold *et al.*, 1996). In a first point of view, the production of nitrous oxide by point discharge might have an significant interest placing us in an environmental impact vision. Indeed, N_2O is a strongly infrared radiation absorber.

Nevertheless, in an anoxic primitive atmosphere devoid of an upper ozone layer, N_2O that can survive the upward journey to the stratosphere through large scale motions (because of its long atmospheric lifetime of ≈ 150 years) would have been destroyed, almost exclusively by photolysis to decompose mostly into N_2 and atomic oxygen (by UV photons < 337 nm) or into NO and atomic nitrogen (by UV photons < 250 nm) (Badr and Probert, 1993). Therefore, we can definitively exclude a possible contribution of nitrous oxide in an environmental global change on early Earth and because of its photochemical destruction in the upper layer of the atmosphere it probably could not be implied in an abiogenic nitrogen fixation needed for the supply of terrestrial ecosystems.

4. Conclusion

We have reported on the first experimental measurements of the production of NO and N_2O by corona discharge in simulated primitive anoxygenic atmospheres of the Earth from 4.5 to 2.5 billion years ago. On early Earth, NO production seems to have been approximately one order of magnitude more efficient for hot plasmas discharge than cold plasmas and this discrepancy is also pronounced on contemporary terrestrial atmosphere. This carry an evident implication for the relative importance of lightning versus coronal discharge.

Producing only $\approx 8 \times 10^9$ g NO yr^{-1} and $\approx 7 \times 10^8$ g N_2O yr^{-1} , corona discharges as pointed discharges could definitively not contribute significantly to the abiotic nitrogen fixation in the precambrian Earth.

Acknowledgements

This paper describes research supported by the National Autonomous University of Mexico (DGAPA-IN102796), the National Council of Science and Technology of Mexico (CONACyT 32531-T), the French-Mexican scientific research program ECOS/CONACyT-SEP-ANNUIES (M97U01).

References

- Badr, O., and Probert, S.D.: 1993, Environmental Impacts of Atmospheric Nitrous Oxide, *Applied Energy* **44**, 197-231.
- Bar-Nun, A., and Shaviv, A.: 1975, Dynamics of the Chemical Evolution of Earth's Primitive Atmosphere, *Icarus* **24**, 197-210.
- Bhetanabhotla, M.N., Crowell, B.A., Coucouvinos, A., Hill, R.D., and Rinker, R.G.: 1985, Simulation of Trace Species Production by Lightning and Corona Discharge in Moist Air, *Atmos. Environ.* **19**, 1391-1397.
- Borucki, W.J., and Chameides, W.L.: 1984, Lightning: Estimates of the Rates of Energy Dissipation and Nitrogen Fixation, *Rev. Geophys. Space Phys.* **22**, 363-372.
- Brandvold, D.K., Martinez, P., and Dogruel, D.: 1989, Polarity Dependence of N₂O Formation from Corona Discharge, *Atmos. Environ.* **23**, 1881-1883.
- Brandvold, D.K., Martinez, P., and Hipsh, R.: 1996, Field Measurements of O₃ and N₂O produced from Corona Discharge, *Atmos. Environ.* **30**, 973-976.
- Chyba, C., and Sagan C.: 1991, Electrical Energy Sources for Organic Synthesis on the Early Earth, *Origins of Life* **21**, 3-17.

- Chyba, C., and Sagan C.: 1992, Endogenous Production, Exogenous Delivery and Impact-shock Synthesis of Organic Molecules: An Inventory for the Origins of Life, *Nature* **305**, 125-132.
- Coppens, F., Berton, R., Bondiou-Clergenie, A., and Gallimberti, I.: 1998, Theoretical Estimate of NO_x Production in Lightning Corona, *J. Geophys. Res.* **103**, 10.769-10.785.
- Ferris, J.J., and Nicodem, D.E.: 1972, Ammonia Photolysis and the role of Ammonia in Chemical Evolution, *Nature* **238**, 268-269.
- Ferris, J.P., and Chen, C.T.: 1975, Chemical Evolution. XXVI. Photochemistry of Methane, Nitrogen, and Water Mixture as a Model for the Atmosphere of the Primitive Earth, *Journal of the American Chemical Society* **97**:11, 2962-2967.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., and Wilson, H.D.: 1980, Atmospheric Nitrogen Fixation by Lightning, *J. Atmos. Sci.* **37**, 179-193.
- Hill, R.D., Rinker, R.G., and Coucouvinos, A.: 1984, Nitrous Oxide Production by Lightning, *J. Geophys. Res.* **89**, 1411-1421.
- Hill, R.D., Rahmin, I., and Rinker, R.G.: 1988, Experimental Study of the Production of NO, N₂O, and O₃ in a Simulated Atmospheric Corona, *Ind. Eng. Chem. Res.* **27**, 1264-1269.
- Kasting, J.F.: 1990, Bolide Impacts and the Oxidation State of Carbon in the Earth's Early Atmosphere, *Origins of Life Evol. Biosp.* **20**, 199-231.
- Kuhn, W.R., and Kasting, J.F.: 1983, Effects of Increased CO₂ Concentrations on Surface Temperature of the Early Earth, *Nature* **301**, 53-55.
- Martinez, P., and Brandvold, D.K.: 1996, Laboratory and Field Measurements of NO_x produced from Corona Discharge, *Atmos. Environ.* **30**, 4177-4182.
- Navarro-González, R., Romero, A., and Honda, Y.: 1998, Power Measurements of Spark Discharge Experiments, *Origins Life Evol. Biosphere*, **28**, 131-153.

- Navarro-González, R., Molina, M.J., and Molina, L.T.: 1998, Nitrogen Fixation by Volcanic Lightning in the Early Earth, *Geophys. Res. Lett.* **25**, 3123-3126.
- Navarro-González, R., McKay, C.P., Nna Mvondo, D.: 2001, A Possible Nitrogen Crisis for Archaean Life due to Reduced Nitrogen Fixation by Lightning, *Nature* **412**, 61-64.
- Owen, T., Cess, R.D., and Ramanathan, V.: 1979, Enhanced CO₂ Greenhouse to Compensate for Reduced Solar Lumisosity on Early Earth, *Nature* **277**, 640-642.
- Uman, M.A.: 1984, *Lightning*, Dover, Mineola, p. 298.
- Walker, J.C.G.: 1976, Implications for Atmospheric Evolution of the Inhomogeneous Accretion Model of the Origin of the Earth, John Wiley & Sons (Eds), *The Early History of the Earth*, Windley, B.F., pp 537-547.
- Walker, J.C.G.: 1985, Cabon Dioxide on the Early Earth, *Origins of Life* **16**, 117-127.
- Wang, Y., DeSilva, A.W., Goldenbaum, G.C., and Dickerson, R.R.: 1998, Nitric Oxide Production by Simulated Lightning: Dependence on Current, Energy, and Pressure, *J. Geophys. Res.* **103**, 19149-19159.

Figure 1

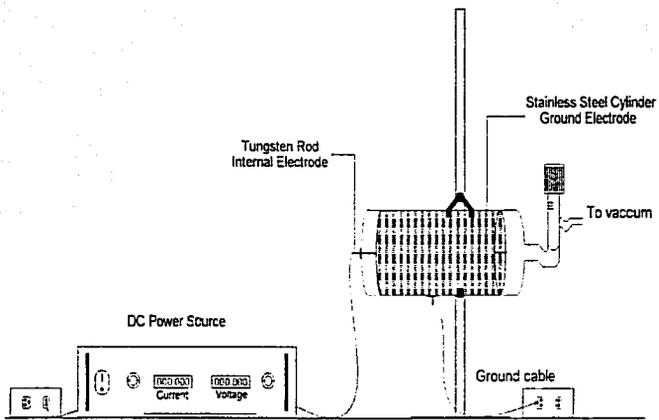


Figure 2

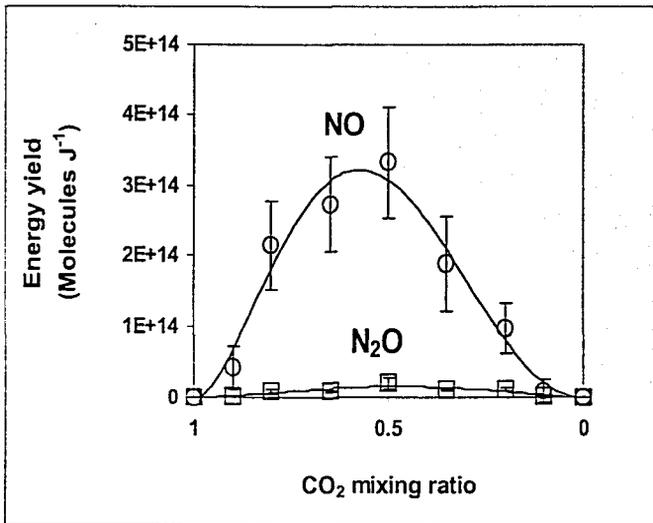


Fig. 1- Experimental device used for simulating the corona discharges in $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ primitive atmospheres.

Fig.2- Dependence of nitrogen oxides energy yield as a function of the CO_2 mixing ratio in corona discharge irradiation of $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ primitive atmospheres at 1 bar total pressure and 298K. Nitric oxide, and Nitrous oxide.